



### Список литературы

1. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
2. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
3. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N. Y.: John Wiley & Sons, 1980.

УДК 544.653.2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $Al_2O_3$ В РАСПЛАВЕ $KF-AlF_3$ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

П.С. Першин<sup>1\*</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

<sup>2</sup> *Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

\*e-mail: pspershin@ihite.uran.ru

Основным способом промышленного производства алюминия уже более ста лет является электролиз криолит-глиноземного расплава. При этом концентрация глинозема ( $Al_2O_3$ ) в электролите является одним из ключевых технологических параметров электролиза, поскольку именно оно оказывает существенное влияние на основные физико-химические свойства криолит-глиноземного расплава и напряжение на электролизере [1].

Недостаток регулировки концентрации глинозема по напряжению заключается в том, что увеличение напряжения на ванне может быть вызвано как снижением содержания глинозема в расплаве, так и увеличением выше 3–4 мас. %. Как следствие, регулировка питания ванны глиноземом по напряжению становится неэффективна. В связи с этим, вопрос использования дополнительных устройств и методов, позволяющих оперативно и более точно определять концентрацию глинозема в электролите без остановки процесса электролиза алюминия является актуальным. Этот вопрос становится еще более актуальным при разработке более мощных электролизеров, а также электролизеров новых конструкций для электролиза легкоплавких электролитов [2–4].

В настоящей работе с использованием метода вольтамперометрии изучена возможность оперативного определения содержания  $Al_2O_3$  в расплаве  $KF-AlF_3$ .

#### Экспериментальная часть

Электрохимические измерения были проведены в трехэлектродной ячейке в расплаве  $KF-AlF_3$  ( $[KF]/[AlF_3] = 1.5$  мол/мол) с разным содержанием  $Al_2O_3$ . В качестве рабочего электрода был использован погру-



женный в расплав стеклоглеродный (СУ) стержень, экранированный нитридом бора. Роль противоиэлектрода выполнял графитовый тигель с исследуемым расплавом. В качестве электрода сравнения был использован газовый электрод  $\text{CO}/\text{CO}_2$  [5], размещенный в тигле из пористого графита.

Эксперименты были проведены на воздухе при температуре  $785^\circ\text{C}$ . Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США). Для измерений использовали PGSTAT AutoLab 302N с программным обеспечением NOVA 1.11 (Metrohm, Нидарланды).

Аналитически содержание глинозема в исследуемом расплаве определяли путем карботермического сжигания образцов расплава с последующей фиксацией поглощения инфракрасного излучения в потоке отходящего инертного газа на приборе LECO OH 836 (США). По измеренным пиковым значениям тока и определенному содержанию глинозема в расплаве строили эмпирическую зависимость пикового значения тока от содержания глинозема.

### Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены вольтамперограммы, полученные на стеклоглеродном рабочем электроде в зависимости от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

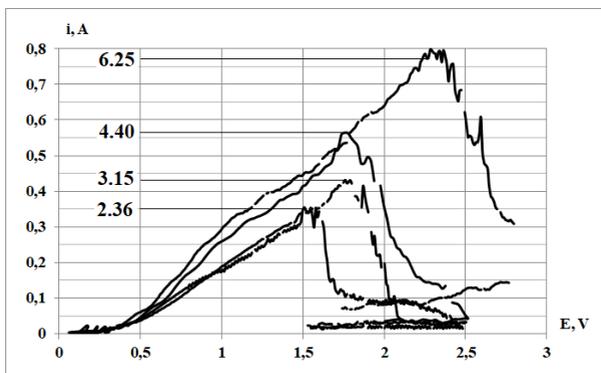


Рисунок 1. Вольтамперограммы полученные на СУ-аноде в расплаве  $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $785^\circ\text{C}$  и скорости развертки 1 В/с в зависимости от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Всего в исходный расплав  $\text{KF}-\text{AlF}_3$  с заданным начальным содержанием 2.36 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  было добавлено 4 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 3 приема: 2 добавки по 1% и 1 добавка 2%. В таблице 1 приведены значения концентраций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исследуемых расплавах и аналитические данные по содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

