УДК 669.713

Температура ликвидуса и плотность расплавов системы NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃

Кирилл Б. Бакин^{а*}, Петр В. Поляков^a, Юрий Г. Михалев^a, Ольга Н. Симакова^a, Дмитрий А. Симаков^б

^а Сибирский федеральный университет, 660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79 ⁶ ИТЦ филиал ООО «РУС-Инжиниринг» в г. Красноярске, 660111 Россия, Красноярск, ул. Пограничников, 37¹

Received 1.02.2008, received in revised form 12.05.2008, accepted 30.05.2008

Определялись температуры ликвидуса и солидуса, концентрации насыщения глиноземом расплавов системы $NaF-AlF_3-Al_2O_3$ с концентрацией CaF_2 5 % мас. при изменении молярного криолитового отношения (KO) от 1,2 до 2,0. Второй задачей было исследование плотности расплавов данной системы при изменении KO в диапазоне 1,2-1,7.

Температуры ликвидуса и солидуса солевых расплавов измерялись методом дифференциального термического анализа (ДТА). Для исследования плотности был применен метод гидростатического взвешивания.

На основании экспериментальных данных получены эмпирические уравнения, связывающие температуру ликвидуса солевых расплавов системы $Na_3AlF_6-AlF_3-5$ % мас. $CaF_2-Al_2O_3$ (в заэвтектической области) с концентрацией фторида алюминия и глинозема. Влияние криолитового отношения, температуры и содержания глинозема на плотность исследуемых солевых расплавов описывается регрессионным уравнением

 $\rho = 2,802 + 0,2427 \cdot KO - 125, 1 \cdot 10^{-4} \cdot w(Al_2O_3) - 115 \cdot 10^{-5} \cdot T,$

где ρ – плотность, г/см³, КО – молярное криолитовое отношение, T – температура, °C, w – концентрация, % мас.

Ключевые слова: температура ликвидуса, температура солидуса, плотность, молярное криолитовое отношение, дифференциальный термический анализ (ДТА), метод гидростатического взвешивания (метод Архимеда), расплав.

Введение

При создании электролизеров с инертными электродами с целью снижения коррозии последних предполагается использование электролитов, отличных от промышленных. К таким электролитам можно отнести низкоплавкие электролиты на основе натриевого криолита, содержащие 10-40 % мас. AlF₃. Электролиты этих составов позволяют вести электролиз при температурах 700-900 °C.

^{*} Corresponding author E-mail address: killir@inbox.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Интерес к низкотемпературным электролитам обусловлен тем, что, во-первых, скорость окисления металлов (основных компонентов инертных анодов) в условиях электролиза зависит от температуры и ее снижение на 100-200 °С позволяет использовать ряд сплавов, отвергнутых ранее. Во-вторых, скорость диффузии растворенных в электролите компонентов анода (т.е. металлов) прямо пропорциональна их коэффициентам диффузии и концентрациям насыщения. Оба этих параметра уменьшаются со снижением температуры. Но значительное снижение температуры невозможно без изменения состава электролита. Это приводит к существенному изменению его свойств.

Литературные данные по свойствам расплавов системы NaF – AlF₃–Al₂O₃–CaF₂для составов с температурами плавления ниже 900 °C очень скудны и часто противоречат друг другу. Так, в работах [1-5] описывается влияние состава на температуру ликвидуса и плотность расплавов системы NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃, но эти исследования проводились только для расплавов, представляющих промышленный интерес (содержание Al₂O₃ ограничивалось 5 % мас., а содержание AlF₃ – 22 % мас.). Таким образом, область системы NaF-AlF₃–Al₂O₃–CaF₂, предпочтительная для электролиза с инертным анодом, не исследовалась.

Целью работы являлось определение температуры ликвидуса и солидуса, концентрации насыщения глиноземом и плотности расплавов системы $NaF-AlF_3-Al_2O_3$ с концентрацией CaF_2 5 % мас. при изменении молярного криолитового отношения (KO) от 1,2 до 2,0.

Методика измерения температуры ликвидуса

Температура ликвидуса определялась методом дифференциального термического анализа (ДТА) [6].

