

## ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ АЛЮМИНИЯ

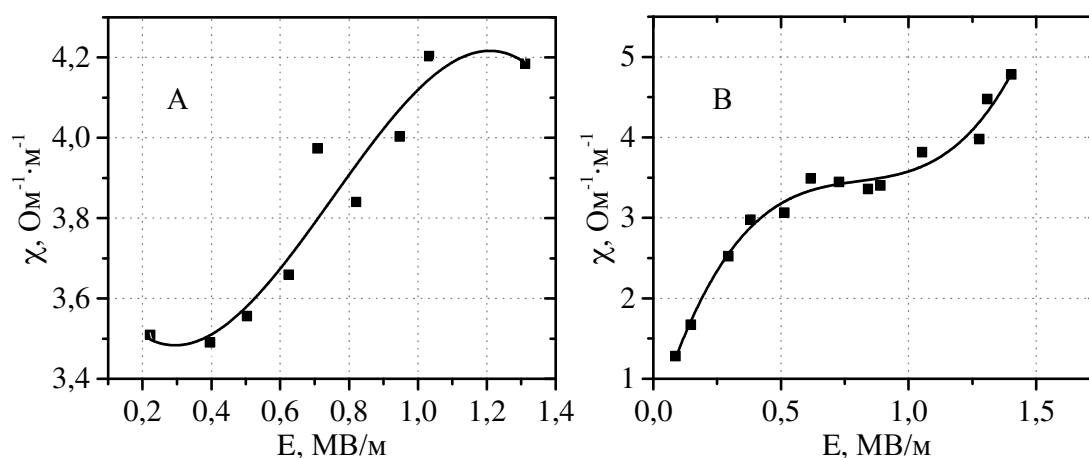
Л.А. Казиева\*

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

\*e-mail: leilaleilaleila@mail.ru

Одним из основных требований, предъявляемых к хлоридному электролиту алюминия, относят хорошую электропроводность [1]. Известно, что эффект Вина послужил экспериментальным подтверждением теории Дебая-Хюккеля-Онзагера. Явление активации расплавленного криолит-глиноземного электролита высоковольтными импульсами, опубликованное Диллером [2], вызывало много надежд и сомнений. Авторы [3] повторили эксперимент Диллера и не подтвердили заявленную им активацию этого электролита. В ДГУ развивается научное направление исследования модификации структуры и интенсификации электрохимических свойств расплавленных хлоридных электролитов. Получены закономерности по эффекту Вина, активации процессов переноса массы и заряда, изменению структуры расплавленных хлоридов и по их постактивационной релаксации в неравновесном состоянии [4]. В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты по влиянию высоковольтных микросекундных импульсов (ВИ) на электропроводность и процесс электролиза хлоридных расплавленных электролитов алюминия и особенности их релаксации в неравновесном состоянии.

*Эффект Вина.* На рисунке 1 приведены кривые зависимости электропроводности расплавленных хлоралюминатов лития, натрия и калия от напряженности электрического поля (НЭП). Их электропроводности возрастают с ростом НЭП и стремятся к предельным высоковольтным значениям. Достигнутые при  $\sim 1$ кВ/м предельные электропроводности  $\chi^0$   $\text{NaAlCl}_4$ (а) и  $\text{KAlCl}_4$ (б) превышают их обычные низковольтные значения на 100%, 200% и 700% соответственно.



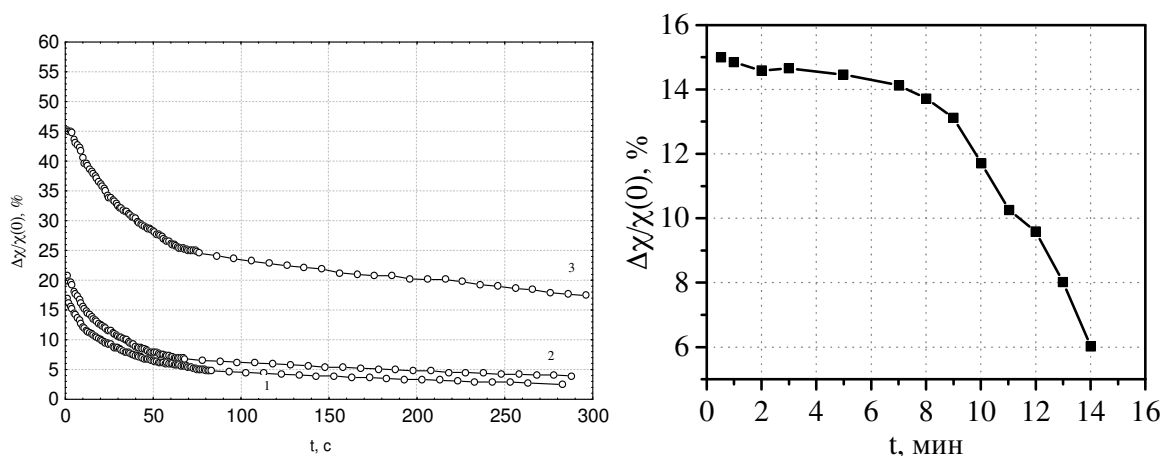
**Рисунок 1.** Зависимость электропроводности расплавленных  $\text{NaAlCl}_4$  (а), при  $240^\circ\text{C}$  и  $\text{KAlCl}_4$  (б) при  $310^\circ\text{C}$  от НЭП.

