

**FYZIKÁLNO-CHEMICKÁ ANALÝZA NIEKTORÝCH SÚSTAV
DÔLEŽITÝCH Z HĽADISKA VÝROBY HLINÍKA (VI)
LIKVIDUS KRYOLITOVÉHO UHLA SÚSTAVY**



K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave
Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Úvod

Cieľom tejto práce bolo preštudovať likvidus sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{NaCl}$, ktorá vznikne pridaním NaCl do elektrolytov používaných bežne v praxi na výrobu hliníka. Uvedená sústava je priestorovým rezom päťzložkovej recipročnej sústavy Al^{3+} , Ca^{2+} , $\text{Na}^+ \parallel \text{F}^-$, Cl^- , O^{2-} [6]. Údaje o čiastkových sústavách, ohraničujúcich tento priestorový rez, sú v prácach [1—3, 5—9].

Experimentálna časť

Kryolitový uhol sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{NaCl}$ sa preštudoval metódou termickej analýzy a vizuálnou metódou. Použilo sa rovnaké zariadenie, chemikálie a pracovný postup ako v prácach [5, 6]. Ako hranice sledovanej oblasti sa volili tieto koncentrácie zložiek: 16,6 % AlF_3 , 20 % Al_2O_3 , 3 % CaF_2 a 20 % NaCl .¹

V koncentračnom polyédri sledovanej sústavy sa viedol priestorový rez s konštantným obsahom 3 % CaF_2 , v ktorom sa volili 4 rovinné rezy pri rôznych kryolitových pomeroch (K.P.), a to: rez *1,v,1,v* pri K.P. = 2,75, rez *2,v,1,v* pri K.P. = 2,5, rez *3,v,1,v* pri K.P. = 2,25 a rez *4,v,1,v* pri K.P. = 2. Rovinný rez s približne rovnakou koncentraciou CaF_2 pri K.P. = 3 sa sledoval pri štúdiu sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{NaCl}$ [6].

V koncentračných trojuholníkoch rovinných rezov sa viedli priamkové rezy odpovedajúce izokoncentrátam 0, 2, 4, ..., 20 % Al_2O_3 (po 2 % Al_2O_3) a 0, 4, 8, ..., 20 % NaCl (po 4 % NaCl). Priesečníky týchto priamkových rezov sú figuratívne body sledovaných vzoriek.

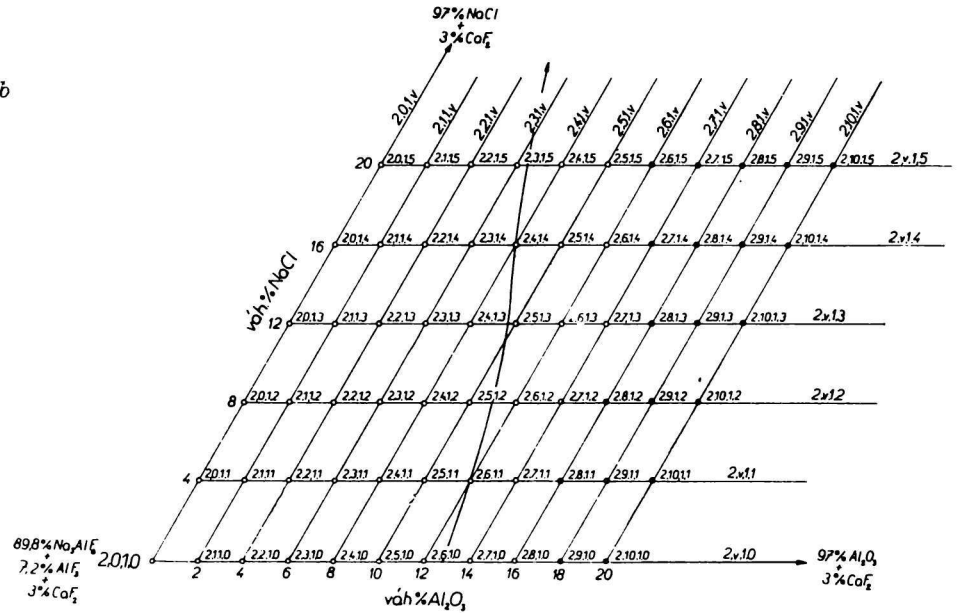
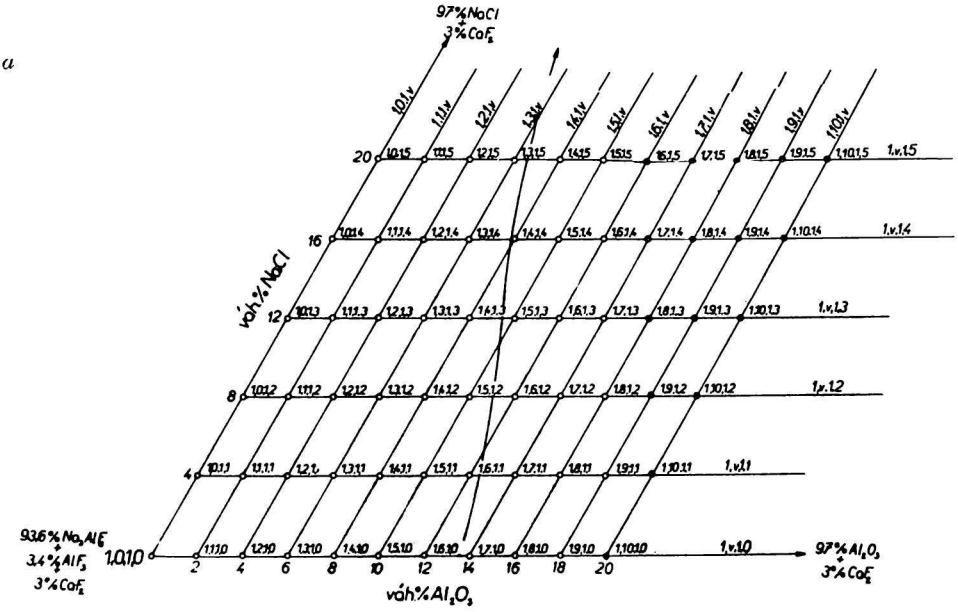
Kryolitové uhly koncentračných trojuholníkov rovinných rezov *1,v,1,v* — *4,v,1,v* s vyznačením priamkových rezov a figuratívnych bodov sledovaných vzoriek sú na obr. 1.

