
EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

**Príspevok k metodike merania kritickej prúdovej hustoty
pri elektrolýze kryolitových tavenín**

K. MATIAŠOVSKÝ, V. DANĚK, M. MALINOVSKÝ

*ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava**Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

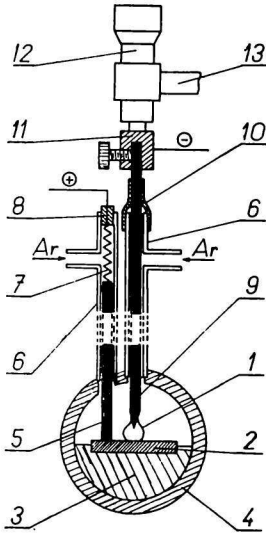
Pri posudzovaní vhodnosti použitia rozličných látok ako prísad do elektrolytu na výrobu hliníka sa musí brať do úvahy ich vplyv na vznik anódového efektu. Mierou tohto vplyvu je kritická prúdová hustota (J_{kr}). Štúdium závislosti J_{kr} od zloženia elektrolytu je predmetom celého radu prác vo svetovej odbornej literatúre. Veľmi dôkladne bola preštudovaná základná sústava $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ [1—4, 6, 7, 10—12]. Vplyv rozličných prísad do tavenín tejto sústavy je vyhodnotený v prácach [1, 3—7, 12].

Metódy, ktoré použili jednotliví autori pri meraní J_{kr} , sú po experimentálnej stránke, ako aj časovo značne náročné a na meranie je potrebné veľké množstvo čistých chemikálií, čo je nevýhodné najmä so zreteľom na pomerne zložitú prípravu čistého kryolitu, kde sa musí ako východiskový produkt použiť sublimovaný fluorid hlinitý. Hľadala sa preto metóda, ktorá by pri použití čo najmenších návažkov umožnila uskutočniť rýchle orientačné merania, pričom priemerné hodnoty z veľkého počtu nameraných veličín by sa mohli overiť niektorou klasickou metódou. Preskúvala sa možnosť použitia mikroelektrolýzy, ktorá sa pôvodne používala pri štúdiu zmáčavosti uhlíkových materiálov [13], resp. pri kvalitatívnom sledovaní anódového efektu [12]. Preštudovala sa závislosť J_{kr} od koncentrácie Al_2O_3 v sústave $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$. Okrem merania J_{kr} sa pri niektorých taveninách tejto sústavy sledovala aj zmáčavosť grafitu taveninou pri rôznych podmienkach.

Experimentálna časť
Zariadenie

Na mikroelektrolýzu sa prispôbilo zariadenie opísané v práci [9], ktoré sa použilo pri sledovaní zmáčavosti uhlíkových materiálov kryolitovými taveninami. Grafitová platnička o rozmeroch $30 \times 20 \times 5$ mm, na ktorej bola umiestená kvapka taveniny, bola zapojená ako anóda. Prúd sa privádzal uhlíkovou tyčou dĺžkou 300 mm, \varnothing 6 mm, ktorá bola na hornom konci pomedená. Tyč prechádzala kremennou rúrkou, ktorou sa súčasne do pece vháňal vysušený argón zbavený kyslíka (obr. 1). V hornej časti kremennej rúrky bola pružina, ktorá pritlačala tyč na podložku a zároveň slúžila ako prívod prúdu.

Katódou bola uhlíková tyč o \varnothing 4 mm; dlhá 300 mm, zahrotená na spodnom konci, ktorý bol ponorený do taveniny. Katóda bola takisto umiestená v kremennej rúrke, ktorou sa privádzal argón. Gumové tesnenie na hornom konci rúrky umožňovalo v rozmedzí niekoľko mm vertikálny posun elektródy. Horná pomedená časť katódy bola uchytaná

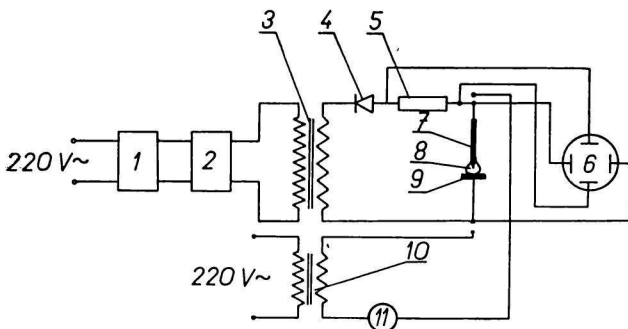


Obr. 1. Schéma zapojenia elektród.