Зависимость электропроводности от НЭП устанавливается на основе осциллограмм напряжения и тока в продолжение микросекундных высоковольтных разрядов (ВИР) разрядов в образцах при отсутствии пробойных явлений. Напряжение и ток ВИР проходят через максимумы, при этом наблюдается сдвиг их максимумов, что свидетельствует о различии в значениях активного сопротивления импеданса. Анализ [5] показал, что они приближаются с увеличением НЭП и при  $\sim 1$  кВ/м они совпадают с точностью 2%, сопротивление определяли как  $R=U/I_{\max}$ . Наблюдаемый эффект объясняется элиминированием релаксационного торможения переносчиков заряда и стимулированной диссоциацией комплексных ионов.

*Активация расплавленных электролитов.* После завершения микросекундных ВИР электрохимические параметры расплавов оказываются благоприятно изменившимися, т.е. наблюдался эффект “памяти”. Очевидно, что, если вследствие прохождения через расплавленный электролит ВИР его электропроводность оказывается возросшей, то определенным образом могут изменяться потенциалы разложения хлоридов металлов и вольтамперные параметры их электролиза. В наших экспериментах напряжение разложения  $AlCl_3$  в активированных хлоридных электролитах оказывается снизившимся на 20-30%.

Активация электролита проявляется и в возрастании его электропроводности. Это видно по значениям ее относительного изменения  $\Delta\chi/\chi(0)$ , где  $\chi(0)$  – исходное значение низковольтной электропроводности (до разряда),  $\chi(\tau)$  – низковольтная проводимость через время  $\tau$  после завершения ВИР. При  $\tau = 0$  (точки на осях ординат рисунка 2), т.е. значение  $\Delta\chi/\chi(0)$  сразу после завершения импульса представляет собой степень активации электролита. Из рисунка 2 видно, что степень активации расплава  $KAlCl_4$  доходит до 40% и возросшая электропроводность электролита в неравновесном состоянии со временем уменьшается. Время релаксации неравновесного расплава доходит до 5 минут и более; оно, как и степень активации, зависит от температуры и параметров активирующих импульсов - их количества и амплитуды напряжения. В отличие от колебательно-ступенчатой релаксации в активированных электролитах магния [6], в хлороалюминатных расплавах релаксация происходит монотонно, экспоненциально. В расплавленных хлороалюминатных электролитах присутствуют преимущественно  $AlCl_4^-$  и  $M^+$ , а в электролитах магния существуют ионы  $MgCl_4^{2-}$ ,  $Mg_2Cl_7^{3-}$ ,  $MgCl_3^-$ ,  $MgCl^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $M^+$ .

Очевидно, что, если вследствие прохождения через расплавленный электролит ВИР его электропроводность оказывается возросшей, то определенным образом могут изменяться потенциалы разложения хлоридов металлов и вольтамперные параметры их электролиза. В наших экспериментах напряжение разложения  $AlCl_3$  в активированных хлоридных электролитах оказывается снизившимся на 20-30%.



**Рисунок 2.** Кривые релаксации неравновесного расплава  $\text{KAlCl}_4$ , активированного при  $285^\circ\text{C}$  одиночными импульсами с различными амплитудами напряжения: 1 – 7,3 кВ, 2 – 8,6 кВ, 3 – 13,0 кВ и  $\text{NaAlCl}_4$  при  $240^\circ\text{C}$  и 7кВ.

В равновесном расплавленном хлоридном электролите в соответствии со спектроскопическими данными преобладают комплексные ионы  $\text{AlCl}_4^-$ . Это приводит к его низкой степени диссоциации и низкой электропроводности. Наши экспериментальные результаты свидетельствуют о стимулированной диссоциации комплексных ионов на более простые или элементарные ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Al}^{3+}$  наряду с основными переносчиками заряда в равновесном расплаве ионами щелочных металлов. Здесь уместно отметить, что, в отличие от криолит-глиноземных расплавах, в которых присутствуют прочные и стабильные оксифторидные комплексы типа  $\text{AlOF}_x^{1-x}$ , в хлоридных расплавах комплексы присутствуют коротко- или долгоживущие комплексы, доступные стимулированной диссоциации [7].

### Список литературы

1. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.:Наука, 1993.
2. Diller I.M. // Nature.1969. V. 224. P. 877-879.
3. Acton C.F., Nordine O.C., and Rosner D.E. // Ind. Eng. Chem.Process Des. Dev.1976. V. 15. P. 285-291.
4. Шабанов О.М. Структура равновесных и электропроводность неравновесных расплавов солей. Махачкала: Изд-во ДГУ 2012.
5. Shabanov O.M, Kazieva L.A., Kachaev R.T., Magomedova A.O., and Suleimanov S.I. // Russian Metallurgy (Metally). 2015. P. 654-659.
6. Шабанов О.М., Искакова, А.А. Качаев Р.Т // Расплавы. 2011. №2. С.49-57.
7. Shabanov O.M., Suleimanov S.I., Gyulov B.Y., Magomedova A.O. //Appl. Mech. and Materials. 2014. V.595, P. 51-55.