

Fyzikálnochemická analýza niektorých sústav dôležitých z hľadiska výroby hliníka (IX)

Elektrická vodivosť kryolitu a tavenín dvojzložkových sústav $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$

K. MATIAŠOVSKÝ, Š. ORDZOVENSKÝ, M. MALINOVSKÝ

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Elektrická vodivosť elektrolytu pre výrobu hliníka je dôležitá tak z praktického, ako aj z teoretického hľadiska. Zvýšenie elektrickej vodivosti bezprostredne súvisí s možnosťou intenzifikácie výroby hliníka [1]. Preto pri posudzovaní možnosti použitia nejakej látky ako prísady do elektrolytu jedným z určujúcich kritérií je jej vplyv na elektrickú vodivosť. Na druhej strane štúdium elektrickej vodivosti je jednou z metód používaných pri riešení problému štruktúry tavenín.

Meranie elektrickej vodivosti roztavených fluoridov, prípadne ich zmesí s kyslíkmi a chlórmi je experimentálne značne náročné vzhľadom na pomerne vysokú teplotu a silne agresívny charakter meraného prostredia. Je preto pochopiteľné, že hodnoty elektrickej vodivosti kryolitu, prípadne tavenín dvojzložkových a viaczložkových sústav, ktorých základnou zložkou je kryolit, namerané rôznymi autormi, značne sa líšia.

V práci [6] sme opísali schému zariadenia na meranie elektrickej vodivosti tavenín, ktoré má oproti iným zariadeniam tohto druhu rad výhod. V tejto práci predkladáme výsledky merania elektrickej vodivosti kryolitu a tavenín dvojzložkových sústav $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$.

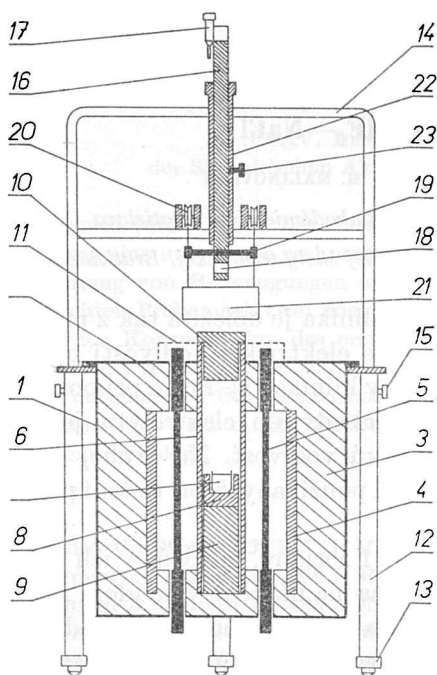
Experimentálna časť

Chemikálie

Na prípravu vzoriek sa použili: Al_2O_3 zn. „čistý“ (obsah ca 99 % Al_2O_3), AlF_3 pripravený sublimáciou z technického produktu [16], NaF p. a. a NaCl p. a. Kryolit sa pripravil stavením NaF a AlF_3 v stechiometrickom pomere. V kryolite sa pyrohydrolytickou metódou [14] stanovilo 54,0 % F (ca 99,5 % Na_3AlF_6). Bod topenia kryolitu bol 1005 ± 2 °C. Ako nečistota je pravdepodobne prítomný Al_2O_3 , ktorý sa do kryolitu vniesol s použitým AlF_3 . Tento predpoklad sa potvrdil porovnaním s likvidusom sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ [15]. Kyslík hlinitý prítomný v kryolite (0,5 % Al_2O_3) sa bral do úvahy pri výpočte návažkov v sústave $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$.