Экспериментальная установка (рис. 1) состояла из ячейки, помещенной внутрь вертикальной шахтной печи (1), и многоканального термометра ТМ 5103 (2), подключенного к компьютеру (3). Для измерения температуры использовались хромель-алюмелевые термопары, которые



Рис. 1. Схема установки для определения температуры ликвидуса: 1 – вертикальная шахтная печь; 2 – термометр многоканальный «ТМ 5103»; 3 – компьютер; 4 – штатив с держателями; 5 – температурный контроллер «ОВЕН»

закреплялись в вертикальном положении при помощи штатива (4). Термопары подключались к многоканальному термометру «TM 5103», данные от которого передавались на компьютер, где записывались и обрабатывались. Во время экспериментов температура на нагревателях печи регулировалась контроллером «OBEH» (5).

На рис. 2 представлена схема ячейки для определения температуры ликвидуса. Измельченный образец предварительно наплавленной смеси солей массой 90 г (3) помещался в платиновый тигель диаметром 45 мм (2) и устанавливалась обычная хромель-алюмелевая термопара (5). Спаи дифференциальной термопары (8) устанавливались на одну глубину в исследуемый образец и в предварительно прокаленный при 1250 °C глинозем (эталонный образец, 7), который находился в корундовом стакане (6). Для уменьшения изменения состава исходных образцов вследствие их испарения применялась шамотная крышка с отверстием для ввода термопар.

Кривые ДТА (температура – время) снимались на нагрев и охлаждение. При этом скорость нагрева и охлаждения поддерживалась в диапазоне 5-10 град/мин (в зависимости от температурного интервала). Частота записи показаний термопар в память компьютера составляла 30 измерений в минуту. Исходя из полученных данных, строились кривые нагрева и охлаждения, при помощи которых определялись температуры ликвидуса и солидуса.



Рис. 2. Ячейка для определения температуры ликвидуса: 1 – подставка из шамотного кирпича; 2 – платиновый тигель; 3 – исследуемый образец; 4 – крышка из шамотного кирпича; 5 – обычная термопара; 6 – корундовый тигель; 7 – прокаленный глинозем; 8 – дифференциальная термопара

Для оценки достоверности получаемых данных была проведена калибровка установки по кривым нагрева и охлаждения реперных веществ с известными температурами ликвидуса. В качестве реперных веществ были выбраны хлорид натрия и эвтектическая смесь фторидов кальция и натрия (47,2 % мас. CaF₂ – 52,8 % мас. NaF).

Отклонение экспериментальных значений от справочных данных составляло $\pm 2 - 2,5$ °C (табл. 1). Соответственно, возможную погрешность измерения температуры ликвидуса можно оценить как $\pm 2,5$ °C.

Как видно из табл.1, при снятии кривых ДТА на нагрев значения температуры ликвидуса были завышены, что можно объяснить высокой скоростью нагрева образца (10 град/мин). Поэтому температуру ликвидуса определяли при снятии кривых ДТА на охлаждение.

Ta	олица	1.	Гемпературы	ликвидуса	реперных	веществ
----	-------	----	-------------	-----------	----------	---------

Вашаатра	Т ли	T THER (ATRAR) °C	
вещество	нагрев	охлаждение	т ликв. (справ.), С
NaCl	802,6	800,9	800,8 [6]
NaF+CaF ₂	807,9	807,5	810,0 [7]

Пример термограммы для исследуемых расплавов с некоторыми пояснениями представлен на рис. 3.

Истинной температурой процесса можно считать только ту, которая соответствует фазовому переходу, протекающему у самого спая термопары. Следовательно, плавное закругление дифференциальной кривой, отражающее начало фазового перехода в веществе около стенок сосуда, не будет соответствовать температуре самого фазового перехода [8]. Истинная температура ликвидуса определяется по началу прямолинейного отклонения дифференциальной записи;



Рис. 3. Термограмма для расплава с КО=1,8, содержание Al₂O₃ = 8,3 % мас.

проекции этих точек (a,b) на температурную кривую (a',b') соответствуют началу наклонного или горизонтального отрезка на этой кривой.

Результаты анализа кривых ДТА для солевых расплавов системы Na₃AlF₆-AlF₃-5 % мас. CaF₂-Al₂O₃ при изменении КО от 1,2 до 2,0 с шагом 0,1 представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 и рис. 4 видно, что снижение КО с 2,0 до 1,2 позволяет снизить температуру ликвидуса с 935,5 (11,3 % мас. Al₂O₃) до 692,8 °C (3,1 % мас. Al₂O₃).