Rovnako ako v práci [7] sa nesledovali vzorky, ktorých teplota primárnej kryštalizácie je vyššia než ca 1050 °C. Figuratívne body týchto vzoriek sú na obr. 1 označené plným čiernym krúžkom.

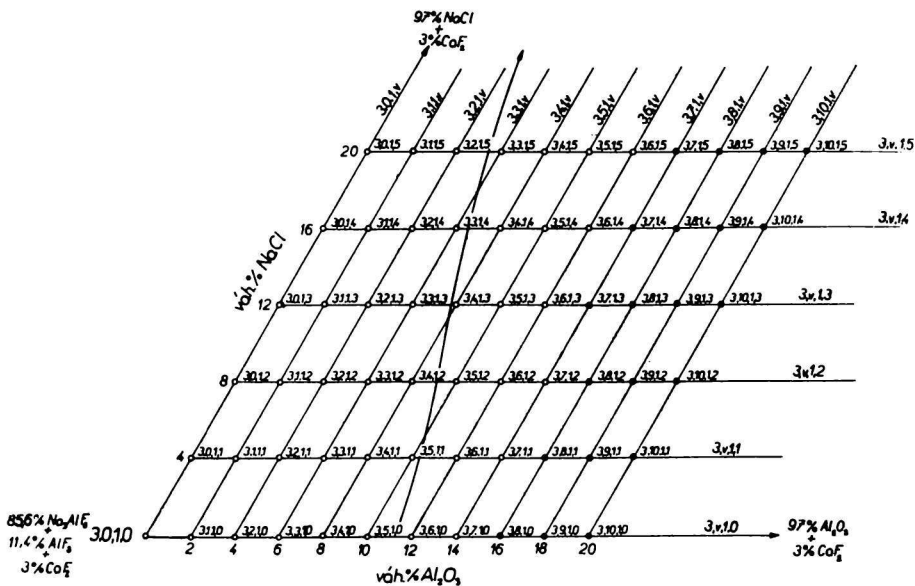
Rezy a body sú označené rovnakým spôsobom ako v prácach [6, 7].² Ako jednotky dĺžky sa pre jednotlivé zložky volili: pre AlF_3 body odpovedajúce K.P. = 2,75; 2,5; 2,25 a 2, pre Al_2O_3 2 %, pre CaF_2 3 % a pre NaCl 4 %.

¹ Všetky koncentrácie sú vyjadrené vo váhových %.

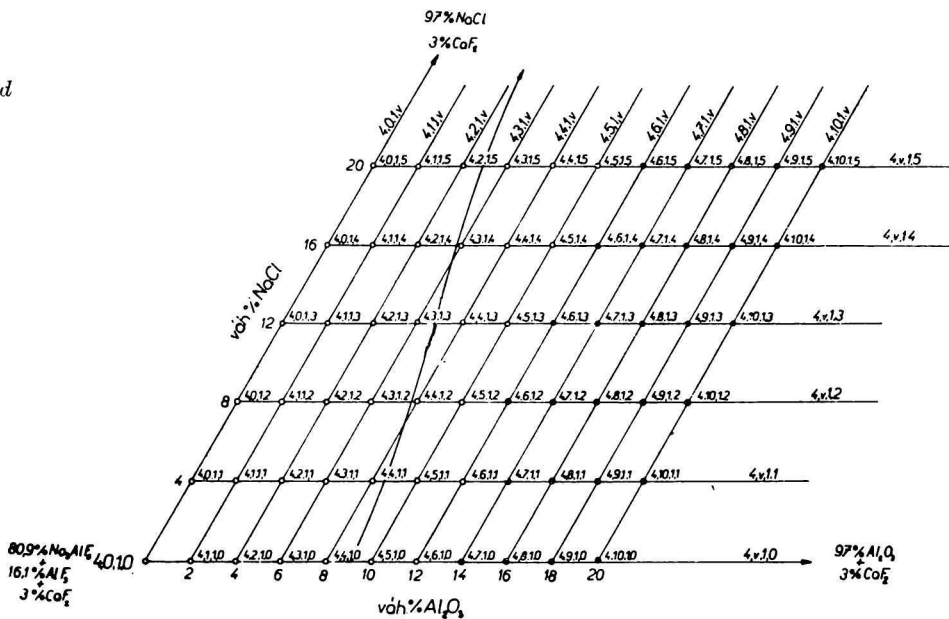
² Systém, ktorý sa použil na jednotné označovanie rezov a bodov, bude rozvedený v samostatnej práci.



Obr. 1. Kryolitový uhol koncentračných trojuholníkov
 a — rez 1, v, I, v; b — rez 2, v, I, v;