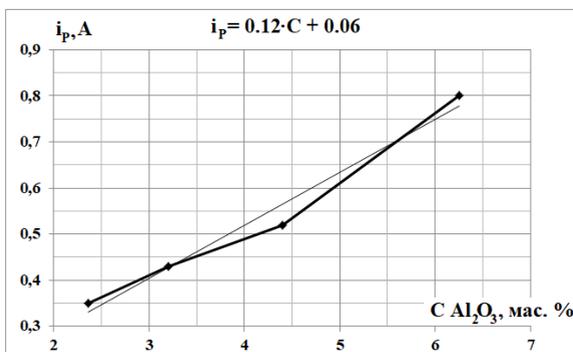


**Таблица 1.** Значения концентраций  $Al_2O_3$  в исследуемых расплавах.

| Добавка $Al_2O_3$ в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ , мас. % | Концентрация $Al_2O_3$ в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ по результатам анализа LECO, мас. % | $i_p$ , А |
|--|--|-----------|
| 2  | 2.36   | 0.35      |
| 3  | 3.15   | 0.43      |
| 4  | 4.40   | 0.52      |
| 6  | 6.25   | 0.80      |

Максимальное содержание  $Al_2O_3$  в расплаве  $KF-AlF_3-Al_2O_3$  по результатам анализа составило 6.25 мас. %, что близко к пределу растворимости  $Al_2O_3$ . По данным работы [6] растворимость  $Al_2O_3$  в расплаве  $KF-AlF_3$  с криолитовым отношением 1.5 при температуре 750 и 800 °С составила 7.5 и 8.3 мас. %, соответственно.

На основании полученных результатов построена линейная эмпирическая зависимость концентрации  $Al_2O_3$  в расплаве  $KF-AlF_3-Al_2O_3$  с мольным отношением  $[KF]/[AlF_3] = 1.5$ . Зависимость концентрации глинозема в расплаве от регистрируемого тока, составленная по результатам проведенных экспериментов на рисунке 2.



**Рисунок 2.** Градуировочная зависимость концентрации  $Al_2O_3$  в расплаве  $KF-AlF_3-Al_2O_3$  ( $KO=1.5$ ) при температуре 785° С.

Подобные эмпирические зависимости могут быть использованы для оперативного неразрушающего контроля содержания  $Al_2O_3$  при электролизе расплавов на основе системы  $KF-AlF_3-Al_2O_3$ , включающая фиксацию пикового значения отклика тока на вольтамперной зависимости и определение по эмпирической зависимости текущего содержания глинозема в расплаве.



### Список литературы

1. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука, 1999.
2. Welch B.J. // JOM. 1999. 51(5). P. 24–28.
3. Yasinskiy A., Suzdaltsev A.V., Padamata S.K., Polyakov P.V., Zaiikov Yu.P. // TMS Light Metals. 2020. P. 626–636.
4. Дедюхин А.Е., Анисаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.П., Гусев А.О. // Расплавы. 2009. № 2. С. 23–28.
5. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 12. С. 1251–1263.
6. Cassayre L., Palau P., Chamelot P., Massot L. // J. Chem. Data. 2010. V. 55. P. 4549–4560.

УДК 541.13

### ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАПОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕАЛЛОИНГОМ В ЭВТЕКТИКЕ NaCl-KCl-CsCl

Д.А. Роженцев\*, Н.И. Шуров, Н.К. Ткачев

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
\*e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru*

Селективное анодное растворение сплавов - перспективный способ получения металлов с высокоразвитой поверхностью, востребованных современными технологиями в биохимии и медицине, катализе, электрохимической энергетике и т.д. Нынешний интерес к явлениям, контролируемым поверхностью, которые проявляются в нанопористых металлах и связаны с их потенциальным применением, обусловлен относительной легкостью их изготовления с использованием простого процесса селективной химической или электрохимической коррозии.

Нанопористые металлы находятся в центре внимания современного материаловедения [1]. Их уникальные свойства позволяют изготавливать детали заданной формы с чрезвычайно высокой удельной поверхностью, а бинепрерывная сетчатая структура обеспечивает возможность контроля состояния межфазных границ с помощью электрического или химического потенциала [2]. Нанопористый палладий (npPd) в качестве катализатора реакций органического синтеза имеет ряд преимуществ перед палладиевой чернью и покрытий на носителе, поскольку не требует фильтрации для отделения от конечных продуктов [3-4]. Благодаря сильному сродству к водороду, он имеет большие перспективы как материал для изготовления водородных сенсоров и хранения этого газа [5].