

# FYZIKÁLNO-CHEMICKÁ ANALÝZA NIEKTORÝCH SÚSTAV DÔLEŽITÝCH Z HĽADISKA VÝROBY HLINÍKA (I) FÁZOVÝ DIAGRAM SÚSTAVY $\text{CaF}_2$ — $\text{NaCl}$

K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

## Úvod

Výroba hliníka zaznamenala v posledných desaťročiach prudký vzostup. Najlepším dôkazom je skutočnosť, že v produkcii kovov je hliník vo svetovom meradle na druhom mieste hneď po železe a jeho rastúci význam v priemysle, doprave a stavebníctve zaručuje jeho výrobe perspektívy trvalého rastu. Vzhľadom na neobyčajnú dôležitosť hliníka pre národné hospodárstvo musí výskum venovať veľkú pozornosť všetkým problémom, súvisiacim s jeho výrobou. Pri rozličných fázach výrobného procesu vzniká celý rad rôznorodých problémov, ktorých riešenie si vyžaduje spoluprácu vedcov a technikov rozličných odborov: chemikov, hutníkov, elektrotechnikov atď. Je zrejmé, že pri veľkom objeme výroby majú aj zdanlivo nepatrné zlepšenia značný národohospodársky význam.

Samotná elektrolýza, ktorá je len jednou fázou zložitého výrobného postupu, stavia pred výskum celý súbor problémov, hoci ide o pomerne dôkladne preštudovaný a aj technicky zvládnutý výrobný proces. Jedným z týchto problémov je voľba elektrolytu vhodného zloženia. Elektrolyt používaný v súčasnej dobe sa v podstate nelíši od elektrolytu používaného pred 70 rokmi: kysličník hlinitý, rozpustený v roztavenom kryolite, ktorý je zatiaľ jediným rozpúšťadlom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vhodným z výrobného hľadiska. Na zlepšenie fyzikálno-chemických vlastností elektrolytu sa robili pokusy s pridávaním rozličných prísad; tieto pokusy sa však v mnohých prípadoch nerobili systematicky. Komplexný prieskum vplyvu rozličných prísad do elektrolytu je reálnou cestou k zníženiu nákladov na výrobu hliníka. O aktuálnosti zamerania výskumu týmto smerom svedčí aj veľká pozornosť, ktorá sa tejto problematike venuje vo svetovej odbornej literatúre [1, 2].

Kritériá pre voľbu prísad do elektrolytu sú značne náročné. Látka, ktorá sa má použiť ako prísada do elektrolytu, musí vyhovovať niektorým základným podmienkam. Napríklad nesmie obsahovať elektropozitívnejšie kovy, než je hliník, a musí byť tepelne stála v podmienkach elektrolýzy.

Okrem týchto základných vlastností musí mať priaznivý vplyv na niektoré

z technologického hľadiska dôležité fyzikálno-chemické vlastnosti elektrolytu. Predovšetkým musí:

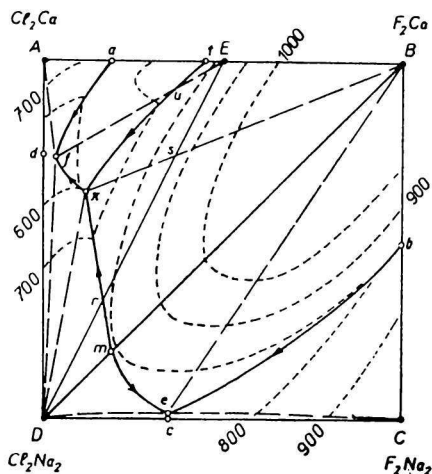
- znižovať teplotu primárnej kryštalizácie,
- zvyšovať elektrickú vodivosť,
- znižovať špecifickú váhu a viskozitu,
- zvyšovať povrchové napätie na rozhraní elektrolyt — uhlík (koks),
- byť cenovo dostupná atď.

Z hľadiska týchto kritérií sa overuje vplyv rozličných prísad, najmä fluoridov, chloridov a kysličníkov alkalických kovov a alkalických zemín, ako aj fluoridu hlinitého. Jednou z látok, ktorá podľa predbežných pokusov spĺňa väčšinu uvedených predpokladov, je chlorid sodný.