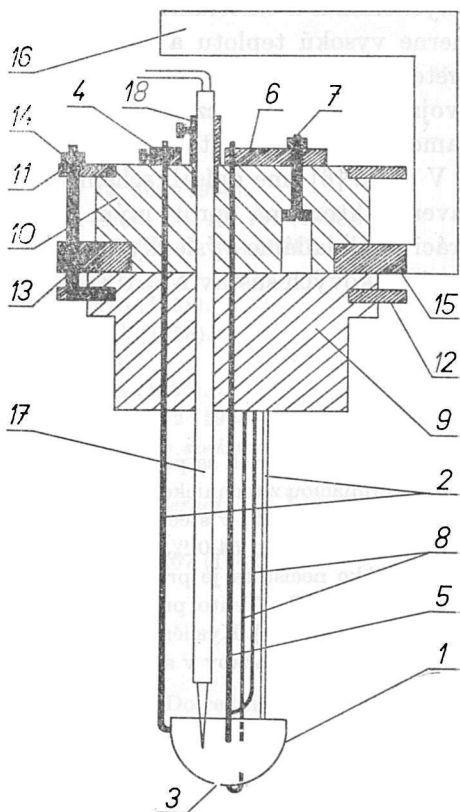
Zariadenie

Meranie sa uskutočnilo v silitovej peci vlastnej konštrukcie (obr. 1). Platinový kelímok o $\varnothing$ 80 mm, vysoký 85 mm, bol uložený so vzorkou v alundovom kelímku umiestenom



Obr. 1. Schéma pece.

1. plášť pece; 2. veko pece; 3. kremelinová výmurovka; 4. šamotová rúra; 5. sility; 6. alundová rúrka; 7. platínový kelímok s taveninou; 8. alundový kelímok; 9. alundová podložka; 10. alundová zátka; 11. kryt; 12. podstavec; 13. nastavovacie skrutky; 14. nosný rám; 15. skrutky na upevnenie nosného rámu; 16. vodiaca tyč; 17. mikrometrická skrutka; 18. otvor pre upevnenie hlavy s elektródami; 19. priečka na uchytienie protizávažia; 20. vodiace kolieska; 21. protizávažie; 22. vodiaca rúrka; 23. skrutka pre upevnenie vodiacej tyče.



Obr. 2. Alundová hlava s elektródami.

1. polgulovitá platínová elektróda; 2. prírodové privody; 3. plniaci otvor; 4. segment pre privod prúdu k polgulovitej elektróde; 5. tyčinková platínová elektróda; 6. segment pre privod prúdu k tyčinkovej elektróde; 7. skrutka privodu prúdu; 8. napäťové privody; 9. alundová zátka; 10. alundová hlava; 11. horný ocelový prstenec; 12. spodný ocelový prstenec; 13. spojovacia skrutka; 14. matka spojovacej skrutky; 15. nosná objímka; 16. nosné rameno; 17. termočlánok; 18. objímka pre upevnenie termočlánku.

v alundovej rúrke v strede ohrievacieho priestoru pece. Pec sa vyhrievala šiestimi silitmi uloženými symetricky okolo pecnej rúrky. Príkon pece pri zahrievaní bol ca 6 kW a reguloval sa pomocou autotransformátora RA 3×20 A, 250 V. Pec bola vymurovaná termalitovými tehliami. Izolácia bola dimenzovaná tak, aby rýchlosť chladnutia taveniny v rozmedzí teplôt 1000—1100 °C bola ca 1 °C/min. Pri zahrievaní a tavení vzorky bola šachta zakrytá alundovou zátkou.

Platinová meracia nádobka mala tvar polgule (vonkajší $\varnothing$ 40 mm, hrúbka steny 0,5 mm) s valcovitým predĺžením. V spodnej časti nádoby boli tri symetricky rozmiestnené otvory pre plnenie, prípadne vytekanie taveniny. Meracia nádobka bola súčasne jednou elektródou. Prúd sa privádzal pomocou troch platinových tyčínok o $\varnothing$ 3 mm, privarených symetricky po obvode nádoby. V strede spodnej časti bol zvonku privarený napäťový prívod (platinový drôt o $\varnothing$ 1,5 mm). Druhou elektródou bola platinová tyčinka o $\varnothing$ 3 mm, ku ktorej bol taktiež privarený napäťový prívod. Obidve elektródy boli pevne uchytené v alundovej hlavici, ktorá pri meraní slúžila súčasne ako zátk. Hlavica bola pripevnená na vodiacu tyč a mohla sa pohybovať vo vertikálnom smere. Kvôli citlivému posunu bola vyvážená protizávažím. Vodiaca tyč bola ukončená mikrometrickou skrútkou, ktorá umožnila reguláciu ponoru elektród s presnosťou $\pm 0,01$ mm. Celé zariadenie bolo upevnené v nosnom ráme spojenom s pecou (obr. 2).