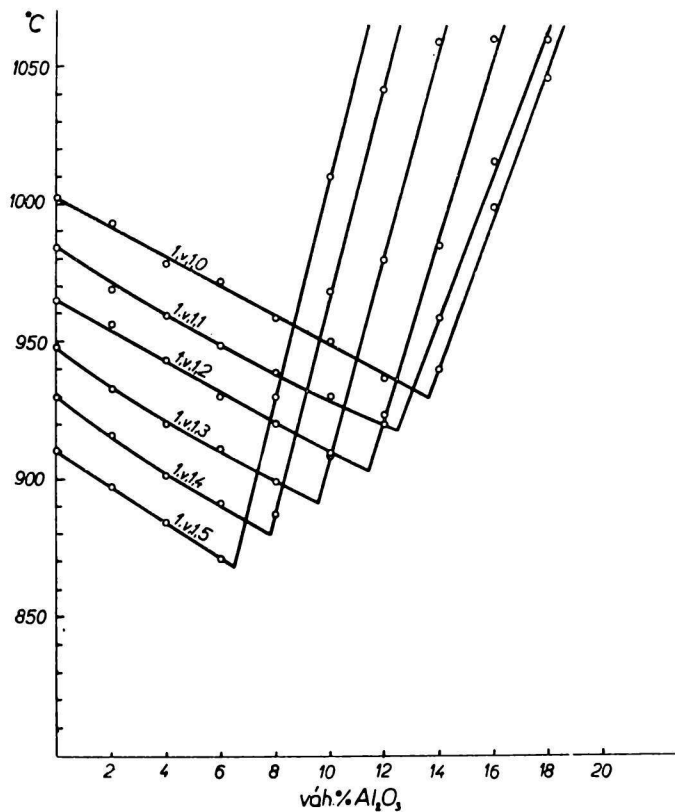


d

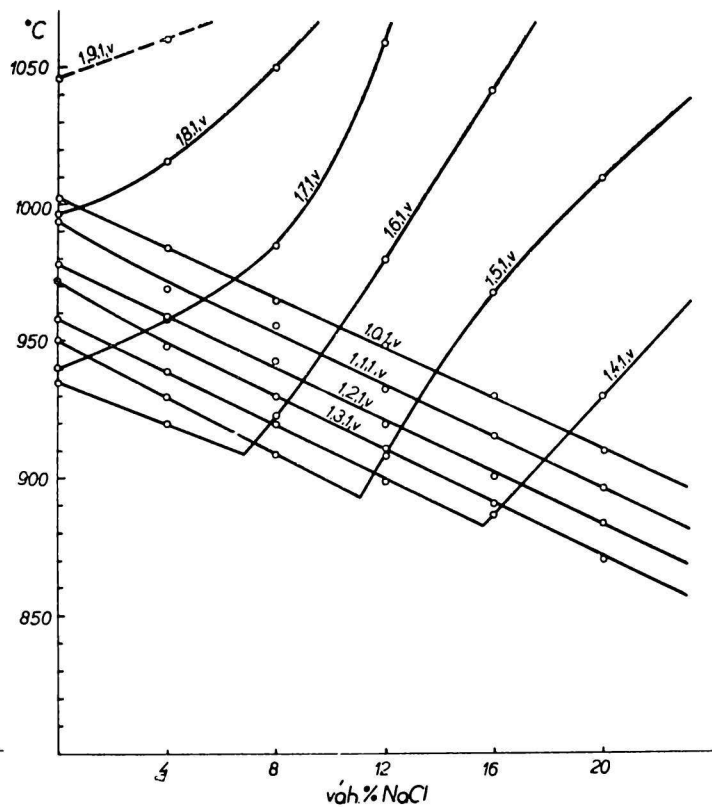


rovinných rezov s vyznačením priamkových rezov a bodov.

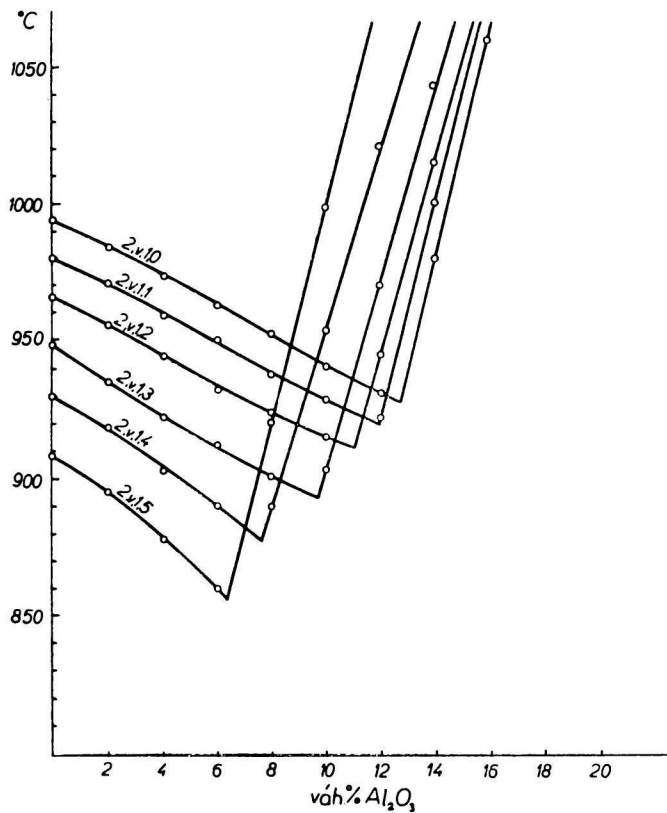
c — rez 3, v, I, v; d — rez 4, r, I, v.



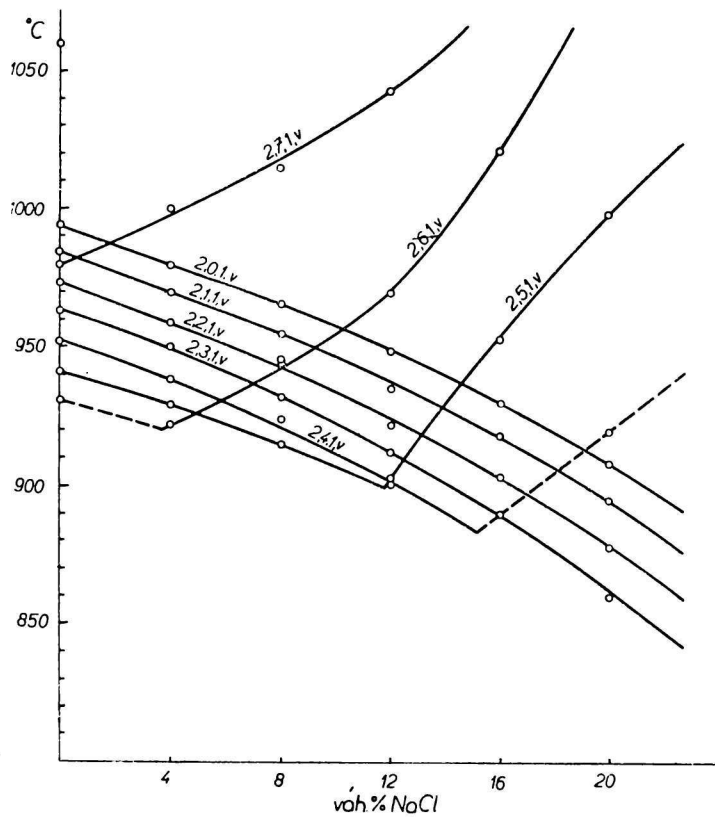
Obr. 2a. Likvidusy rezov 1,v,1,0 — 1,v,1,5.