Cieľom našej práce bolo zistiť vplyv prísady  $\text{NaCl}$  na niektoré z výrobného hľadiska dôležité vlastnosti kryolitovej oblasti sústavy  $\text{NaF—AlF}_3\text{—CaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ . Riešenie tohto problému si vyžiada komplexnú fyzikálno-chemickú analýzu päťzložkovej sústavy  $\text{NaF—AlF}_3\text{—CaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ . Prvou etapou fyzikálno-chemickej analýzy je zostrojenie fázového diagramu, resp. likvidusa tejto sústavy predovšetkým v oblasti, ktorá svojím zložením prichádza do úvahy ako elektrolyt pre výrobu hliníka. Základom pre zostrojenie fázového diagramu uvedenej sústavy sú fázové diagramy dielčích dvojzložkových, trojzložkových a štvorzložkových sústav, ktoré boli doteraz len čiastočne preštudované.

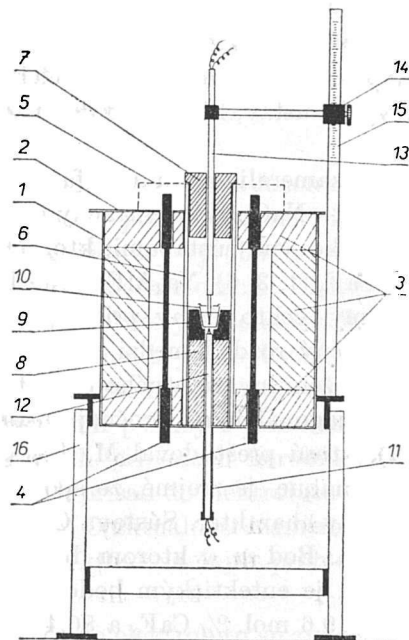
V prvej časti práce sme sa zamerali na štúdium fázového diagramu trojzložkovej sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$ . Koncentračný trojuholník tejto sústavy je ohraničený tromi dvojzložkovými sústavami, ktorých fázové diagramy už boli zostrojené:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$  [1, 3, 6],  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$  [8] a  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  [4]. Preverili sme fázové diagramy týchto sústav, pričom sme zistili, že pri sústave  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  je pomerne značný rozdiel medzi našimi výsledkami a údajmi uvádzanými v literatúre v zložení invariantného bodu tejto sústavy.

Sústava  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  je diagonálou recipročnej sústavy  $\text{CaF}_2 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{NaF} + \text{CaCl}_2$  (obr. 1), ktorú preštudoval M. Ishaque [4]. Z fázového diagramu, ktorý zostrojil Ishaque, je zrejmé, že spojnica B—D je stabilnou diagonálou a má kvázibinárny charakter. Sústava  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  je teda jednoduchou eutektickou sústavou. Bod  $m$ , v ktorom diagonála BD pretína čiaru sekundárnej kryštalizácie  $\pi e$ , je eutektickým bodom tejto sústavy. Zloženie eutektika podľa Ishaqua je 19,6 mol. %  $\text{CaF}_2$  a 80,4 mol. %  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ . Teplota eutektickej kryštalizácie je 778 °C. (V práci [5] v tabuľkách je uvedené zloženie eutektika 11 mol. %  $\text{CaF}_2$  a 89 mol. %  $\text{NaCl}$ , čo odpovedá prepočtu na jednoduché molekuly  $\text{NaCl}$ .) Pripravili sme si niekoľko vzoriek so zložením blízkym bodu  $m$  a zistili sme, že eutektikum sústavy  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  má vyšší



Obr. 1. Fázový diagram recipročnej sústavy  $\text{CaF}_2 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{NaF} + \text{CaCl}_2$  (podľa Ishaqua).

obsah NaCl, než uvádza Ishaque. Preto sme podrobne preštudovali túto sústavu v oblasti vysokých koncentrácií NaCl a zostrojili sme jej fázový diagram.



Obr. 2. Pec na termickú analýzu.

1. plášť pece, 2. veko, 3. termalitová vymurovka, 4. sility, 5. kryt, 6. alundová rúrka, 7. dvojdielna alundová zátka, 8. alundová podložka, 9. alundový blok, 10. kelímok so vzorkou, 11. vodiaca rúrka pre termočlánok, 12. kontrolný termočlánok, 13. merací termočlánok, 14. držiak termočlánku, 15. vodiaca tyč so stupnicou, 16. podstavec.