Na meranie vodivosti sa použilo zariadenie typu Thomsonovho mostíka, vyvinuté špeciálne pre tento účel. Schéma a opis funkcie jednotlivých častí mostíka je v prácach [5, 6]. Použitý mostík (obr. 3) umožňuje vylúčiť impedanciu prívodov prúdu a merať len impedanciu napäťových prívodov. Ako indikátor sa použil fázový diskriminátor, čo umožňuje meranie prakticky len ohmických zložiek odporu taveniny a rýchle vyrovnanie mostíka.

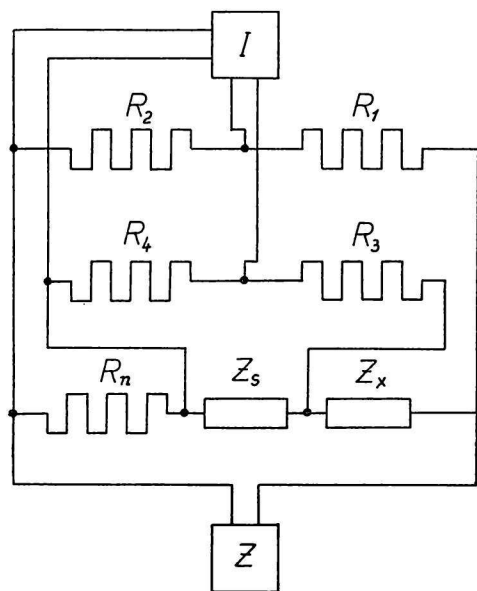
Ako zdroj napájacieho prúdu slúžil tónový frekvenčný generátor s Williamsonovým zosilňovačom. Okrem impedancie meranej taveniny a spoja Z_s sú v mostíku zaradené len ohmické odpory R_{1-4} a R_n . Indikátor umožňuje určiť, kedy sú časové vektory obidvoch vstupných napätí navzájom kolmé. V tom prípade pre odpor R_x taveniny platí:

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_n,$$

pričom musí byť splnená podmienka:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}.$$

Vyrovnanie mostíka sa uskutočňuje veľmi jednoducho, keďže na rozdiel od podobných schém opísaných v literatúre [1, 11, 12, 18] závisí len od jednej premennej — R_n . Vzhľadom na možnosť rýchleho vyrovnania mostíka nebolo na rozdiel od metód, opísaných v uvedenej literatúre,

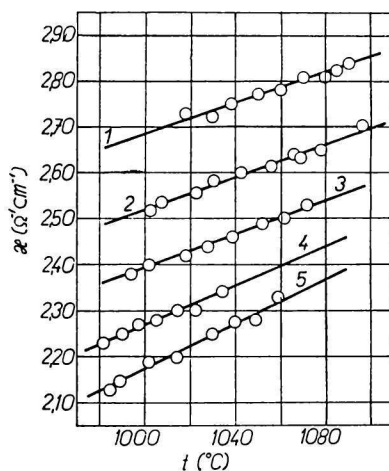


Obr. 3. Schéma mostíka.

