

PŮVODNÉ OZNÁMENIA

Zmáčanie uhlíkových materiálov kryolitovými taveninami

K. MATIAŠOVSKÝ, M. PAUČÍROVÁ, M. MALINOVSKÝ

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Jedným z dôležitých kritérií pri posudzovaní vplyvu prísad na fyzikálno-chemické vlastnosti elektrolytu, používaného pri výrobe hliníka, je ich vplyv na zmáčanie uhlíkových materiálov (anóda a bloky výmurovky) elektrolytom [1, 3 — 5, 10]. Tento faktor podstatne ovplyvňuje niektoré sprievodné procesy pri elektrolýze, napríklad selektívne vsakovanie elektrolytu do uhlíkových blokov, prípadne do anódy, odlučovanie častíc uhlíka z elektrolytu a vznik anódového efektu.

Mierou zmáčania tuhého povrchu kvapalnou fázou je okrajový uhol zmáčania Θ , vytvorený medzi dotyčnicou k obrysovej krivke kvapky v mieste dotyku a horizontálnou rovinou tuhého povrchu.

Na meranie uhlov zmáčania sa používa metóda „nehybnej kvapky“, pri ktorej sa obrys kvapky roztavenej látky umiestenej v peci na podložke zo sledovaného materiálu buď priamo fotografuje [2, 5, 6, 13], alebo zakresľuje po premietnutí na matnicu [5, 6]. Uhol zmáčania sa priamo meria na fotografii, prípadne výkrese, alebo sa počíta z namerených rozmerov kvapky [6, 12].

Pri inej modifikácii tejto metódy sa platnička s kvapkou po určitej dobe vyberie z pece a prudko sa ochladí, pričom sa zachová forma kvapky [7]. V posledných rokoch sa robia pokusy s meraním uhlov zmáčania za použitia izotopov, prípadne röntgenového žiarenia [14]. Táto metóda je však po experimentálnej stránke značne náročná a presnosť merania je zatiaľ pomerne malá.

Problému zmáčania uhlíkových materiálov kryolitovými taveninami venovali najväčšiu pozornosť A. I. Beľajev a spolupracovníci. V súbornej práci [5] uvádzajú výsledky štúdia základných sústav NaF—AlF_3 , $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ a ďalších, ktorých zložkami boli kryolit, fluoridy a kyslíčniky alkalických kovov a kovov alkalických zemín, SiO_2 , TiO_2 a P_2O_5 .

V ďalšej práci [15] uvádzajú výsledky štúdia sústav $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—MgCl}_2$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—BaCl}_2$ a $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$. V práci [5] sa zistilo, že zmáčanie tuhej fázy úzko súvisí s jej štruktúrou.

Vplyv plynnej fázy preštudoval A. Vajna [13], ktorý sledoval zmáčavosť grafitu taveninami sústav $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ a $\text{AlF}_3\text{—NaF}$ v rôznych atmosférach. Výsledky sledovania hodnotil len z kvalitatívneho hľadiska.

V rámci komplexného výskumu taveninových sústav z hľadiska ich perspektívneho využitia pri výrobe hliníka treba určiť aj vplyv jednotlivých prísad na zmáčanie uhlíkových materiálov. Pretože metóda nehybnej kvapky je v súčasnej dobe jedinou metódou, používanou pri sledovaní tejto závislosti, bolo nevyhnutné overiť vhodnosť použitia tejto metódy vzhľadom na pres-

nosť a reprodukovateľnosť výsledkov. Preto sa sledoval vplyv teploty a času na úhol zmáčania kryolitu a vplyv zloženia a času na zmáčavosť tavenín sústav $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ a $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaCl}$.

Experimentálna časť

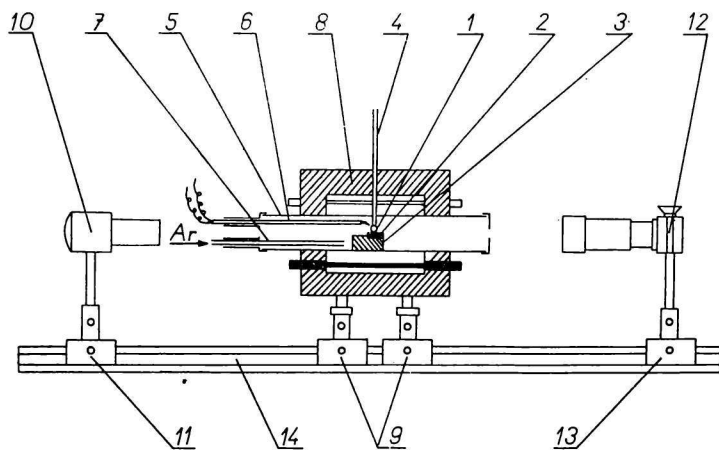
Uhly zmáčania sa merali metódou nehybnej kvapky.