## Experimentálna časť

Sústava sa preštudovala metódou termickej analýzy. Tavilo sa v platinovom kelímku v silitovej peci vlastnej konštrukcie (obr. 2). Kelímok so skúmanou vzorkou sa umiestil v alundovom bloku, čím sa dosiahla rovnomernosť tepelného poľa v pracovnej oblasti. Teplota pri zahrievaní sa kontrolovala pomocou termočlánku, vedeného dnom pece, ktorého horúci spoj bol pod dnom kelímka so vzorkou. Šachta pece bola na vrchu uzavretá dvojdielnou alundovou zátkou, ktorou prechádzala keramická dvojkapilára s termočlánkom. Na meranie teploty sa použil termočlánok PtRh/Pt, kalibrovaný na body topenia KCl (770,3 °C), NaCl (800,4 °C),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (884,7 °C),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (1069 °C) a teplotu eutektickej kryštalizácie sústavy  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl}$  (627 °C). Počas práce sa termočlánok kontroloval raz týždenne na b. t. NaCl. Odchýlky od pôvodne nameranej hodnoty boli v rozmedzí  $\pm 1$  °C. Na meranie EMS termočlánku sa použil stupnicový galvanometer Zeiss, pomocou ktorého sa dala odčítať teplota s presnosťou  $\pm 0,2$  °C. Krivky chladnutia sa sledovali odčítaním na stupnici galvanometra v intervaloch 15 sekúnd. Rýchlosť chladnutia pece pri meraní bola 4—7 °C/min., čo úplne postačovalo na to, aby sa na krivkách chladnutia jasne prejavili všetky zmeny prebiehajúce v tavenine, pokiaľ sú spojené s tepelným efektom.

Na prípravu vzoriek sa použil NaCl p. a. a  $\text{CaF}_2$  značky „čistý“ (98,5—99,0 %  $\text{CaF}_2$ ). Celkový návažok bol 30 g. Soli sa navežovali s presnosťou 0,01 g. Pri vysokých teplotách dochádzalo k pomerne intenzívnemu vyparovaniu, ktoré mohlo spôsobiť zmenu zloženia vzoriek. Pre zistenie veľkosti týchto koncentračných zmien a ich vplyvu na presnosť merania sme opakovali meranie so vzorkami rôzneho zloženia. Rozdiely medzi teplotami primárnej kryštalizácie, nameranými pri opakovanom meraní, boli pri vzorkách s obsahom  $\text{CaF}_2$  pod 12 mol. % v rozmedzí  $\pm 2$  °C, čiže zmeny v zložení boli zanedbateľné.

Pri vzorkách s koncentráciou  $\text{CaF}_2$  vyššou než 12 mol. %, ktorých teplota primárnej kryštalizácie bola nad 950 °C, dochádzalo pri tavení k takému intenzívnemu vyparovaniu NaCl, že sa nedalo vizuálne zistiť, či je vzorka dokonale roztavená.

Po rozbore všetkých chýb, ku ktorým mohlo dôjsť pri meraní, možno odhadnúť celkovú pravdepodobnú chybu výsledkov na  $\pm 3$  až  $\pm 4$  °C.

Fázové zloženie zliatin sa zisťovalo röntgenograficky Debye—Scherrerovou metódou. Pracovalo sa s komôrkou o priemere 64 mm. Použilo sa  $\text{CuK}_\alpha$  žiarenie s intenzitou 12 mA a napätím 40 kV. Doba expozície bola 2 hodiny. Na začiatku práce sa pripravili snímky čistých zložiek  $\text{CaF}_2$  a NaCl. Snímky jednotlivých vzoriek sa vyhodnocovali porovnávaním so snímkami čistých zložiek.