1. vzorka, 2. grafitová platnička (anóda), 3. alundová podložka, 4. pecná rúrka, 5. prívod prúdu k anóde, 6. kremená rúrka, 7. pružina, 8. gumová zátka, 9. katóda, 10. gumové tesnenie, 11. objímka, 12. mikrometrická skrutka, 13. držiak skrutky.

v objímke pripevnenej na mikrometrickej skrutke. Na objímke bol priletovaný druhý prívod prúdu.

Elektródy sa polarizovali jednosmerným prúdom. Pri sledovaní zmačavosti v rozličných fázach elektrolyzy sa ako zdroj prúdu používala batéria akumulátorov o konštantnom napätí 18 V; prúd pre elektrolyzu sa reguloval pomocou reostatu. Vzhľadom na to, že toto zapojenie neumožňovalo rýchlu zmenu napätia v širokom rozmedzí, ktoré bolo potrebné pri meraní J_{kr} , použil sa v druhej časti práce usmernený prúd. Schéma zapojenia je na obr. 2. Prúd zo siete sa viedol cez stabilizátor a autotransformátor na delič napätia, kde sa transformoval na 24 V. Na usmernenie sa použila jednocestná germániová dióda 24 NP 70. Ako indikačný prístroj slúžil osciloskop. Pri meraní sa po zapojení jednosmerného prúdu plynule zvyšovalo napätie na plnú hodnotu 24 V počas 1/200 s. Na obrazovke



Obr. 2. Schéma použitého zariadenia.

1. stabilizátor, 2. autotransformátor, 3. transformátor 220/24 V, 4. germániová dióda, 5. odpor, 6. osciloskop BM 243, 7. katóda, 8. vzorka, 9. anóda, 10. transformátor 220/6,3 V, 11. žiarovka.

sa zaznamenávala závislosť $I = f(E)$. Obrazovka osciloskopu sa nakalibrovala tak, aby každej hodnote, odčítanej na vertikálnej osi, zodpovedala určitá hodnota intenzity jednosmerného prúdu. Záznam osciloskopu sa fotografoval.

Aby ponor katódy bol pri každom pokuse rovnaký, zapojil sa na elektródy cez prepínač pomocný sekundárny okruh, napájaný cez transformátor zo siete. Po rozsvietení žiarovky, ktorá indikovala uzavretie okruhu, katóda sa pomocou mikrometrickej skrutky ponorila do hĺbky 2 mm.

Meranie sa vykonalo pri teplote 1010 °C. Na meranie teploty sa použil termočlánok PtRh/Pt a milivoltmeter Metra Blansko. Pomocou lupy sa teplota dala odčítať s presnosťou ± 1 °C. Pec sa pomocou zariadenia opísaného v práci [8] termostatovala s presnosťou ± 2 °C.

Chemikálie

Použili sa rovnaké chemikálie ako v práci [9], ktoré sa pred upotrebením vyžíhali pri 600 °C.

Podložné platničky boli z grafitu zn. EK-25; na prívod prúdu k anóde a ako katóda sa použili tyče z uhlíka zn. ST, výrobok Kablo, n. p., Topolčany.

Pracovný postup

Pri sledovaní zmeny zmáčavosti v rozličných fázach pokusu sa použili vzorky o koncentracii 3 a 6 % Al_2O_3 .

Pri štúdiu závislosti J_{kr} od koncentrácie Al_2O_3 sa zvolili body o zložení: 1,4; 3; 6; 9 a 12 % Al_2O_3 . Vzhľadom na to, že použitý kryolit obsahoval 1,4 % Al_2O_3 , bralo sa toto množstvo do úvahy pri výpočte návažkov.

Zhomogenizovaná práškovitá vzorka sa nasypala kremennou rúrkou na grafitovú platničku do vyhriatej pece. Na vsypanie vzorky sa používala ochranná rúrka katódy. Nato sa vsunula do pece katóda, ktorá sa po roztavení vzorky a zapnutí pomocného okruhu ponorila do vytvorenej kvapky, pomocný okruh sa vypol a začal sa privádzať jednosmerný prúd. Pri sledovaní zmáčavosti sa vzorka elektrolyzovala bez regulácie napätia až do vzniku anódového efektu. Kvapka sa fotografovala pred ponorením a ponorením katódy (pri prechode striedavého prúdu), na začiatku elektrolýzy a po vzniku anódového efektu. Postup pri fotografovaní a vyhodnocovaní snímok bol rovnaký ako v práci [9].

Pri meraní J_{kr} sa na oscilogramoch odčítala pomocou kalibračnej krivky kritická intenzita. Aby sa mohla vypočítať plocha anódy (styčná plocha kvapky a podložky), nasnímkovali sa stabilne upevneným fotografickým prístrojom valčeky o známom priemere umiestené na podložke v mieste kvapky a určil sa prepočítavací koeficient. Každá kvapka sa fotografovala súčasne so zavedením jednosmerného prúdu, na negatívne sa pod mikroskopom so stupnicou odčítal priemer styčnej plochy a vynásobením koeficientom sa vypočítal skutočný priemer. Zo známeho priemeru kvapky a kritickej intenzity sa vypočítala J_{kr} .