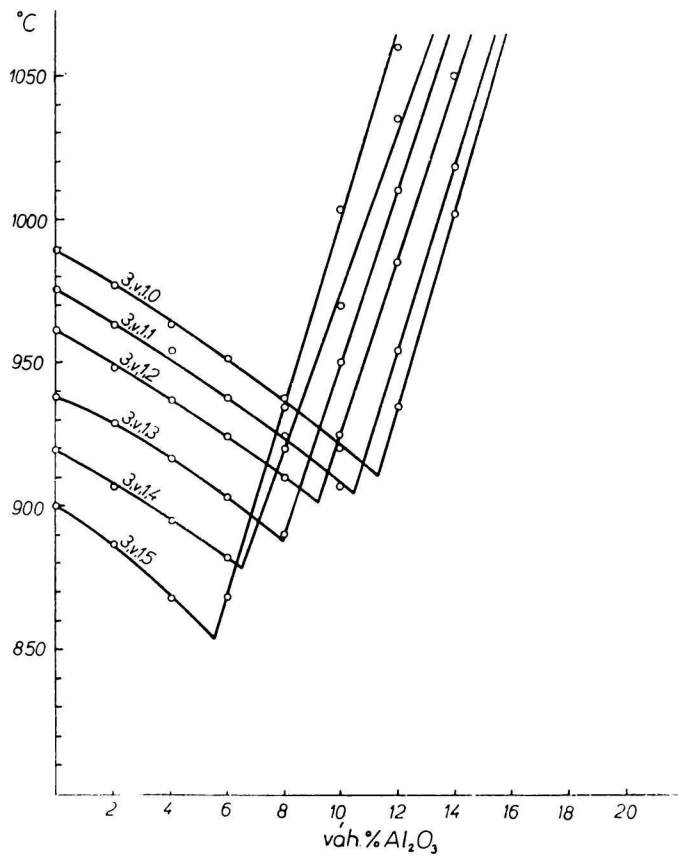
Obr. 2b. Likvidusy rezov 1,0,1,v — 1,9,1,v.



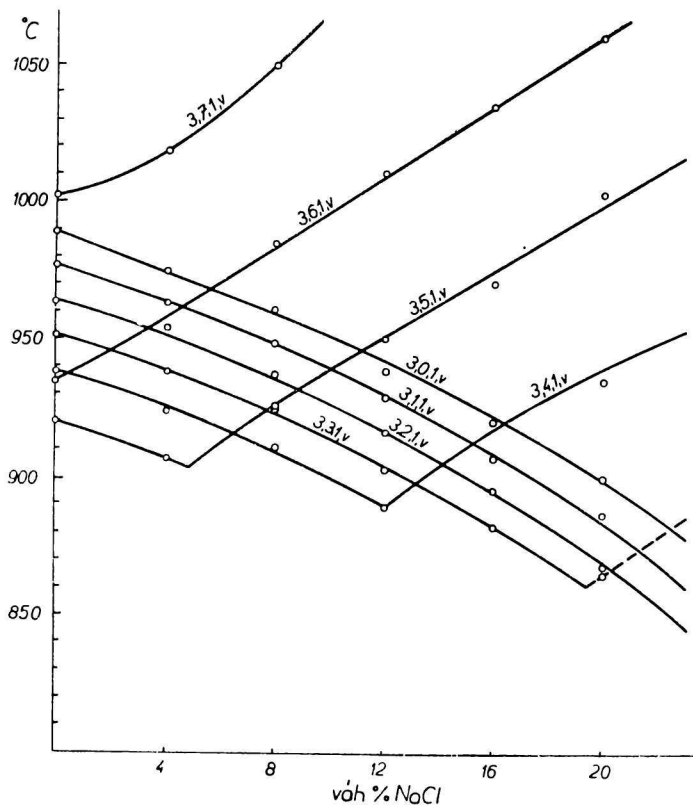
Obr. 3a. Likvidusny rezov 2, v, 1, 0 — 2, v, 1, 5.



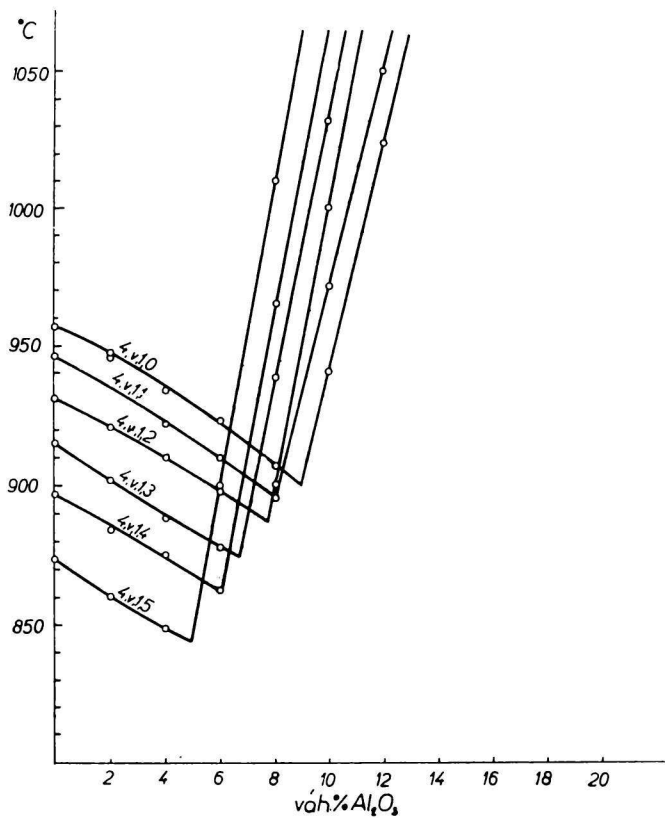
Obr. 3b. Likvidusny rezov 2, 0, 1, v — 2, 7, 1, v.



