

УДК 544.653.2, 544.653.3

А.В. Суздальцев, канд. хим. наук,
А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. Наук
(ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВЕ KF-AlF₃-Al₂O₃

Расплавы на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ являются перспективными легкоплавкими электролитами для получения алюминия с использованием кислородвыделяющих анодов и смачиваемых алюминием катодов при температуре 750-800 °С [1-3]. В настоящее время показана принципиальная возможность получения алюминия из данных расплавов в электролизерах с горизонтальным и вертикальным расположением электродов на силу тока до 1 кА. Меньшее внимание было уделено изучению закономерностей электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃.

В настоящей работе изложены представления о процессах, протекающих на электродах и в межэлектродном пространстве при электролизе легкоплавких расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃. **Методика измерений.** Измерения методами стационарной поляризации и вольтамперометрии выполняли в тигле из плотного графита, который служил противозэлектродом. При изучении катодного процесса в качестве рабочих электродов использовали стержни из стеклоуглерода (**GC**) и вольфрама (**W**), а электродом сравнения – алюминиевый электрод [4].

Анодный процесс изучали на стеклоуглероде (**GC**) и платине (**Pt**), при этом потенциал анодов измеряли относительно капсулированных газовых электродов (C)CO/CO₂ и (Pt)O²⁻/O₂, соответственно [3]. Измерения проводили при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands). Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной (±2 °С) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Результаты и обсуждение. Стационарные поляризационные кривые на **Pt** и **GC** анодах характеризуются четкой площадкой предельного тока (0.08-2.1 А/см² в зависимости от содержания Al₂O₃ в расплаве), а перенапряжение при плотностях тока от 0.5 до 1.0 А/см²

составляет 0.2-0.3 и 0.4-0.5 и В на **Pt** и **GC**, соответственно (Рис. 1). Такое различие может быть вызвано разной устойчивостью промежуточных продуктов анодного процесса (C_xO , Pt_xO).

Стационарный катодный процесс на **W** и **GC** характеризуется началом электровосстановления алюминия при потенциале отрицательнее 0 В и тенденцией выхода на предельный ток (Рис. 2). В зависимости от содержания Al_2O_3 токи электровосстановления алюминия до сдвига потенциала катода в область отрицательных значений составили 0.45-0.65 и 0.35-0.45 A/cm^2 на **W** и **GC**, соответственно. Из приведенных зависимостей можно отметить непропорциональный рост токов с повышением содержания Al_2O_3 в расплаве, что указывает на протекание катодного процесса в условиях смешанной кинетики.

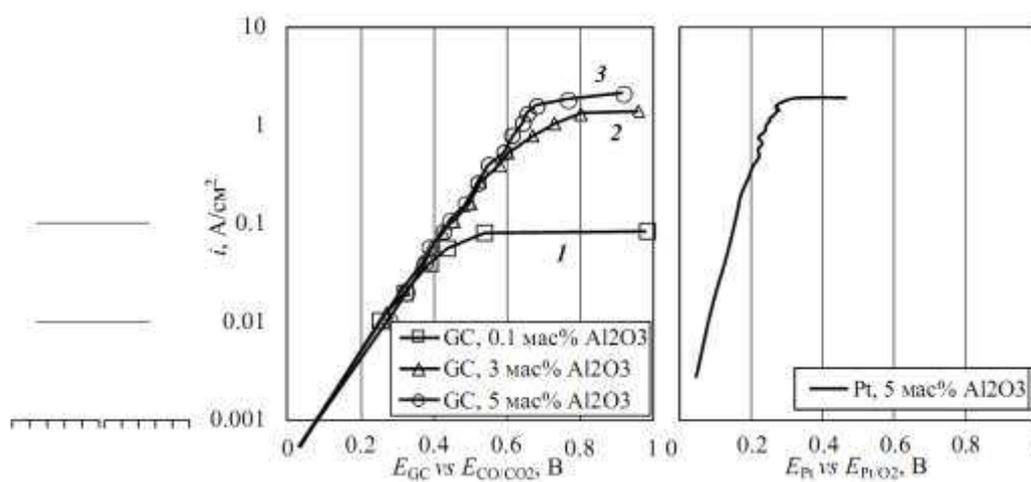


Рисунок 1. – Стационарные поляризационные зависимости на GC и Pt анодах в расплаве (1.3KF-AlF₃)-Al₂O₃ при 750°C