Zariadenie

Pracovalo sa so silitovou pecou vlastnej konštrukcie. Platnička z uhlíkového materiálu s roztavenou vzorkou bola uložená na alundovej podložke v rúrke z ocele AKC, ktorá bola na oboch stranách hermeticky uzavretá mosadznými uzávermi s oloveným tesnením. V uzáveroch boli okrúhle sfukové okienka na fotografovanie vzorky. V jednom uzáveru boli upevnené dve vodiace rúrky: pre termočlánok a prívod argónu. Argón zbavený kyslíka a vlhkosti prebublávaním cez roztok pyrogalolu a koncentrovanú kyselinu sírovú sa privádzal kremennou rúrkou do stredu pece.

Na meranie teploty sa použil termočlánok PtRh/Pt. Horúci spoj termočlánku bol vzdialený 2–3 mm od kvapky taveniny. Pokusne sa zistilo, že teplotný spád medzi stredom kvapky a horúcim spojom termočlánku bol zanedbateľný. Pri práci za konštantnej teploty sa pec termostatovala pomocou zariadenia opísaného v práci [8] s presnosťou $\pm 2^\circ\text{C}$. Teplota sa dala odčítať pomocou lupy s presnosťou $\pm 1^\circ\text{C}$.

Kvapky sa fotografovali aparátom Praktina FX s objektívom Sonar cez červený filter. Pec, svetelný zdroj a fotografický aparát boli stabilne upevnené na optickej lavici. Schéma zariadenia je na obr. 1.



Obr. 1. Schéma zariadenia.

1. kvapka, 2. platnička z uhlíkového materiálu, 3. alundová podložka, 4. kremenná rúrka, 5. rúrka z AKC ocele, 6. termočlánok, 7. prívod argónu, 8. pec, 9. nosič pece, 10. lamp, 11. nosič lampy, 12. fotografický aparát, 13. nosič fotografického aparátu, 14. optická lavica.

Chemikálie

Na prípravu vzoriek sa použili: čistý AlF_3 (99,5 %), pripravený z technického produktu sublimáciou [11], NaF p. a., NaCl p. a., Al_2O_3 značky „čistý“ (ca 99,5 %). Kryolit sa pripravil stavením sublimovaného AlF_3 a NaF p. a. v stechiometrickom pomere.

Ako uhlíkový materiál na prípravu podložných platničiek sa použil grafit EK-25 a amorfný uhlík T-1, výrobok závodu Kablo, n. p., Topolčany. Rozmery platničiek boli $20 \times 10 \times 5$ mm.

Pracovný postup

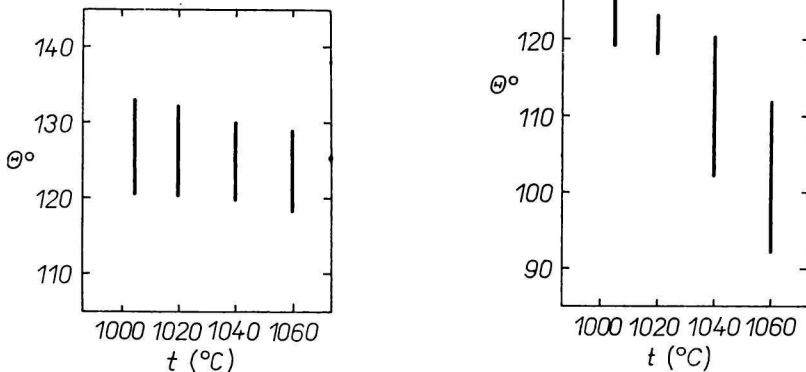
Pri príprave vzorky sa preskúšali dva postupy. Pri prvom, ktorý sa použil v prácach [5, 15], jednotlivé zložky sa navážili do platinového kelímka. Vzorka sa po roztavení v peci dôkladne premiešala platinovým miešadlom a vyliala sa na studený platinový plech. Zrno zliatiny o \varnothing ca 3 mm sa položilo na platničku z uhlíkového materiálu a vložilo sa do pece. V jednotlivých fázach sa stanovoval obsah fluóru vo vzorke pyrohydrolytickou metódou [9]. Zistilo sa, že pri tomto spôsobe prípravy dochádza k podstatným zmenám v zložení vzoriek. Pri tavení v kelímku, vyliatí a tuhnutí kvapky nastáva rozklad kryolitu (prípadne AlF_3) v dôsledku pôsobenia vzdušnej vlhkosti a vyparovania. Pri kryolite s počiatočným obsahom 53,8 % fluóru (teoretický obsah F 54,3 %) bol obsah fluóru v pripravenej guľôčke 51,8 %.