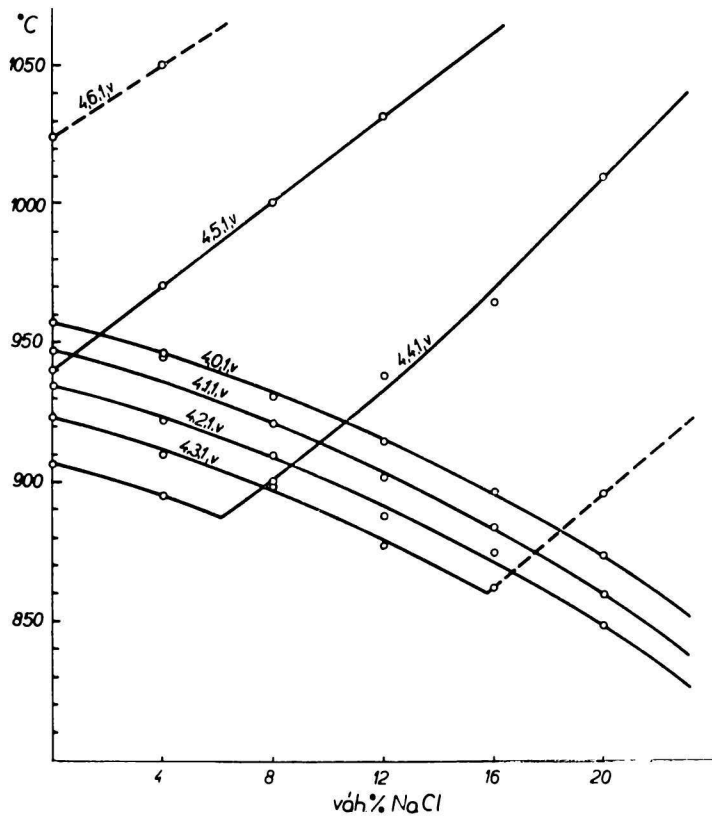
Obr. 4a. Likvidusy rezov 3, v, 1, 0 — 3, v, 1, 5.



Obr. 4b. Likvidusy 3, 0, 1, v — 3, 7, 1, v

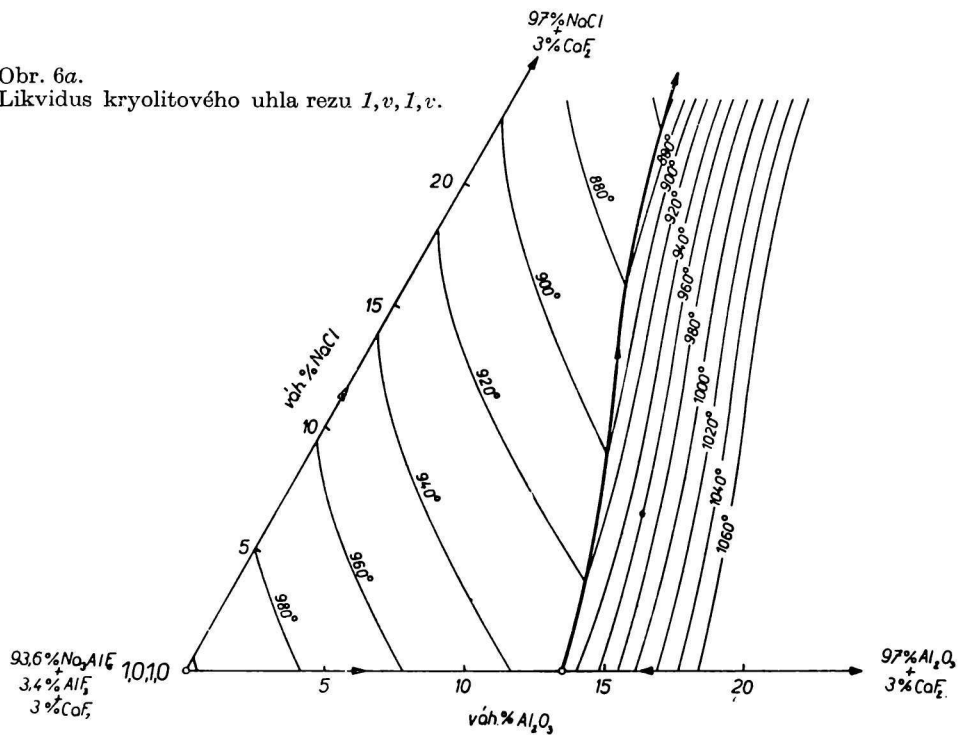


Obr. 5a. Likvidusy rezov 4, v, 1, 0 — 4, v, 1, 5.

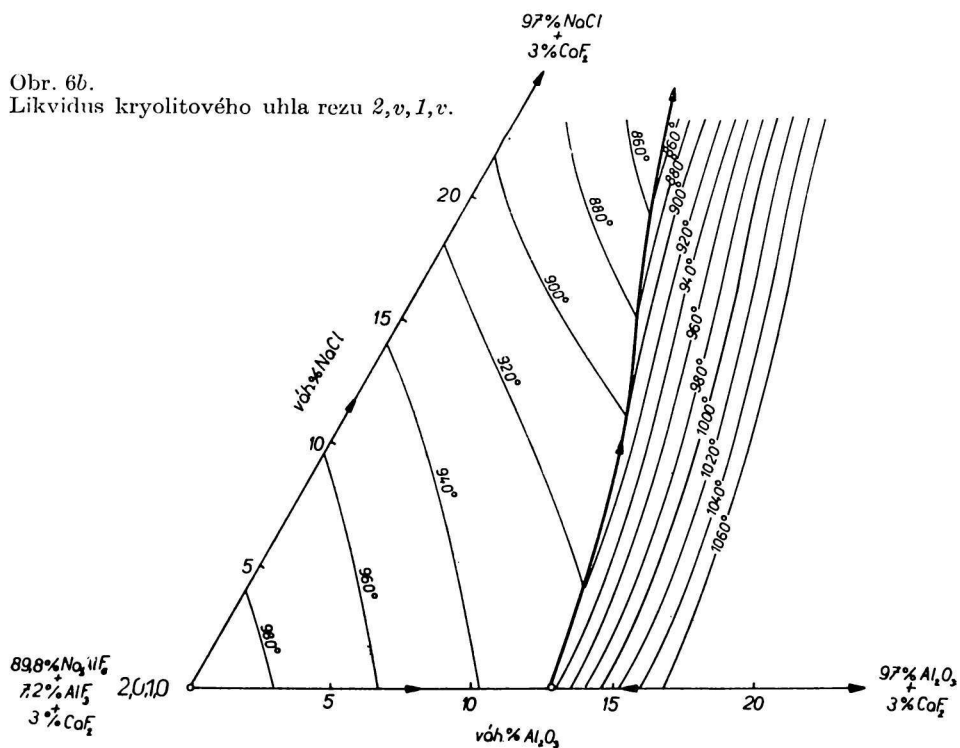


Obr. 5b. Likvidusy rezov 4, 0, 1, v — 4, 6, 1, v.