В табл. З представлены уравнения для расчета температуры ликвидуса в зависимости от концентрации глинозема и величины достоверности аппроксимации для каждого исследуемого электролита. Как видно из табл. З, величины R² (величина достоверности аппроксимации) близки к 1.

С использованием эмпирических зависимостей установлено влияние добавки AlF₃ на температуру ликвидуса при определенном значении концентрации глинозема. Температура ликви-

N₂	КО	Содержание Al ₂ O ₃ ,	Температура	Температура
п/п		% мас.	ликвидуса, °С	солидуса, °С*
1	2	8,6	914,5	702,0 (p)
2	2	9,3	923,6	690,0 (p)
3	2	10,6	924,5	694,2 (p)
4	2	11,3	935,5	689,8 (p)
5	1,9	7,3	903,4	686,6 (p)
6	1,9	8,6	911,0	694,8 (p)
7	1,9	9,3	912,9	687,0 (p)
8	1,9	10,3	913,4	694,8 (p)
9	1,8	6,3	893,3	684,5 (p)
10	1,8	7,3	896,6	686,3 (p)
11	1,8	8,3	899,3	690,6 (p)
12	1,8	9,3	903,2	696,8 (p)
13	1,7	6,2	880,3	691,8 (p)
14	1,7	7,2	890,0	692,5 (p)
15	1,7	8,2	894,0	688,0 (p)
16	1,7	9,2	895,0	688,3 (p)
17	1,6	5,2	850,8	692,5 (p)
18	1,6	6,2	856,2	693,0 (p)
19	1,6	7,2	857,9	694,7 (p)
20	1,6	8,2	862,3	693,4 (p)
21	1,5	5,2	777,6	697,6 (p)
22	1,5	6,2	780,5	694,0 (p)
23	1,5	7,2	790,7	698,1 (p)
24	1,5	8,2	811,9	690,0 (p)
25	1,4	5,2	764,3	696,0 (p)
26	1,4	6,2	769,8	689,6 (p)
27	1,4	7,2	786,9	688,8 (p)
28	1,3	4,1	709,5	696,3 (e)
29	1,3	5,1	721,5	692,3 (e)
30	1,3	6,1	722,5	694,4 (e)
31	1,3	7,2	727,0	692,6 (e)
32	1,2	3,1	692,8	692,2 (e)
33	1,2	4,1	707,3	707,3 (e)
34	1,2	5,1	708,6	708,6 (e)

Таблица 2. Температуры ликвидуса и солидуса расплавов системы Na₄AlF₆-AlF₃-5 % мас. CaF₂-Al₂O₃

*(e) - эвтектическая температура ликвидуса;

(р) – перетектическая температура ликвидуса.



Рис. 4. Температура ликвидуса электролитов системы $Na_3AlF_6-AlF_3-5$ % мас. $CaF_2-Al_2O_3$ при различных КО (цифры у линий)

КО	Уравнение аппроксимирующей прямой для	Величина достоверности
Ro	температуры ликвидуса*	аппроксимации, R ²
2	$T = 6,543 \cdot w(Al_2O_3) + 859,4$	$R^2 = 0,841$
1,9	$T = 3,416 \cdot w(Al_2O_3) + 879,9$	$R^2 = 0,865$
1,8	$T = 3,227 \cdot w(Al_2O_3) + 873,1$	$R^2 = 0,995$
1,7	$T = 4,800 \cdot w(Al_2O_3) + 852,7$	$R^2 = 0,859$
1,6	$T = 3,604 \cdot w(Al_2O_3) + 832,6$	$R^2 = 0,966$
1,5	$T = 11,286 \cdot w(Al_2O_3) + 714,7$	$R^2 = 0,885$
1,4	$T = 11,234 \cdot w(Al_2O_3) + 704,4$	$R^2 = 0.918$
1,3	$T = 5,321 \cdot w(Al_2O_3) + 690,1$	$R^2 = 0,854$
1,2	$T = 7,872 \cdot w(Al_2O_3) + 670,57$	$R^2 = 0.814$

Таблица 3. Эмпирические уравнения T=f (Al₂O₃)

*T – температура, °C, w – концентрация, % мас.