Pri druhom spôsobe sa navažovala zmes o celkovom návažku 0,5 g, vzorka sa dôkladne zhomogenizovala a nasypala kremennou rúrkou na uhlíkovú platničku do vyhriatej pece, kde sa po roztavení vytvorila kvapka. Pri tomto spôsobe prípravy dochádzalo k podstatne menším zmenám v zložení vzorky — v kvapke sa po roztavení stanovilo 53,5 % fluóru.

Pred každým meraním sa horizontálna poloha platničky nastavila pomocou vodováhy.

Pracovalo sa v atmosfére argónu. Aby sa zistila zmena uhla zmáčania v závislosti od času, fotografovala sa kvapka bezprostredne po roztavení a po uplynutí 1, 3, 5 a 10 minút.

Uhly zmáčania sa vyhodnocovali priamo na negatívoch pomocou mikroskopu s otáčacím stolíkom. Priesečník obrysovej krivky kvapky a podložky sa umiestil do stredu nitkového križa a pootočením stolíka s uhlovou stupnicou sa odčítala hodnota uhla



Obr. 2. Vplyv teploty na uhol zmáčania kryolitu.
a) na grafit; b) na amorfnom uhlíku.

zmáčania. Tento postup sa pri každej snímke 10 krát opakoval. Maximálny rozdiel medzi takto nameranými hodnotami bol $\pm 0,7^\circ$. Uhol zmáčania sa meral z oboch strán kvapky a z nameraných hodnôt sa vypočítal aritmetický priemer.

Meranie sa pri všetkých vzorkách 5 krát opakovalo s novým návazkom. Úsečky na grafoch zodpovedajú rozptylu nameraných hodnôt.

Diskusia

Vplyv teploty na uhol zmáčania

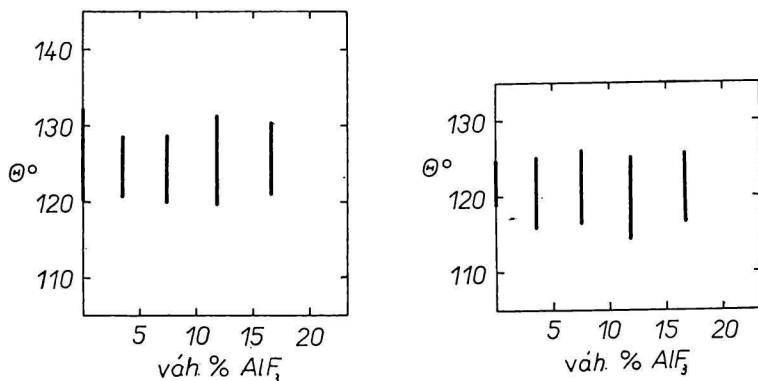
Pri sledovaní vplyvu teploty na uhol zmáčania sa ako vzorka použil čistý kryolit. Zistilo sa, že pri amorfnom uhlíku sa uhol zmáčania so stúpajúcou teplotou znižuje, kým pri grafitе charakter tejto závislosti vzhľadom na veľký rozptyl nameraných hodnôt nemožno jednoznačne posúdiť (obr. 2a, 2b).

Medzi hodnotami odčítanými pri jednotlivých meraniach sú značné rozdiely. Maximálna odchýlka jednotlivého merania od aritmetického priemeru je pri grafitе ca $\pm 6\%$, pri amorfnom uhlíku ca $\pm 10\%$.