## Diskusia

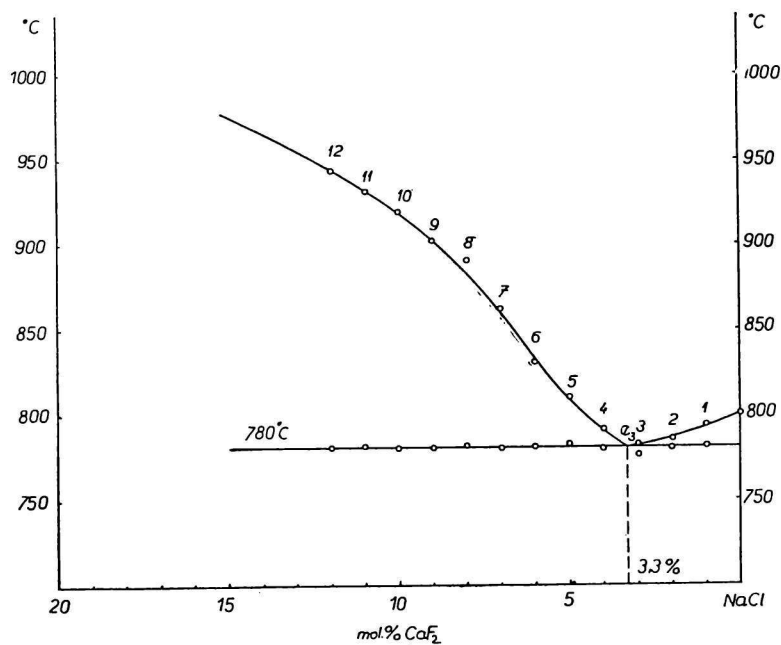
Sústavu  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  sme preštudovali v oblasti vysokých koncentrácií NaCl. Pri vzorkách s obsahom  $\text{CaF}_2$  nad 12 mol. % sa meranie nedalo urobiť pre silné vyparovanie NaCl. Sledovali sme krivky chladnutia 12 vzoriek. Na krivkách chladnutia jasne vystupovali zlomy odpovedajúce primárnej kryštalizácii NaCl, zatiaľ čo zlomy primárnej kryštalizácie  $\text{CaF}_2$  boli veľmi nezreteľné. Je to dôsledok značného rozdielu latent. tepla topenia NaCl a  $\text{CaF}_2$  (7,22 kcal/mól, resp. 4,10 kcal/mól [7]) a silného sklonu čiary primárnej kryštalizácie  $\text{CaF}_2$  na fázovom diagrame sústavy. Zloženie sledovaných vzoriek a teploty odpovedajúce zlomom a zdržaniam na krivkách chladnutia sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Zloženie a teploty primárnej a eutektickej kryštalizácie tavenín sústavy  $\text{CaF}_2$ — $\text{NaCl}$ 

Vzor- ka číslo	Zloženie (mol. %)		Zloženie (váh. %)		Teplota (°C)	
	$\text{CaF}_2$	$\text{NaCl}$	$\text{CaF}_2$	$\text{NaCl}$	zlom	zdržanie
—	—	100	—	100	—	800,5
1	1	99	1,3	98,7	793	781
2	2	98	2,6	97,4	785	780
3	3	97	4,0	96,0	782	776
4	4	96	5,3	94,7	791	780
5	5	95	6,6	93,4	810	782
6	6	94	7,9	92,1	830	780,5
7	7	93	9,1	90,9	862	780
8	8	92	10,4	89,6	890	781
9	9	91	11,7	88,3	902	780
10	10	90	12,9	87,1	919	780
11	11	89	14,2	85,8	931	781
12	12	88	15,4	84,6	943	780,5

Na základe nameraných hodnôt zostrojili sme fázový diagram sledovanej sústavy (obr. 3). Ako vidieť, potvrdil sa údaj literatúry [4] v tom, že sústava  $\text{CaF}_2$ — $\text{NaCl}$  je jednoduchá eutektická sústava. Zloženie eutektika je 3,3 mol.

Obr. 3. Fázový diagram sústavy  $\text{CaF}_2$ — $\text{NaCl}$ .

%  $\text{CaF}_2$ , 96,7 mol. %  $\text{NaCl}$  a teplota eutektickej kryštalizácie je  $780^\circ\text{C}$  (podľa Ishaqua: 15,4 mol. %  $\text{CaF}_2$ , 84,6 mol. %  $\text{NaCl}$ ,  $778^\circ\text{C}$ ). Vzhľadom na množstvo sledovaných bodov a jednoduchý charakter fázového diagramu možno naše údaje považovať za dostatočne spoľahlivé.