Таблица 4. Расчетные температуры ликвидуса расплавов системы $Na_3AlF_6-AlF_3-5$ % мас. $CaF_2-Al_2O_3$

Nº ⊓/⊓	КО	Содержание AlF ₃ %	Содержание	Температура	
11/11		Macc.	$A1_2O_3$, 70 Matt	ликвидуса, С	
1	2	14,3	9	918,3	
2	1,9	16,2	9	910,6	
3	1,8	18,1	9	902,1	
4	1,7	20,1	9	895,9	

дуса для солевых расплавов электролитов с КО от 2 до 1,7 (от 14,3 до 20,1 % мас. добавки AlF₃) рассчитывалась при содержании Al₂O₃, равном 9 % мас. (табл. 4).

Из рис. 5 и табл. 4 видно, что $\partial T/\partial [AlF_3]$ =-3,9, то есть при добавлении 1 % мас. AlF₃ температура ликвидуса снижается на 3,9 °C для системы Na₃AlF₆-AlF₃-5 % мас. CaF₂-Al₂O₃ в диа-пазоне KO от 2 до 1,7.



Рис. 5. Влияние добавки $\rm AlF_3$ на температуру ликвидуса солевых расплавов $\rm Na_3AlF_6-AlF_3-5~\%$ мас. $\rm CaF_2-Al_2O_3$

Методика измерения плотности

Для исследования плотности солевых расплавов системы $Na_3AlF_6-AlF_3-5$ % мас. $CaF_2-Al_2O_3$ был применен метод гидростатического взвешивания.

Установка (рис. 6) состояла из аналитических весов (1) на подставке (2), исключающей вибрацию. Под весами располагалась электрическая печь (3). К весам подвешивался платиновый поплавок(4) диаметром 2 см на платиновой проволоке (5). Для измерения температуры применялась хромель-алюмелевая термопара (6), помещенная в алундовый чехол, который устанавливался в вертикальном положении при помощи штатива (7). В качестве измерительного прибора использовался многоканальный термометр «ТМ 5103» (8), подключенный к компьютеру (9).

Перед экспериментом поплавок вместе с проволокой тщательно очищался кипячением в воде, высушивался и подвешивался к аналитическим весам GR-200, подключенным к компьютеру. Навеска исследуемого образца массой 200 г помещалась в тигель из стеклоуглерода (10). Масса навески соли определялась таким образом, чтобы уровень расплава не достигал верхнего края тигля на 1 см. Особое внимание уделялось тому, чтобы соль после расплавления сильно не перегревалась, так как это могло привести к изменению ее состава. После расплавления соли теплоизоляционная крышка (11) снималась, предварительно прогретые платиновый поплавок и термопара погружались в расплав. Крышка печи закрывалась таким образом, чтобы нить под-



Рис. 6. Установка для измерения плотности гидростатическим взвешиванием: 1 – аналитические весы «GR-200»; 2 – антивибрационная подставка; 3 – электрическая печь; 4 – платиновый поплавок; 5 – платиновая проволока; 6 – хромель-алюмелевая термопара; 7 – штатив; 8 – многоканальный термометр «TM 5103»; 9 – компьютер; 10 – тигель из стеклоуглерода; 11 – теплоизоляционная крышка

веса не касалась крышки, и производилось взвешивание поплавка в соли. Плотность расплава рассчитывали по уравнениям как отношение изменения веса погруженного в расплав груза к его объему: $\rho = \Delta P/V$, г/см³.

Калибровка установки проводилась на расплаве хлорида натрия (табл. 5).

Отклонение экспериментальных значений от справочных данных составляло ± 0 – 0,01 г/см³ (табл. 5). Соответственно, возможную погрешность измерения плотности можно оценить как 0,7 %. При расчете плотности учитывалось влияние температурного расширения материала поплавка. В наших экспериментах влияние поверхностного натяжения не принимали во внимание, так как ее величина составляла меньше погрешности измерения.

Измерения проводили начиная с температуры на 50-100 °С выше температуры ликвидуса, с последующим медленным охлаждением расплава (5 град/мин) до температуры, превышающей

Т, ⁰С	р (эксп.), г/см ³	ρ (справ.) [7], г/см ³	Погрешность, %
805	1,558	1,554	0,26
825	1,550	1,543	0,45
850	1,538	1,530	0,52
900	1,512	1,502	0,66

Таблица 5. Плотность (р) расплава хлорида натрия

на 5-10 °C температуру ликвидуса. Значение плотности расплава при температуре ликвидуса определяли путем аппроксимации экспериментальной зависимости $\Delta \rho = f(T)$ на значение температуры.