Vplyv zloženia na uhol zmáčania

Sústava $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3$

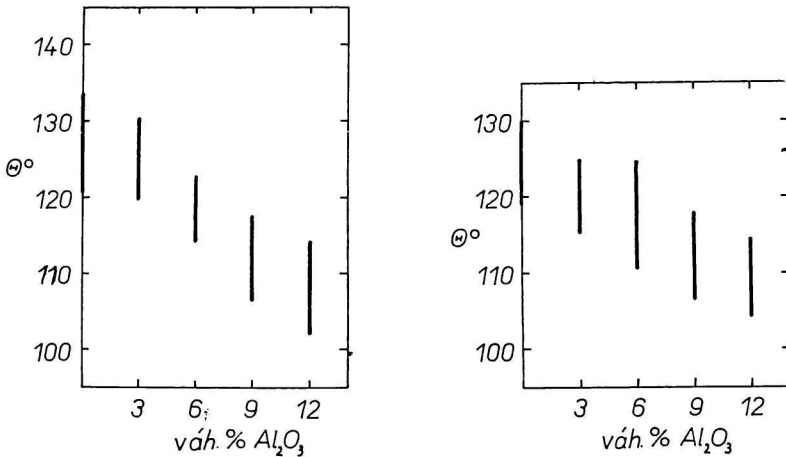
Na základe nameraných hodnôt (obr. 3a, 3b) nemožno jednoznačne určiť vplyv prísady AlF_3 . Je pravdepodobné, že v sledovanej oblasti koncentrácií fluorid hlinitý prakticky nemá vplyv na zmáčavosť uhlíkových materiálov. Maximálne odchýlky hodnôt, odčítaných pri jednotlivých meraniach od aritmetického priemeru, sú pre grafit, ako aj pre amorfný uhlík ca $\pm 6\%$.



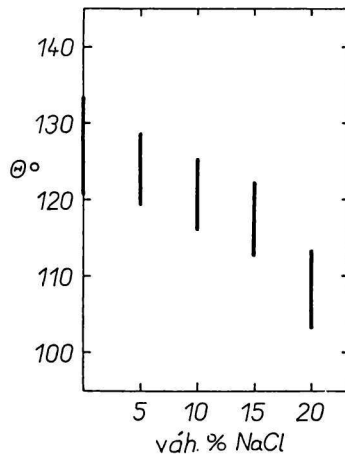
Obr. 3. Uhly zmáčania tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3$ pri 1020°C .
a) na grafitе; b) na amorfnom uhlíku.

Sústava $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$

Uhly zmáčania tavenín tejto sústavy sú na obr. 4a, 4b. Hodnoty uvedené ako uhly zmáčania čistého kryolitu pri 1000 °C sú extrapolované z grafov na obr. 3a, 3b. (Bod topenia použitého kryolitu je 1005 °C.) Z obrázkov je zrejmé, že so stúpajúcou koncentráciou Al_2O_3 v tavenine sa uhol zmáčania na grafit, ako aj na amorfnom uhlíku znižuje. Maximálna odchýlka hodnôt, odčítaných pri jednotlivých meraniach, od aritmetického priemeru je ca 6 — 8 %.



Obr. 4. Uhly zmáčania tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ pri 1000 °C.
a) na grafit; b) na amorfnom uhlíku.



Obr. 5. Uhly zmáčania tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$ pri 1000 °C na grafit.

Sústava $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$

Meranie sa vykonalo len na grafitových podložkách, pretože prísada NaCl zvyšovala zmáčavosť amorfného uhlíka v takej miere, že kvapka sa roztekala.

Z grafu (obr. 5) vyplýva, že NaCl zväčšuje zmáčavosť uhlíkových materiálov kryolitovými taveninami.

Vplyv času na uhol zmáčania

Pre veľký rozptyl nameraných hodnôt sa táto závislosť nedá jednoznačne posúdiť.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že maximálne odchýlky jednotlivých meraní od priemerných hodnôt sú pomerne značné (až 10 %) napriek tomu, že pri použití postupe prípravy vzorky dochádzalo k minimálnym zmenám v zložení a že postup pri vyhodnocovaní výsledkov merania do značnej miery vylúčil možné subjektívne chyby. Vzhľadom na to, že pri postupe použitom v prácach [5, 15] nie sú vylúčené tieto chyby, nemožno považovať za správny ani grafický spôsob interpretácie výsledkov, ani kvantitatívne závery týchto prác.