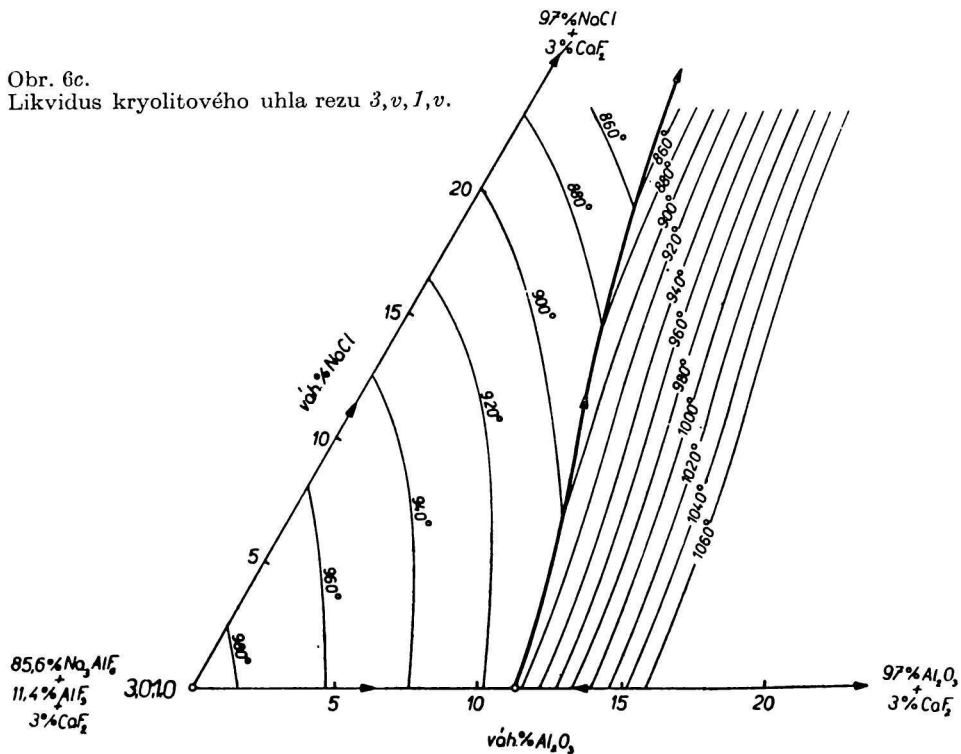
Obr. 6a.
Likvidus kryolitového uhla rezu I, v, I, v .



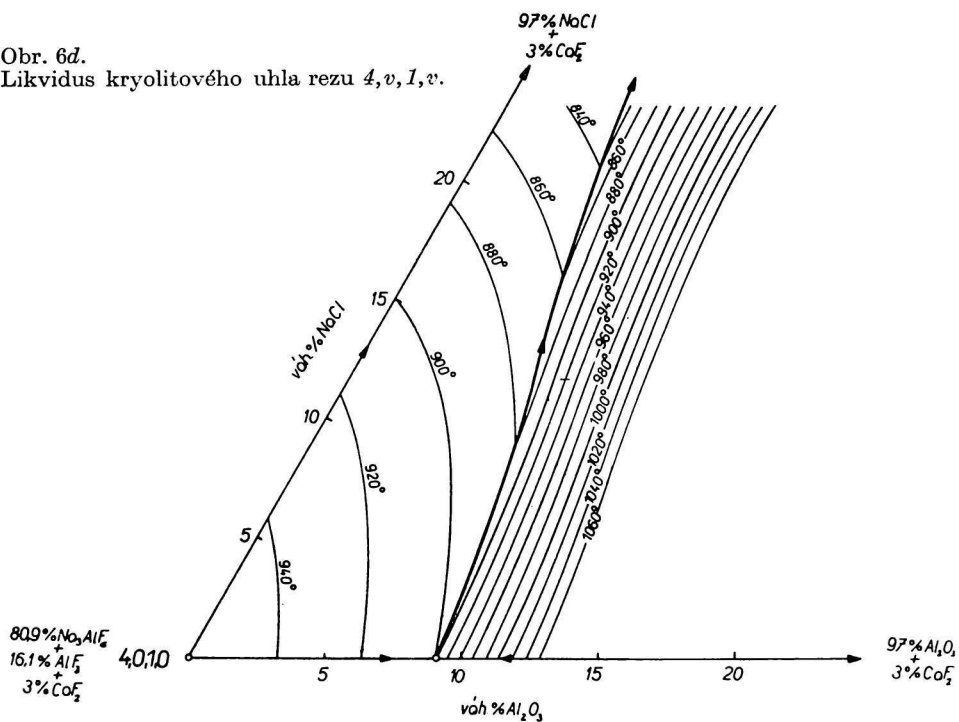
Obr. 6b.
Likvidus kryolitového uhla rezu $2, v, I, v$.



Obr. 6c.
Likvidus kryolitového uhla rezu 3, v, I, v.



Obr. 6d.
Likvidus kryolitového uhla rezu 4, v, I, v.



Na základe nameraných hodnôt sa zostrojili likvidusy priamkových rezov (obr. 2—5). Likvidusy kryolitových uhlov rovinných rezov $1, v, 1, v$ — $4, v, 1, v$ (obr. 6) sa zostrojili metódou vyhodnotenia likvidusov priamkových rezov.

Diskusia

Cieľom tejto práce, ktorá nadväzuje na výsledky predchádzajúcich prác [6, 7], bolo určiť, akým spôsobom ovplyvňuje NaCl ako prísada do elektrolytu na výrobu hliníka tavitelnosť elektrolytu a rozpustnosť Al_2O_3 .

Elektrolyty, bežne používané v súčasnej dobe pri výrobe hliníka, odpovedajú svojim zložením taveninám kryolitovej oblasti štvorzložkovej sústavy $Na_3AlF_6—AlF_3—Al_2O_3—CaF_2$.

Pri štúdiu päťzložkovej sústavy $Na_3AlF_6—AlF_3—Al_2O_3—CaF_2—NaCl$ sa postupovalo tým spôsobom, že sa niekoľko sérií rovinných rezov volilo tak, aby umožnili štúdium vplyvu rozličných kombinácií prísad. Najprv sa sledoval vplyv prísady NaCl do tavenín základnej dvojzložkovej sústavy $Na_3AlF_6—Al_2O_3$ a rezu trojzložkovej sústavy $Na_3AlF_6—Al_2O_3—CaF_2$ s maximálnou koncentráciou 4 % CaF_2 [6].