I — indikátor; Z — zdroj meracieho prúdu; Z_s — impedancia spojky; Z_x — impedancia taveniny; R_{1-4} ; R_n — ohmické odpory.

teplota. Jedno stanovenie trvalo max. 30 sek., takže zmena vodivosti v dôsledku zmeny ponoru elektród (vplyv zmeny hustoty), ako aj v dôsledku poklesu teploty (ca 0,5 °C) bola zanedbateľná. Nato sa meracia nádobka vytiahla z taveniny a po znížení teploty o 5–10 °C sa meranie opakovalo. Keď teplota taveniny klesla na hodnotu o ca 10 °C vyššiu, než je teplota primárnej kryštalizácie sledovanej vzorky, tavenina sa zahriala na ca 1100 °C a meranie sa opakovalo.

Na základe nameraných hodnôt sa zostrojili polytermy špecifickej vodivosti kryolitu a jednotlivých tavenín sledovaných sústav. Izotermy špecifickej vodivosti tavenín sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 a Na_3AlF_6 — NaCl sa zostrojili na základe hodnôt interpolovaných na polytermách vodivosti zodpovedajúcich vzoriek. Niektoré hodnoty vodivosti pri 1100 °C sa získali extrapoláciou polytermiem (obr. 5).



Obr. 5. Polytermy špecifickej elektrickej vodivosti tavenín sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 . 1. 3 % Al_2O_3 ; 2. 6 % Al_2O_3 ; 3. 9 % Al_2O_3 ; 4. 12 % Al_2O_3 ; 5. 15 % Al_2O_3 .

Diskusia

Na obr. 4 je graficky znázornená špecifická vodivosť kryolitu ako funkcia teploty spolu s údajmi ďalších autorov. Hodnoty namerané v našej práci sú vo veľmi dobrom súlade s údajmi J. D. Edwardsa a spolupracovníkov [12], E. W. Yima a M. Feinleiba [19] a pomerne málo sa líšia od údajov G. A. Abramova a spolupracovníkov [1]. Výsledky prác ďalších autorov [3, 7, 8, 17] sú zatažené značnou chybou. Odlíšnosť nameraných hodnôt je podľa [1] dôsledkom použitia nevhodného zariadenia, nízkej frekvencie meracieho prúdu, použitia nedostatočne čistých chemikálií, nesprávneho stanovenia odporovej kapacity nádoby, prípadne zmeny ponoru elektród počas merania. Podľa nášho názoru jednou z príčin nesprávnych výsledkov je skutočnosť, že autori prác [3, 7, 8, 17] nemerali ohmický odpor taveniny, ale impedanciu celého meracieho okruhu. Tiež G. A. Abramov [1] meral okrem ohmického odporu taveniny impedanciu prúdových privodov, čo umožňuje vysvetliť nižšie namerané hodnoty. Naproti tomu zariadenie, ktoré sme použili pri našej práci, umožnilo merať prakticky výlučne ohmickú zložku odporu. Zhoda s výsledkami prác [12, 19], získanými s odlišným zariadením, potvrdzuje správnosť ako nameraných hodnôt, tak aj použitej metódy.

Z obr. 5 je zrejmé, že v sledovanej oblasti teplôt má závislosť špecifickej vodivosti tavenín sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 od teploty približne lineárny charakter, ktorý možno vyjadriť vzťahom

$$\alpha = k \cdot t + a,$$

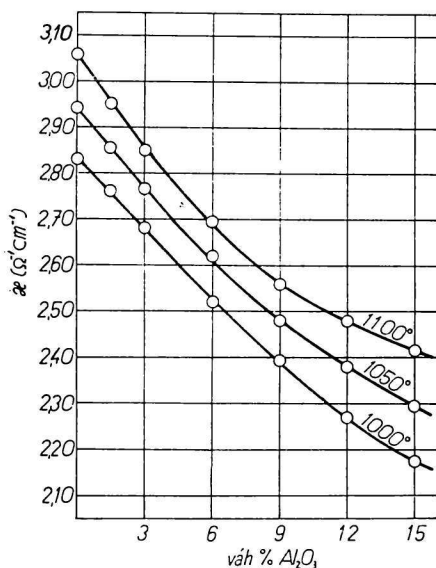
pričom hodnota konštánt k a a je funkciou zloženia taveniny. Izotermy špecifickej vodivosti tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ (obr. 6) sú zostrojené na základe hodnôt interpolovaných, resp. extrapolovaných na zodpovedajúcich polytermách. Výsledky merania potvrdzujú údaje literatúry [1, 3, 7, 8, 17, 19], že Al_2O_3 znižuje elektrickú vodivosť kryolitových tavenín. Toto zníženie možno vysvetliť znížením koncentrácie iónov Na^+ , ktoré podľa W. B. Franka a L. M. Foster [13] sa rozhodujúcou mierou podieľajú na vedení prúdu v kryolitových taveninách ($t_{\text{Na}^+} = 0,99$).