Možno prísť k záveru, že pri sledovaní sústav tohto typu neposkytuje metóda nehybnej kvapky výsledky, ktoré by umožnili kvantitatívne ohodnotenie sledovaných závislostí. Predpokladáme, že na presnosť merania má vplyv predovšetkým fyzikálna rôznorodosť použitých uhlíkových platničiek, prípadne zmena vlastností tuhej a kvapalnej fázy v dôsledku selektívnej sorpcie niektorých zložiek taveniny do podložky z pórovitého uhlíkového materiálu. Preto v danom prípade poskytuje táto metóda len orientačné výsledky.

Súhrn

Overila sa možnosť použitia metódy nehybnej kvapky na štúdium zmáčavosti uhlíkových materiálov kryolitovými taveninami. Zistilo sa, že namerané hodnoty sú málo presné a reprodukovateľné. Maximálna odchýlka jednotlivých výsledkov od aritmetického priemeru bola pri piatich paralelných meraniach až 10 %. Predpokladá sa, že malá presnosť je spôsobená pórovitosťou a fyzikálnou rôznorodosťou tuhej fázy. Keďže tento faktor sa nedá pri štúdiu sústav tohto typu vylúčiť, poskytuje metóda nehybnej kvapky len orientačné výsledky.

СМАЧИВАНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ КРИОЛИТОВЫМИ РАСПЛАВАМИ

К. Матиашовски, М. Паучирова, М. Малиновски

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук, Братислава

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Проверялась возможность применения метода неподвижной капли для изучения смачивания углеродистых материалов криолитовыми расплавами. Было установлено, что полученные данные неточны и недостаточно воспроизводимы. Максимальные отклонения результатов отдельных измерений от среднего арифметического для пяти параллельных измерений достигают 10%. Предполагается, что низкая точность результатов обусловлена пористостью и физической неоднородностью твердой фазы. Поскольку данный фактор нельзя при изучении систем этого типа исключить, то с помощью метода неподвижной капли получаются только приблизительные результаты.

BENETZUNG VON KOHLENSTOFFMATERIALIEN MIT KRYOLITHSCHMELZEN

K. Matiašovský, M. Paučírová, 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 Möglichkeit der Anwendung der Methode des unbeweglichen Tropfens für das Studium des Benetzungsvermögens von Kohlenstoffmaterialien mit Kryolithschmelzen nachgeprüft. Dabei wurde festgestellt, dass die gemessenen Werte wenig genau und reproduzierbar sind. Die maximale Abweichung der einzelnen Ergebnisse vom arithmetischen Mittel betrug bei fünf parallelen Messungen bis zu 10%. Es wird angenommen, dass diese geringe Genauigkeit durch die Porosität und die physikalische Ungleichartigkeit der festen Phase verursacht wird. Da sich dieser Faktor beim Studium von Systemen dieses Typs nicht ausschliessen lässt, bietet die Methode des unbeweglichen Tropfens nur orientierende Ergebnisse.

LITERATÚRA

1. Abramov G. A., Vetukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretické osnovy elektrometallurgii aluminiya*, 130. Metallurgizdat, Moskva 1953.
2. Antipin A. N., Važenin S. F., Salmikov J. A., *Ž. prikl. chim.* **31**, 1103 (1958).
3. Belajev A. I., *Metallurgija legkich metallov*. Metallurgizdat, Moskva 1954.
4. Belajev A. I., *Elektrolit aluminiyevych vann*. Metallurgizdat, Moskva 1961.
5. Belajev A. I., Žemčužina J. A., *Poverchnostnyje javleniya v metallurgičeskich processach*. Metallurgizdat, Moskva 1952.
6. Bradhurst D. H., Buchanan A. S., *J. Phys. Chem.* **63**, 1486 (1959).

7. Čerňak M. G., Najdus G. G., *Ž. tech. fiz.* **27**, 2268 (1957).
8. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 741 (1962).
9. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 808 (1962).
10. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **14**, 258 (1960).
11. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* **14**, 488 (1960).
12. Singh U. S., *Glas-Email-Keramo-Technik* **10**, 165 (1959).
13. Vajna A., *Bull. Soc. française Électriciens*, 7. sér., **2**, 85 (1952).
14. Ziv D. M., Šestakov B. I., *Ž. prikl. chim.* **32**, 1767 (1959).
15. Žemčuzina J. A., Beľajev A. I., *Cvetnaja metallurgija* **4**, 123 (1961).

Do redakcie došlo 25. 8. 1962

V revidovanej podobe 7. 11. 1962

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, C. Sc., Inž. Marta Paučírová, Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.

Doc. inž. Milan Malinovský, C. Sc., Katedra anorganickéj technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.