Fluorid vápenatý sa vnáša do elektrolytu s materiálom anód a so surovinami a jeho koncentrácia, pokiaľ sa úmyselne nepridáva, dosahuje hodnotu ca 3 až 4 %. V posledných rokoch sa používa ako samostatná prísada len v pomerne malej miere a je snaha nahradiť ho inými prísadami, ktoré by výraznejšie zlepšovali vlastnosti elektrolytu [3].

V práci [7] sa preštudoval vplyv NaCl na taveniny kryolitového uhla trojzložkovej sústavy $Na_3AlF_6—AlF_3—Al_2O_3$, čo umožnilo vyhodnotiť účinok prísady NaCl pri rôznych kryolitových pomeroch. Sledovanie tejto sústavy bolo nevyhnutné so zreteľom na to, že v súčasnej dobe sa vo výrobe bežne používajú kyslé elektrolyty. V práci [6] sa uvádza predpoklad, že prísadou chloridu sodného sa zvýši koncentrácia a v dôsledku toho i aktivita iónov Na^+ , čo vyvolá zmenu aktivitného modulu $a_{Na^+}/a_{Al^{3+}}$. Zvýšenie aktivitného modulu by mohlo nepriaznivo ovplyvniť procesy prebiehajúce na katóde, preto sa zvýšenie koncentrácie iónov Na^+ bude musieť pravdepodobne kompenzovať zvýšením koncentrácie iónov Al^{3+} prísadou AlF_3 .

Likvidusy rovinných rezov $1, v, 1, v$ — $4, v, 1, v$ (obr. 6) spolu s likvidusami priamkových rezov (obr. 2—5) umožňujú vyhodnotiť vplyv prísady NaCl do tavenín, ktoré svojim zložením zahŕňujú elektrolyty používané v praxi.

Z výsledkov tejto práce rovnako ako z prác [6, 7] vyplýva, že z hľadiska uvedených kritérií (tavitelnosť elektrolytu, rozpustnosť Al_2O_3) má prísada NaCl súčasne kladný i záporný vplyv.

Za základ pre vyhodnotenie sa použil likvidus rezu $2, v, 1, v$ (obr. 6b) a likvidusy odpovedajúcich priamkových rezov (obr. 3). Predpokladá sa, že tento rez pri $K.P. = 2,5$ sa najviac približuje zloženiu tavenín, ktoré by mohli prísť do úvahy ako elektrolyt pre výrobu hliníka.

Chlorid sodný v značnej miere znižuje teplotu primárnej kryštalizácie tavenín v oblasti primárnej kryštalizácie kryolitu, ktorá je dôležitá z praktického hľadiska. Prísada 20 % NaCl znižuje teplotu primárnej kryštalizácie o 85 až 105 °C, čo odpovedá zníženiu ca 4—5 °C/1 % NaCl. Z hľadiska zníženia tavitelnosti elektrolytu pôsobí NaCl účinnejšie než AlF_3 (2—3 °C/1 % AlF_3)³ a CaF_2 (1—3 °C/1 % CaF_2).⁴

Z uvedeného rozboru vyplýva, že vhodnou kombináciou prísad NaCl a AlF_3 by sa dal pripraviť elektrolyt s teplotou primárnej kryštalizácie podstatne nižšou, než sa používa v súčasnej dobe. Zníženie tavitelnosti je veľmi dôležité z hľadiska výroby, keďže úzko súvisí s možnosťou zvyšovania intenzity prúdu a tým i produktivity priemyselných elektrolyzéroov [3]. Možno predpokladať, že zníženie teploty elektrolytu, umožnené znížením jeho tavitelnosti, bude mať priaznivý vplyv na zníženie rozpustnosti hliníka v elektrolyte a povedie teda k zvyšovaniu prúdového výťažku a prejaví sa aj v zmenšenom úniku plyných zlúčenín fluóru.

Možnosť použitia vyšších koncentrácií prísad je však z hľadiska súčasnej technológie obmedzená ich vplyvom na zníženie rozpustnosti Al_2O_3 v elektrolyte. V tavenine o K. P. = 2,5 s obsahom 3 % CaF_2 sa pri 950 °C rozpustí 13,2 % Al_2O_3 .⁵ Pri koncentrácii 10 % NaCl sa rozpustnosť Al_2O_3 zníži na ca 11,5%,⁶ čo predstavuje úbytok 1,7 %, t. j. ca 13 % pôvodného množstva. Prísada 20 % NaCl zníži rozpustnosť Al_2O_3 na ca 8,75 %, ⁵ čo znamená absolútny úbytok 4,45 % a relatívne zmenšenie rozpustnosti o ca 34 %. Pri porovnaní týchto hodnôt je zřejmé, že závislosť rozpustnosti Al_2O_3 od koncentrácie NaCl nie je lineárna a zníženie je relatívne vyššie pri vyšších koncentráciách NaCl.

Vplyv prísady AlF_3 na zníženie rozpustnosti Al_2O_3 v tavenine v tejto oblasti koncentrácií (medzi K. P. = 2,25—3) je približne lineárny. Absolútne zníženie rozpustnosti, spôsobené prísadou AlF_3 , je oniečo vyššie než v prípade NaCl. Zvýšeniu koncentrácie AlF_3 o 1 % odpovedá zníženie rozpustnosti Al_2O_3 o ca 0,3 %.⁷ Uvedené hodnoty rozpustnosti platia pre teplotu 950 °C. Je zřejmé, že keby sa pridaním NaCl a AlF_3 do elektrolytu znížila teplota elektrolýzy pod túto hodnotu, došlo by k ďalšiemu zníženiu rozpustnosti Al_2O_3 , čo by si pri dnešnej technológii vyžiadalo zmenu v režime dávkovania Al_2O_3 .

³ Tieto údaje sa získali vyhodnotením likvidusov priamkových rezov prislúchajúcich rovinným rezom pri K. P. = 2,75, 2,5 a 2,25.

⁴ Uvedené hodnoty sme dostali porovnaním likvidusov priamkových rezov (obr. 2—5) s odpovedajúcimi diagramami v práci [7].

⁵ Hodnota odčítaná z diagramu na obr. 3a.

⁶ Hodnota interpolovaná z diagramu na obr. 6b.

⁷ Približná hodnota, vypočítaná na základe údajov interpolovaných z diagramov na obr. 6.

Pre voľbu optimálnych koncentrácií sledovaných prísad budú okrem uvedeníh faktorov rozhodujúce výsledky štúdia ich vplyvu aj na ostatné parametre dôležité z hľadiska výroby [3, 4], čo bude predmetom ďalšieho výskumu.

