



Таблица. Экспериментальные и рассчитанные термодинамические данные при разных температурах.

T, K	$E_{U(Ga-In)}^{**}$ В	$E_{U(Ga-Al)}^{**}$ В	$\lg \gamma_{U(Ga-In)}$	$\lg \gamma_{U(Ga-Al)}$	$\lg x_{U(Ga-In)}$	$\lg x_{U(Ga-Al)}$
723	-2.231	-2.225	-5.51	-5.70	-3.70	-3.60
751	-2.220	-2.206	-5.12	-5.44	-3.52	-3.40
773	-2.213	-2.191	-4.84	-5.25	-3.39	-3.27
798	-2.203	-2.176	-4.53	-5.04	-3.25	-3.11
823	-2.192	-2.159	-4.25	-4.86	-3.12	-2.97

Список литературы

1. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
2. Kaptay G. // ММТА. 2012. V. 43. P. 531-538.

УДК 544.653.2

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

А.В. Суздальцев^{1,2}, А.Ю. Николаев^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: suzdaltsev_av@mail.ru

Введение. Получение алюминия электролизом легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы $KF-AlF_3$ является перспективным способом благодаря возможности использования инертных кислородвыделяющих анодов и смачиваемых алюминием катодов в новых эффективных конструкциях электролизеров [1-3]. На сегодняшний день показана принципиальная возможность опытно-промышленной реализации таких способов [4], однако недостаточно рассмотрены причины часто возникающей дестабилизации электролиза. Так, по данным ряда работ, основной проблемой использования расплавов на основе системы $KF-AlF_3$ является разрушение катодов вследствие внедрения в них калия [5, 6]. При этом практически не уделено внимание физико-химическим процессам, протекающим на электродах и в межэлектродном пространстве при электролизе данных расплавов.

В данной работе на основании результатов изучения кинетики электродных процессов и электролизных испытаний рассмотрена схема



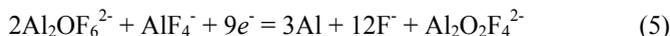
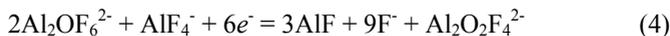
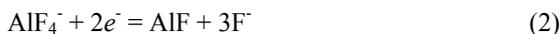
движения потоков веществ в электролизере с вертикально расположенными электродами и приведены причины нарушения работы электролизеров.

Эксперимент. Кинетику анодного процесса на стеклоуглероде и платине, а также катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучали стационарными и нестационарными электрохимическими методами в трех-электродной ячейке из графита на воздухе. Электролизные испытания проводили в лабораторных электролизерах из корунда на силу тока до 20 А вместимостью до 1 кг расплава при вертикальном и горизонтальном расположении электродов. В качестве анодов использовали графит и сплав Cu-Fe-Ni , а в качестве катода – графит, вольфрам и алюминий. В ходе электролиза осуществляли периодическую подгрузку Al_2O_3 в расплав и фиксировали напряжение между анодами и катодом.

Результаты и обсуждение. В исследуемых оксидно-фторидных расплавах ионы находятся в равновесии, например [7]:



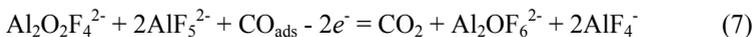
Электровыделение алюминия сопровождается реакциями разряда фторидных и оксидно-фторидных ионов, например:



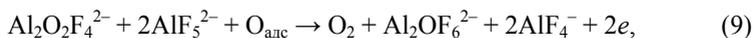
В результате в прикатодном слое повышается содержание восстановленных форм алюминия и кислорода, а содержание ионов AlF_4^- понижается. В отсутствии принудительной конвекции это приводит к повышению доли KF , повышению температуры ликвидуса расплава, повышению вязкости, усилению затруднений по доставке и отводу реагентов и продуктов катодного процесса, а также частичной блокировке катода твердой солью. Несмотря на это, электролиз может протекать благодаря присутствию восстановленных форм алюминия в солевых осадках на катоде, обеспечивающих их проводимость. При электролизе насыщенных по Al_2O_3 расплавов реакции (4) и (5) будут приводить к локальному пересыщению расплава по Al_2O_3 , и последний будет кристаллизоваться на поверхности катода. Подобные процессы могут быть причиной формирования коржей на дне действующего электролизера для получения алюминия в криолит-глиноземном расплаве даже при более высоких температурах.



Анодный процесс на углеродных материалах включает две электрохимические стадии с образованием промежуточного поверхностного соединения CO_{ads} [7]:



В случае использования инертного анода электрохимические стадии [8]:



сопровождаются физической десорбцией кислорода:



Независимо от материала анода, существенный вклад в кинетику анодного процесса вносит релаксация равновесия (1), поскольку при электролизе прианодный слой обедняется по кислороду, и динамическое равновесие (1) смещается вправо. Согласно реакциям (6)-(9) мольное отношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ и содержание кислорода в прианодном слое понижается. Понижение содержания Al_2O_3 в расплаве и понижение величины мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ ниже 1.22 мол/мол приводит к повышению температуры ликвидуса расплава. Аналогично процессам на катоде, повышение температуры ликвидуса расплава будет приводить к повышению вязкости расплава и усилению затруднений по доставке электроактивных ионов к аноду.