Namerané hodnoty sú v dobrom súlade s údajmi v prácach [1, 19] a značne sa líšia od výsledkov prác [3, 7, 8, 17].

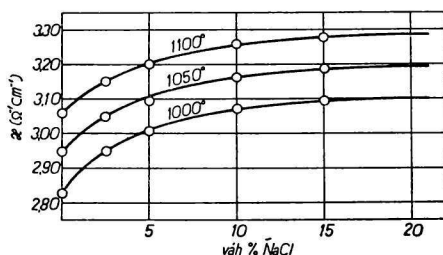
V súlade s prácou [13] bolo možné predpokladať, že zvýšenie koncentrácie iónov Na^+ prísadou chloridu sodného sa prejaví zvýšením elektrickej vodivosti kryolitových tavenín. Izotermy špecifickej vodivosti zostrojené na základe nameraných hodnôt plne potvrdili tento predpoklad (obr. 7). Z grafu je zrejmé, že vplyv NaCl je výraznejší v oblasti nižších koncentrácií chloridu sodného.

Pri porovnaní s údajmi uvedenými v súbornej práci [9] je zrejmé, že nami stanovené hodnoty sú podstatne vyššie. O príčinách týchto rozdielov sme už diskutovali.

Prísada NaCl znižuje rozpustnosť Al_2O_3 v kryolitových taveninách [15] a možnosť použitia vyšších koncentrácií chloridu sodného je preto z hľadiska súčasnej technológie obmedzené. Najdôležitejším praktickým záverom tejto práce je skutočnosť, že relatívne najväčšie zvýšenie elektrickej vodivosti spôso-



Obr. 6. Izotermy špecifickej elektrickej vodivosti tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$.



Obr. 7. Izotermy špecifickej elektrickej vodivosti tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$.

bujú práve nízke koncentrácie NaCl (do ca 10 %), ktoré sa môžu použiť aj pri súčasnej technológii.

Súhrn

Merala sa špecifická elektrická vodivosť kryolitu a tavenín dvojzložkových sústav $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$. Použité zariadenie umožnilo uskutočniť jedno stanovenie počas 30 sekúnd, takže pri meraní nebolo potrebné termostatovať pec. Merala sa striedavým prúdom o kmitočte 5 kHz a intenzite 0,1 A. Individuálne stanovená hodnota špecifickej vodivosti bola zaťažená chybou max. $\pm 1\%$.

Potvrdilo sa, že špecifická vodivosť tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ klesá pri zväčšovaní koncentrácie kyslíčnika hlinitého.

Zistilo sa, že prísada NaCl zvyšuje špecifickú vodivosť tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$, pričom jeho vplyv je výraznejší v oblasti nižších koncentrácií.

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ,
ВАЖНЫХ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (IX)
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИОЛИТА
И РАСПЛАВОВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$

К. Матиашовски, Ш. Ордзовенски, М. Малиновски

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Измерялась удельная электропроводность криолита и расплавов двухкомпонентных систем $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$. Примененная установка позволила провести одно определение в течении 30-ти секунд, так что во время измерения не надо было термостатировать печь. Измерение проводилось с помощью переменного тока при частоте 5 кГц и при интенсивности 0,1 А. Ошибка, индивидуально определенной величины удельной проводности, не превышает $\pm 1\%$.