Na experimentálnej časti práce sa zúčastnil Š. Pomóthy, diplomant Katedry anorganickej technológie SVŠT.

Сúhrn

Metódou TA a vizuálnou metódou sa preštudoval kryolitový uhol sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$ a určil sa vplyv prísady NaCl na tavitelnosť elektrolytu a rozpustnosť Al_2O_3 . V sledovanej oblasti sa zvolili 4 rovinné rezy s konštantným obsahom 3 % CaF_2 pri rôznych kryolitových pomeroch (K.P. = 2,75; 2,5; 2,25 a 2) a zostrojili sa ich likvidusy.

Vyhodnotením rezu pri K.P. = 2,5 sa zistilo, že prísada NaCl znižuje teplotu kryštalizácie tavenín v oblasti primárnej kryštalizácie kryolitu o 4 až 5 °C/1 % NaCl. Z tohto hľadiska je účinnjšia než bežne používaná prísada AlF_3 (2—3 °C/1 % AlF_3).

Zistilo sa, že prísada NaCl znižuje rozpustnosť Al_2O_3 v elektrolyte. Závislosť zníženia rozpustnosti Al_2O_3 od koncentrácie NaCl v tavenine nie je lineárna. V sledovanej oblasti je zníženie relatívne vyššie pri vyšších koncentráciách NaCl. Prísada NaCl znižuje rozpustnosť v menšej miere než prísada AlF_3 . Stredná hodnota, o ktorú klesá rozpustnosť Al_2O_3 vplyvom prísady NaCl pri teplote 950 °C, je ca 0,2 % Al_2O_3 /1 % NaCl oproti ca 0,3 % Al_2O_3 /1 % AlF_3 .

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ, ИМЕЮЩИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (VI) ЛИКВИДУС КРИОЛИТОВОГО УГЛА СИСТЕМЫ $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$

K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе
Кафедра химической технологии неорганических веществ
Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Методом ТА и визуальным методом изучен криолитовый угол системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$; определено влияние добавки NaCl на температуру первичной кристаллизации расплавов и растворимость глинозема. В исследованной области системы избраны четыре плоскостных разреза с постоянным содержанием 3 % (вес.) CaF_2 при различных криолитовых отношениях (К.О. = 2,75; 2,5; 2,25; 2) и построены их ликвидусы.

При оценке данных относящихся к разрезу при К.О. = 2,5 обнаружено, что добавка NaCl понижает температуру кристаллизации расплавов в области первичного выделения криолита на 4—5°/1 % NaCl и является с этой точки зрения более эффективной чем обычно применяемая добавка AlF_3 (2—3°/1 % AlF_3).

Обнаружено, что добавка NaCl понижает растворимость глинозема в электролите. Зависимость понижения растворимости глинозема от концентрации NaCl в расплавах не линейная. В исследованной области это понижение относительно большее при более

высоких концентрациях NaCl. Добавка NaCl понижает растворимость глинозема в меньшей степени чем добавка AlF_3 . Среднее значение, на которое понижается растворимость глинозема вследствие воздействия NaCl при температуре 950° равно приблизительно $0,2\% Al_2O_3/1\% NaCl$ по сравнению с приближ. $0,3\% Al_2O_3/1\% AlF_3$.

Поступило в редакцию 15. 9. 1960 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSE
EINIGER VOM GESICHTSPUNKT
DER ALUMINIUMERZEUGUNG WICHTIGER SYSTEME (VI)
LIQUIDUS DES KRYOLITHWINKELS DES SYSTEMS



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 TA und der visuellen Methode wurde der Kryolithwinkel des Systems $Na_3AlF_6—AlF_3—Al_2O_3—CaF_2—NaCl$ studiert und der Einfluss eines Zusatzes von NaCl auf die Schmelzfähigkeit des Elektrolyten und die Löslichkeit des Al_2O_3 bestimmt. In dem untersuchten Gebiet wurden 4 Planschnitte mit einem konstanten Gehalt von 3 % CaF_2 bei verschiedenen Kryolithverhältnissen (K.V. = 2,75; 2,5; 2,25; 2,0) gewählt und deren Liquidusdiagramme konstruiert.

Durch Auswertung des Planschnitts beim K.V. = 2,5 wurde festgestellt, dass ein Zusatz von NaCl die Kristallisationstemperatur der Schmelzen im Gebiet der primären Kristallisation des Kryoliths um $4—5^\circ C/1\% NaCl$ erniedrigt. Von diesem Gesichtspunkt aus ist ein solcher Zusatz wirksamer, als der gewöhnlich verwendete Zusatz von AlF_3 ($2—3^\circ C/1\% AlF_3$).

Es wurde festgestellt, dass ein Zusatz von NaCl die Löslichkeit von Al_2O_3 im Elektrolyten erniedrigt. Die Abhängigkeit der Erniedrigung der Löslichkeit von Al_2O_3 von der NaCl-Konzentration in der Schmelze ist nicht linear. Im untersuchten Gebiet ist diese Erniedrigung bei höheren NaCl-Konzentrationen relativ höher. Ein Zusatz von NaCl erniedrigt die Löslichkeit in geringerem Masse als ein Zusatz von AlF_3 . Der Mittelwert, um welchen die Löslichkeit des Al_2O_3 durch den Einfluss eines NaCl-Zusatzes bei einer Temperatur von $950^\circ C$ sinkt, beträgt ca. $0,2\% Al_2O_3/1\% NaCl$, gegenüber ca. $0,3\% Al_2O_3/1\% AlF_3$.

In die Redaktion eingelangt den 15. 9. 1960

LITERATÚRA

1. Abramov G. A. a spolupracovníci, *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgii aluminija*, Moskva 1953. — 2. Belajev A. I., Rapoport M. B., Firsanova L. A., *Elektrometallurgija aluminija*, Moskva 1953. — 3. Belajev A. I., Chem. zvesti 13, 699 (1959). — 4. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 258 (1960). — 5. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 353 (1960). — 6. Matiašovský K., Mali-

novský M., Chem. zvesti 14, 551 (1960). — 7. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 15, 241 (1961). — 8. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., J. Electrochem. Soc. 102, 648 (1955). — 9. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., J. Electrochem. Soc. 102, 690 (1955).

Do redakcie došlo 15. 9. 1960

Adresa autorov:

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