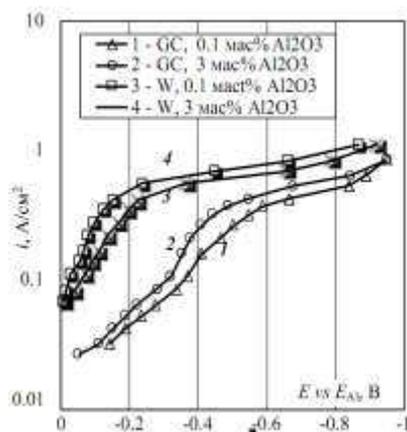


Рисунок 2. – Стационарные поляризационные зависимости на GC и W катодах в расплаве (1.3 KF-AlF₃)-Al₂O₃ при 750°C

Вольтамперные зависимости, полученные на **Pt** аноде, приведены на Рис. 3. На них есть четко выраженный пик окисления платины **Pt_xO** при потенциале 0.2 В; при более положительных потенциалах наблюдается волна выделения кислорода **O**.

Вольтамперные зависимости, полученные на **W** и **GC** приведены на Рис. 4. На них в катодной области при потенциалах от -0.3 до -0.45 В наблюдается пик электровосстановления алюминия, а при дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную область значений катодный ток сохраняется. На анодных ветвях вольтамперограмм имеются пики окисления катодных продуктов.

На основании электрохимических измерений и имеющихся представлениях об ионном составе исследуемого расплава можно сделать предположение, что при электролизе расплава **KF-AlF₃-Al₂O₃** на катоде протекает разряд фторидных и оксидно-фторидных ионов, например, по реакциям:

Анодный процесс на кислородвыделяющем аноде сопровождается разрядом оксидно-фторидных ионов, например, по реакциям:

В результате электролиза в прикатодном слое содержание восстановленных форм алюминия и кислорода повышается, а содержание ионов **AlF⁴⁻** понижается. В отсутствие принудительной конвекции это приводит к повышению доли **KF** в прикатодном слое и выпадению твердой соли на поверхности катода. В прианодном слое этого не происходит по причине активного газовыделения.

Приведенные выше результаты электрохимических измерений и реакции (1)-(5) подтверждаются тем, что в ряде электролизных испытаний в исследуемых расплавах при повышенных плотностях тока (0.5-1.0 А/см²) наблюдалось резкое снижение катодного выхода по току и осаждение на катоде твердого осадка серого цвета. По-видимому, данный осадок представлен смесью тугоплавких соединений **K₃AlF₆** и **Al₂O₃**, а также восстановленным алюминием.

Следовательно, для обеспечения электролиза легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе систем **KF-AlF₃** при стабильных параметрах следует уделять особое внимание выбору катодной плотности тока и межэлектродного расстояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hryn, J. Initial 1000 A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite- based electrolyte / J. Hryn, O. Tkacheva, J. Spangenberg // TMS Light metals. – 2013. – P. 1289.

2. Zaikov, Yu. Electrolysis of aluminum in the low melting electrolytes based on potassium cryolite / Yu. Zaikov, A. Khramov, V. Kovrov, V. Kryukovsky, A. Apisarov, O. Chemesov, N. Shurov, O. Tkacheva // TMS Light metals. – 2008. – P. 505.

3. Першин, П.С. Изучение растворения Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3$ / П.С. Першин, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2020. – №6. – С. 589.

4. Суздальцев, А.В. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700 - 960°C / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 12. – С. 1251.