Было подтверждено, что удельная проводность расплавов системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ падает при повышении концентрации Al_2O_3 .

Было определено, что добавкой NaCl удельная проводность расплавов системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$ повышается причем его влияние отчетливее проявляется в области низших концентраций.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSE EINIGER VOM GESICHTSPUNKT
DER ALUMINIUMERZEUGUNG WICHTIGER SYSTEME (IX)
ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT
DES KRYOLITHS UND DER SCHMELZEN BINÄRER SYSTEME
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$

K. Matiašovský, Š. Ordzovenský, M. Malinovský

ČSAV, Institut für anorganische Chemie
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurde die spezifische Leitfähigkeit des Kryoliths und der Schmelzen binärer Systeme $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$ gemessen. Die verwendete Messanordnung ermöglichte die Durchführung einer Bestimmung binnen 30 Sekunden, so dass die Thermostatierung des Ofens im Verlauf der Messung nicht nötig war. Zur Messung wurde Wechselstrom mit der Frequenz 5 kHz und der Stromstärke 0,1 A verwendet. Die Einzelmessung der spezifischen Leitfähigkeit war mit einem Fehler von maxim. $\pm 1\%$ behaftet.

Es könnte bestätigt werden, dass die spezifische Leitfähigkeit der Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ mit zunehmender Konzentration von Al_2O_3 herabsinkt.

Weiterhin wurde festgestellt, dass der Zusatz von NaCl die spezifische Leitfähigkeit des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$ erhöht. Der Einfluss des NaCl-Zusatzes ist markanter im Bereich von niederen Konzentrationen.

LITERATÚRA

1. Abramov G. A., Vetukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretické osnovy elektrometallurgii aluminija*, 145. Metallurgizdat, Moskva 1953.
2. Antipin P. F., Alabyšev A. F., Artamonov B. P., Barzakovskij V. P., Belozerskij N. A., *Elektrochimija rasplavlenných solej I*, 342. ONTI, Leningrad — Moskva 1937.
3. Arndt K., Kalass W., *Z. Elektrochem.* **30**, 12 (1924).
4. Aten A., *Z. phys. Chem.* **78**, 1 (1912).
5. Bajesy J., *Elektrotechn. obzor* **49**, 36 (1960).
6. Bajesy J., Malinovský M., Matiašovský K., *Electrochim. Acta* **7**, 543 (1962).
7. Batašev K. P., *Legkije metally* **10**, 48 (1936).
8. Belajev A. I., *Fiziko-chimičeskije processy pri elektrolize aluminija*. Metallurgizdat, Moskva 1947.
9. Belajev A. I., *Elektrolit aluminijevých vann*, 101. Metallurgizdat, Moskva 1961.
10. Biltz W., Klemm W., *Z. anorg. allgem. Chem.* **152**, 267 (1926).
11. Delimarskij J. K., Markov B. F., *Elektrochimija rasplavlenných solej*, 15. Metallurgizdat, Moskva 1960.
12. Edwards J. D., Taylor C. S., Russel A. S., Maranville F., *J. Electrochem. Soc.* **99**, 527 (1952).
13. Frank W. B., Foster L. M., *J. Phys. Chem.* **61**, 1531 (1957).
14. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 808 (1962).

15. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **14**, 551 (1960).
16. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* **14**, 487 (1960).
17. Vajna A., *Alluminio* **19**, 215 (1950).
18. Winterhagen H., Werner L., *Präzisions-Messverfahren zur Bestimmung des elektrischen Leitvermögens geschmolzener Salze*. Westdeutscher Verlag, Köln 1956.
19. Yim E. W., Feinleib M., *J. Electrochem. Soc.* **104**, 622, 626 (1957).

Do redakcie došlo 12. 6. 1963

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, C. Sc., ČSAV, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.

Štefan Ordzovenský, doc. inž. Milan Malinovský, C. Sc., Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.