Meranie sa pri každom bode niekoľkokrát opakovalo s novým návažkom, aby sa zistila reprodukovateľnosť nameraných hodnôt.

Diskusia

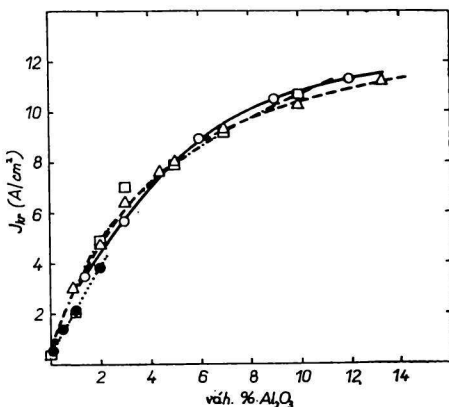
Výsledky sledovania zmáčavosti grafitu kryolitovými taveninami plne potvrdili údaje J. A. Žemčužinovej a A. I. Beľajeva [13] a A. Vajnu

[12]. Pri katodickej polarizácii sa zmáčavosť grafitu silne zväčšuje, naproti tomu anodická polarizácia má za následok zníženie zmáčavosti.

Pri elektrolýze, keď bola podložka zapojená ako anóda, dochádzalo na rozhraní s taveninou k tvorbe bubliniek plynu, ktoré sa uvoľňovali z elektródy a kvapka ustavične „pulzovala“, takže uhol zmáčania sa menil. Kvapka pôvodne priehľadná sa v okolí katódy zakalila, pravdepodobne v dôsledku tvorby kovovej hmlы [12]. V určitej fáze elektrolýzy sa bublinky prestali uvoľňovať, narastali v kvapke a súčasne sa spájali, v dôsledku čoho sa sústavne zmenšovala styčná plocha medzi elektródou a taveninou a klesala intenzita prúdu prechádzajúceho elektrolýzom. Tento proces prebiehajúci bezprostredne pred vznikom anódového efektu možno zrejme pripísať kvalitatívnej zmene plynnej fázy, ktorá vzniká na anóde [1, 3, 12]. Vznik anódového efektu sa prejavil prerušením elektrolýzy. Kvapka taveniny mala po stuhnutí tvar zrezanej dutej gule.

Pre získanie výsledkov zafažených čo najmenšou chybou bolo potrebné znížiť trvanie celého merania, ako aj samotnej elektrolýzy na minimum, aby sa zabránilo zmenám v zložení taveniny v dôsledku vyparovania a selektívneho vsakovania povrchovo aktívnych zložiek do grafitovej podložky [9] a v dôsledku elektrolýzy, čo by pri malom množstve vzorky mohlo úplne skresliť výsledky merania. Použitie usmerneného prúdu umožnilo veľmi rýchlu zmenu napätia. Vlastné meranie, ktoré slúžilo ako podklad pre vyhodnocovanie, uskutočnilo sa za 1/200 s., takže zmena zloženia vzorky v dôsledku elektrolýzy sa prakticky vylúčila a vzhľadom na krátke trvanie celého pokusu od roztavenia vzorky po skončenie merania sa podstatne obmedzila možnosť zmeny zloženia v dôsledku uvedených faktorov.

Pri štúdiu závislosti J_{kr} od koncentrácie kysličníka hlimitého v sústave $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ sa pri každej vzorke vykonali tri paralelné merania. Aby sa zistila reprodukovateľnosť nameraných hodnôt, stanovila sa J_{kr} pri vzorke



Obr. 3. Závislosť J_{kr} od koncentrácie Al_2O_3 .
 △ údaje G. A. Abramova,
 ● údaje A. Vajnu,
 □ údaje A. I. Belajeva,
 ○ údaje autorov.

s obsahom 3 % Al_2O_3 postupne desaťkrát vždy s novým návažkom. Maximálna odchýlka jednotlivého merania od aritmetického priemeru bola $0,7 \text{ A/cm}^2$. Pri troch meraniach bol maximálny rozdiel medzi nezávisle nameranými hodnotami $1,1 \text{ A/cm}^2$. Aritmetické priemery nameraných výsledkov sú znázornené na obr. 3 spolu s údajmi G. A. Abramova [1], A. I. Belajeva [5] a A. Vajnu [12].