В табл. 6 приведены результаты измерения плотности расплавов системы $Na_3AlF_6-AlF_3-5$ % мас. $CaF_2-Al_2O_3$ при температурах ликвидуса и при изменении КО и различном содержании Al_2O_3 , а на рис. 7 приведены зависимости $\rho = f(Al_2O_3)$ при различных КО.

№ п/п	КО	Содержание Al ₂ O ₃ , % мас.	Т ликв., °С	ρ (эксп.), г/см ³	ρ _{<i>Al</i>} , г/см ³ [5]	Δρ, г/см ³	ρ (расч.), г/см ³	Δ, %
1	1,7	6,2	880,3	2,107	2,322	0,215	2,125	1,768
2	1,7	7,2	890,0	2,095	2,319	0,224	2,101	0,602
3	1,7	8,2	894,0	2,078	2,318	0,240	2,084	0,591
4	1,7	9,2	895,0	2,075	2,318	0,243	2,070	0,475
5	1,6	5,2	850,8	2,150	2,330	0,180	2,147	0,315
6	1,6	6,2	856,2	2,121	2,328	0,207	2,128	0,713
7	1,6	7,2	857,9	2,119	2,328	0,209	2,114	0,534
8	1,6	8,2	862,3	2,105	2,326	0,221	2,096	0,891
9	1,5	5,2	777,6	2,189	2,349	0,160	2,207	1,776
10	1,5	6,2	780,5	2,170	2,349	0,179	2,191	2,091
11	1,5	7,2	790,7	2,163	2,346	0,183	2,167	0,367
12	1,5	8,2	811,9	2,137	2,340	0,203	2,130	0,722
13	1,4	5,2	764,3	2,175	2,353	0,178	2,198	2,278
14	1,4	6,2	769,8	2,170	2,352	0,182	2,179	0,895
15	1,4	7,2	786,9	2,164	2,347	0,183	2,147	1,723
16	1,3	4,1	709,5	2,298	2,368	0,070	2,250	4,771
17	1,3	5,1	721,5	2,240	2,365	0,125	2,224	1,602
18	1,3	6,1	722,5	2,212	2,364	0,152	2,210	0,168
19	1,3	7,2	727,0	2,169	2,363	0,194	2,191	2,239
20	1,2	3,1	692,8	2,260	2,373	0,113	2,258	0,226
21	1,2	4,1	707,3	2,224	2,369	0,145	2,229	0,455
22	1,2	5,1	708,6	2,175	2,368	0,193	2,215	3,955

Таблица 6. Результаты измерения плотности расплавов(р) системы Na₃AlF₆-AlF₃-5 %мас.CaF₃-Al₂O₃

Разница между значениями плотности алюминия и солевого расплава при температурах ликвидуса в области исследуемых расплавов составляет Δρ=0,1-0,2 г/см³. Таким образом, при использовании солей данных составов при электролизе не должны возникать трудности, связанные с разделением металла и электролита.

На основе экспериментальных данных получено регрессионное уравнение (1), описывающее зависимость плотности исследуемых расплавов для системы $Na_3AlF_6-AlF_3-5$ % мас. $CaF_2-Al_2O_3$ от KO, содержания глинозема и температуры ($\rho = f(KO, [Al_2O_3], T)$). Коэффициент множественной регрессии для этой зависимости равен 0,95.

$$\rho = 2,802 + 0,2427 \cdot KO - 125, 1 \cdot 10^{-4} \cdot w(Al_2O_3) - 115 \cdot 10^{-5} \cdot T.$$
(1)

Расчетные значения плотности исследуемых солевых расплавов, полученные при помощи уравнения (1), и их отклонения от экспериментальных значений (Δ) представлены в табл. 6.



Рис. 7. Плотности расплавов системы Na₃AlF₆-AlF₃-5 % мас. CaF₂-Al₂O₃ при температурах ликвидуса для различных КО (цифры у линий) при изменении содержания Al₂O₃

Выводы

1. Получены уравнения (табл. 3), связывающие температуру ликвидуса солевых расплавов системы Na₃AlF₆-AlF₃-5 % мас.CaF₂-Al₂O₃ (в заэвтектической области) с концентрацией фторида алюминия и глинозема. Из них следует, что температура ликвидуса возрастает с увеличением содержания глинозема ($\partial T/\partial [Al_2O_3] > 0$), а добавка AlF₃ снижает температуру ликвидуса. Для расплавов системы Na₃AlF₆-AlF₃-5 % мас. CaF₂-Al₂O₃ в диапазоне KO от 2 до 1,7 добавление 1 % мас. AlF₃ снижает температуру ликвидуса на 3,9 °C, т.е. $\partial T/\partial [AlF_3]=-3,9$.