Z dôvodov uvedených vyššie sa sústava nesledovala v oblasti koncentrácie  $\text{CaF}_2$  vyššej než 12 mol. %. Táto oblasť má však z teoretického, ako aj z praktického hľadiska len malý význam a jednoznačný priebeh čiary primárnej kryštalizácie  $\text{CaF}_2$  nás oprávňuje predpokladať, že v oblasti vyšších koncentrácií fluoridu vápenatého nevzniká nijaká nová zlúčenina. Tento predpoklad sa potvrdil aj pri röntgenovej fázovej analýze. Analyzovali sa zliatiny vzoriek 2, 8 a 12, pričom sa zistila len prítomnosť difrakčných čiar prislúchajúcich čistým zložkám  $\text{NaCl}$  a  $\text{CaF}_2$ .

### Súhrn

Metódou termickej analýzy sa preštudovala sústava  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  a zostrojil sa jej fázový diagram. Určilo sa presné zloženie eutektika a teplota eutektickej kryštalizácie (3,3 mol. %  $\text{NaCl}$ , 96,7 mol. %  $\text{CaF}_2$ ;  $780^\circ\text{C}$ ).

Röntgenovou fázovou analýzou sa potvrdilo, že sústava  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  je jednoduchá eutektická sústava.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ИМЕЮЩИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (I) ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$

К. МАТИШОВСКИИ, М. МАЛИНОВСКИИ

Институт неорганической химии Словацкой академии наук  
в Братиславе

Кафедра химической технологии неорганических веществ Словацкой высшей  
технической школы в Братиславе

### Выводы

Методом термического анализа исследована система  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  и построена соответствующая диаграмма состояния. Определены точный состав эвтектики и эвтектическая температура (3,3 мол. %  $\text{NaCl}$ , 96,7 мол. %  $\text{CaF}_2$ ;  $780^\circ\text{C}$ ).

Рентгеновский фазовый анализ показывает, что система  $\text{CaF}_2\text{—NaCl}$  является простой эвтектической системой.

Поступило в редакцию 25.11. 1959 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSE EINIGER VOM  
GESICHTSPUNKT DER ALUMINIUMERZEUGUNG WICHTIGER  
SYSTEME (I)  
PHASENDIAGRAMM DES SYSTEMS  $\text{CaF}_2$ — $\text{NaCl}$

K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen  
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

Zusammenfassung

Mittels der Methode der thermischen Analyse wurde das System  $\text{CaF}_2$ — $\text{NaCl}$  einem Studium unterworfen und dessen Phasendiagramm konstruiert. Es wurde die genaue Zusammensetzung des Eutektikums und die Temperatur der eutektischen Kristallisation (3,3 Mol. %  $\text{NaCl}$ , 96,7 Mol. %  $\text{CaF}_2$ ; 780 °C) bestimmt.

Durch Röntgenphasenanalyse wurde bestätigt, dass das System  $\text{CaF}_2$ — $\text{NaCl}$  ein einfaches eutektisches System ist.

In die Redaktion eingelangt den 25. 11. 1959

LITERATÚRA

1. Abramov G. A. a spol., *Teoretickéskije osnovy elektrometallurgii aluminija*, Moskva 1953. — 2. Belajev A. J., *Fiziko-chimickéskije processy pri elektrolize aluminija*, Moskva 1947. — 3. Fedotjev P. P., Iljinskij V. P., *Izvestija Politechničeskogo instituta* 20, 745 (1913). — 4. Ishaque M., *Bull. soc. chim. France* 127, (1952). — 5. Landolt—Börnstein M., *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik II*, T 3, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1956, 141. — 6. Pascal P., Jouniaux A., *Z. Elektrochem.* 19, 611 (1913). — 7. Perry J. H., *Chemical Engineers' Handbook*, New York—London 1941. — 8. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., *J. Elektrochem. Soc.* 102, 690 (1955).

Do redakcie došlo 25. 11. 1959

*Adresa autorov:*

*Inž. Kamil Matiašovský, kandidát technických vied, inž. Milan Malinovský, kandidát technických vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*