Рассмотрим кратко физические процессы в пространстве между вертикально расположенными электродами в электролизере при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов. На Рис. 1 приведена схема этих процессов и фотография электролизера с вертикально расположенным катодом и двумя анодами.

В прианодном слое происходит активное газовыделение, и вдоль рабочей поверхности анода формируется слой газовых пузырей, толщина которого увеличивается в верхней части анода. Благодаря газовыделению состав расплава вблизи анода быстро восстанавливается, при этом влияние релаксации равновесия (1) и диффузионных затруднений по доставке электроактивных ионов на кинетику анодного процесса становится несущественным. Более критичным становится кинетика отвода пузырьков анодных газов, во многом определяемая физико-химическими свойствами расплава, которые неоднозначно влияют на кинетику газовыделения. Так, повышение плотности расплава с одной стороны приводит к уменьшению размера пузырьков и росту величины выталкивающей силы Архимеда, а с



другой стороны затрудняет диффузию газа в расплаве. Аналогичное влияние оказывают межфазные взаимодействия, которые могут улучшать отрыв пузырька газа от анода, но удерживать пузырьки газа в поверхностном слое расплава.

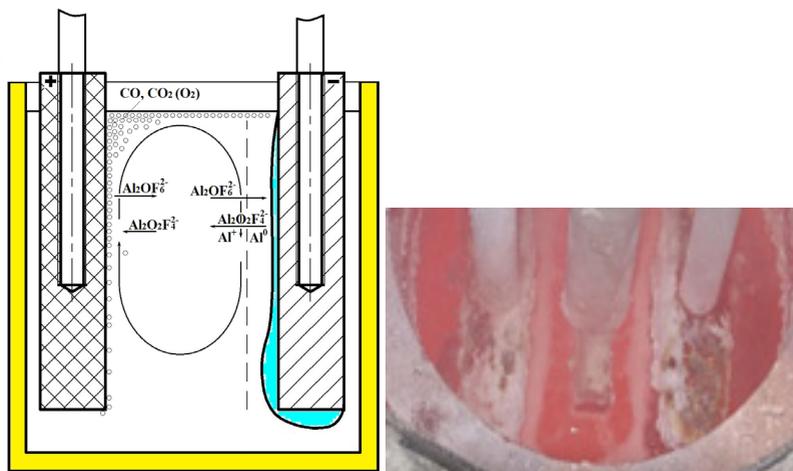


Рисунок 1. Схема потоков в межэлектродном пространстве при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов и фотография электролизера

В объеме электролита между анодом и катодом за счет газовыделения формируются потоки циркуляции расплава: вверх непосредственно вблизи поверхности анода и вниз на некотором удалении от поверхности катода. Циркуляция расплава приводит к ряду эффектов, среди которых:

- усреднение состава расплава и исключение застойных зон в объеме расплава;
- улучшение распределения электрических и тепловых полей в рабочем пространстве электролизера;
- исключение диффузионных затруднений в объеме расплава;
- трансфер анодных газов к катоду и восстановленного алюминия к катоду, понижающие выход по току и эффективность электролиза.

Последний эффект может быть максимально снижен за счет выбора оптимальной величины межэлектродного расстояния для конкретного расплава, поскольку выделение алюминия на твердом катоде и циркуляция расплава не приводят к интенсивному перемешиванию расплава **в прикатодном слое**, как в случае с газовыделением на аноде. В этом случае релаксация равновесия (1) на фоне протекания реакций (2)–(5) будет более критичным фактором стабильности катодного процесса и



параметров электролиза в целом. Как было отмечено выше, осуществление катодного процесса при повышенных плотностях тока будет приводить к изменению состава расплава, кристаллизации твердой соли на катоде и повышению вероятности побочной реакции прямого электровыделения щелочного металла на катоде. На это указывают результаты ряда электролизных испытаний в исследуемых расплавах при плотностях тока выше $0.4-0.55 \text{ A/cm}^2$ в зависимости от температуры и состава расплава.

Следовательно, для обеспечения электролиза легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе систем KF-AlF_3 при стабильных параметрах следует уделять особое внимание выбору катодной плотности тока и межэлектродного расстояния.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования, тема АААА-А16-116051110162-3.

Список литературы

1. *Sadoway D.R.* // JOM. 2001. V. 53(5). P. 34.
2. *Welch B.J.* // JOM. 1999. V. 51(5). P. 24.
3. *Khramov A.P., Kovrov V.A., Zaikov Yu.P., Chumarev V.M.* // Cor. Sci. 2013. V. 70. P. 194.
4. *Hryn J., Tkacheva O., Spangenberg J.* // TMS Light metals. 2013. P. 1289.
5. *Liu D., Yang Zh., Li W.* // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157(7). D417.
6. *Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krundick G.K., Pomykala Jr J.A.* // TMS Light Metals. 2004. P. 321.
7. *Nekrasov V.N., Suzdaltsev A.V., Limanovskaya O.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P.* // Electrochim. Acta. 2012. V. 75. P. 296.