2. Получено регрессионное уравнение, описывающее зависимость плотности исследуемых расплавов для системы Na₃AlF₆-AlF₃-5 % мас. CaF₂-Al₂O₃ от криолитового отношения, содержания глинозема и температуры ($\rho = f(KO, [Al_2O_3], T)$). Из этой зависимости следует, что $\partial \rho / \partial T = 0,00115$, $\partial \rho / \partial [Al_2O_3] = -0,01251$ и $\partial \rho / \partial KO = 0,2427$ в исследованном диапазоне составов. Так как плотность электролитов определялась при температурах ликвидуса (в диапазоне от 895,0 до 692,8 °C), то основным фактором, влияющим на значение плотности, являлась температура.

3. Указанные расплавы могут быть использованы в качестве электролитов для получения алюминия.

Авторы выражают благодарность ООО «РУС-Инжиниринг» за содействие в подготовке и публикации статьи.

Список используемой литературы

- Peterson R.D. Liquidus curves the cryolite AlF3 CaF2 Al2O3 system in aluminium cell electrolytes / R.D Peterson, T Taberaux//Light Metals, 1987. – p. 383-388.
- Solheim A. Liquidus temperature and alumina solubility in the system Na3AlF6-AlF3-LiF-CaF2-MgF2. [Text]/ A Solheim, S Rolseth, E Skybakmoen// Light Metals, 1995. – p. 451-460.

- Rostum A. Phase diagram data in the system Na3AlF6-Li3AlF6-AlF3-Al2O3. / A Rostum, A Solheim, A Sterten //Light Metals, 1990. – p. 311-316.
- 4. Kvande H. The influence of bath density in aluminium electrolysis./ H Kvande, H Rorvik //Light Metals, 1985. p. 671-678.
- 5. Ляликов, Ю.С. Физико-химические методы анализа [Текст]: 5-е изд., перераб. и доп./ Ю.С. Ляликов.- М.: Химия, 1973. С. 536.
- 6. Справочник по расплавленным солям: пер. с англ. Т. 1. Л.: Химия, 1971. С. 168, табл. 174.
- 7. Janz et. al. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 3 № 1, 1974.
- 8. Берг Л.Г. Введение в термографию. 2-е изд., доп. /Л.Г. Берг. -М.: Наука, 1969.

Liquidus Temperature and Density of the Molten System NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃

Kirill B. Bakin^a, Peter V. Polyakov^a, Yurii G. Mikhalev^a, Olga N. Simakova^a and Dmytrii A. Simakov^b

^a Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia ^b ETC Co Ltd «RUS-Engineering», Affiliate, 37 Pogranichnikov st., Krasnoyarsk, 660111 Russia

Liquidus and solidus temperatures, saturation concentration of alumina (Al_2O_3) of the molten system $NaF-AlF_3-Al_2O_3$ with addition CaF_2 5 % wt. at molar cryolite ratio (CR) change in the range 1.2 to 2.0 have been determined. Density of these melts with CR change from 1.2 to 1.7 have been also investigated in the paper.

Liquidus and solidus temperatures have been measured using differential thermal analysis (DTA). The Archimedean method has been used for density determination.

Empirical equations describing liquidus temperature of the molten system $Na_3AlF_6-AlF_3-5$ % wt. $CaF_2-Al_2O_3$ (after eutectic area) as a function of concentrations aluminum fluoride (AlF_3) and alumina (Al_2O_3) are obtained on the basis of experimental data. The molar cryolite ratio, temperature and alumina concentration dependence of the density was described by the regression equation

 $\rho = 2,802 + 0,2427 \cdot CR - 125, 1 \cdot 10^{-4} \cdot w(Al_2O_3) - 115 \cdot 10^{-5} \cdot T,$

where ρ - density, g/cm³, CR – molar cryolite ratio, w (Al₂O₃) – alumina concentration in wt %, *T*-temperature in ${}^{0}C$.

Key words: liquidus temperature, solidus temperature, density, molar cryolite ratio, differential thermal analysis, Archimedean method, melt.