Dobrá zhoda dosiahnutých výsledkov s výsledkami prác uvedených autorov potvrdzuje, že metóda mikroelektrolýzy sa môže použiť pri meraní J_{kr} v sústavách tohto typu. Napriek tomu, že hodnoty namerané pri jednotlivých meraniach sú v porovnaní s výsledkami stanovenými metódou uvádzanou v literatúre [1] zatažené podstatne väčšou chybou, sú zrejmé výhody použitia mikroelektrolýzy vzhľadom na to, že s pomerne jednoduchým zariadením umožňuje rýchle orientačné meranie, pričom je potrebné minimálne množstvo chemikálií.

Súhrn

Overila sa možnosť použitia mikroelektrolýzy na meranie kritickej prúdovej hustoty pri elektrolýze kryolitových tavenín. Sledoval sa vplyv koncentrácie kyslíčnika hlinitého na kritickú prúdovú hustotu tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$. Porovnaním získaných výsledkov s údajmi literatúry sa potvrdilo, že táto metóda sa môže s výhodou použiť pri rýchlych orientačných meraniach.

Súčasne sa sledovala zmáčavosť grafitu v rozličných fázach elektrolýzy. Potvrdilo sa, že pri katodickej polarizácii sa zmáčavosť grafitu silne zväčšuje, naproti tomu anodická polarizácia vyvoláva zníženie zmáčavosti.

К МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

К. Матишовски, В. Данек, М. Малиновски

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук, Братислава
Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Проверялась возможность применить микроэлектролиз для измерения критической плотности тока при электролизе криолитовых расплавов. Изучалось влияние различных концентраций Al_2O_3 на критическую плотность тока расплавов системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$. При сравнении полученных результатов с литературными данными подтвердилось, что этот метод можно хорошо применить для быстрых ориентировочных определений.

Одновременно исследовалась смачиваемость графита на разных этапах электролиза. Подтвердилось, что при катодной поляризации смачиваемость графита сильно повышается, в то время как при анодной понижается.

BEITRAG ZUR METHODIK DES MESSENS DER KRITISCHEN STROMDICHTEN
BEI DER ELEKTROLYSE VON KRYOLITHSCHMELZEN

K. Matiašovský, V. Daněk, M. Malinovský

ČSAV, Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
BratislavaLehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wird die Möglichkeit der Anwendung einer Mikroelektrolyse für die Messung der kritischen Stromdichte bei der Elektrolyse von Kryolithschmelzen experimentell nachgeprüft. Der Einfluss der Konzentration des Al_2O_3 auf die kritische Stromdichte der Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ wird untersucht. Durch einen Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Angaben der Literatur konnte bestätigt werden, dass man diese Methode mit Vorteil bei raschen orientierenden Messungen anwenden kann.

Zugleich wurde das Benetzungsvermögen des Graphits in den verschiedenen Phasen der Elektrolyse untersucht. Dabei wurde bestätigt, dass sich bei der kathodischen Polarisation das Benetzungsvermögen des Graphits stark vergrößert, und dass demgegenüber die anodische Polarisation eine Erniedrigung des Benetzungsvermögens hervorruft.

LITERATÚRA

1. Abramov G. A., Veľukov M. M., Gupalov I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretické osnovy elektrometallurgii aluminija*, 350. Metallurgizdat, Moskva 1953.
2. Arndt K., Probst G., *Z. Elektrochem.* **29**, 323 (1923).
3. Belajev A. I., Žemčuzina J. A., Firsanova L. A., *Fizičeskaja chimija rasplavlennych solej*, 301. Metallurgizdat, Moskva 1957.
4. Belajev A. I., *Elektrolit aluminijevych vann*, 49, 142. Metallurgizdat, Moskva 1961.
5. Belajev A. I., Firsanova L. A., *Ž. prikl. chim.* **31**, 1361 (1958).
6. Belajev A. I., Kuzmin B. A., *Sbornik trudov Mincvetmetzoloto*, № 9, 449 (1940).
7. Karpačev S. V., Dolgov I. L., Kapčinskij N. M., *Legkije metally*, № 2, 20 (1934).
8. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 741 (1962).
9. Matiašovský K., Paučířová M., Malinovský M., *Chem. zvesti* **17**, 181 (1963).
10. Schischkin V., *Z. Elektrochem.* **33**, 83 (1927).
11. Tverdovskij I. P., Živov V. G., *Trudy NIIS aluminija*, № 10, 33 (1934).
12. Vajna A., *Bull. Soc. française Électriciens*, 7. sér., **2**, 85 (1952).
13. Žemčuzina J. A., Belajev A. I., *Cvetnaja metallurgija* **4**, 123 (1961).

Do redakcie došlo 23. 9. 1962

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, C. Sc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava,
Dúbravská cesta.Inž. Vladimír Daněk, doc. inž. Milan Malinovský, C. Sc., Katedra anorganickej
technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.