

3. Немчинова Н.В., Окулов М.Д., Бельский С.С. Модернизация действующих заводов по производству алюминия// Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: матер. Всерос. науч.-практ. конф. смеждунар. участием (23-24 апреля 2014 г., г. Иркутск) – Иркутск, 2014. - С. 82-83.

4. Радионов Е.Ю. Влияние повышения силы тока на магнитогидродинамические характеристики сверхмощных электролизёров// Матер. IV Республ.науч.-техн.конф. молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности (апр. 2006 г., г.Иркутск). – Иркутск, 2006.

УДК 669.71

Вольтамперометрия на металлических электродах в расплаве KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃

А.В.Суздальцев¹, А.П.Храмов¹, В.А.Ковров¹, Ю.П.Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург,

²УрФУ, г.Екатеринбург

Производство алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава (далее КГР) при 950–960 °С с использованием углеродных анодов является энергозатратным и неэкологичным из-за выделения СО и СО₂. В настоящее время в мировом масштабе ведутся исследования, направленные на разработку физико-химических основ технологии получения алюминия электролизом расплава KF–NaF–AlF₃–Al₂O₃ при 750–850 °С с использованием кислород-выделяющих анодов [1–3]. Во избежание быстрой коррозии анодов, необходимо подобрать как состав и способ их изготовления, так и оптимальные режимы электролиза. Последнее предполагает установление закономерностей механизма и кинетики выделения кислорода на аноде при помощи электрохимических методов анализа.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию анодного процесса на кислород-выделяющих электродах в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 750 °С методом вольтамперометрии. В качестве электродов выбраны платина как наиболее близкая к инертному материалу, а также сплав Cu-Fe-Ni-Al с относительно низкой скоростью коррозии в исследуемом расплаве [3].

Эксперименты проводили в трех-электродной ячейке в атмосфере аргона. Расплав массой 200 г находился в алуновом контейнере. Температуру в печи контролировали при помощи терморегулятора «Варта ТП703» и хромель-алюмелевой термопары с точностью ± 2 °С. Расплавы готовили из индивидуальных солей (ЗАО «Вектон»): KF (ХЧ), NaF (ОСЧ), а также AlF_3 (ХЧ). Оксид алюминия Al_2O_3 (Ачинский глиноземный комбинат, ОК РУСАЛ) смешивали с исходными солями. Измерения проводили в расплаве (задано, мас.%): 39.6KF–7.1NaF–47.3AlF₃–6.0Al₂O₃ при 750 °С.

Для исключения массообмена в ячейке нихромовый катод был размещен в пористой алуновой трубке, выполняющей роль диафрагмы. В качестве анода использовали платину чистотой 99.9926% (ОАО «РЗ ОЦМ») и сплав (мас.%): 48Cu-30Fe-22Ni (ФГБУН Институт металлургии УрО РАН). В качестве электрода сравнения использовали газовый углеродный электрод [4] в равновесной атмосфере CO и CO_2 .

Вольтамперограммы получали при помощи PGSTAT AutoLab 320N и программного обеспечения NOVA 1.10 (Eco Chemie, The Netherlands) с учетом омического падения напряжения в измерительной цепи.

Платина. Вольтамперограммы, полученные на платине, представлены на рис.1. На них представлена ветвь выделения молекулярного кислорода **O** при потенциале больше 1.1 В и четко выраженный пик **Pt+O** при потенциале 1.0 В, который может быть связан с электрохимическим окислением платины до PtAl_2O_4 или оксида PtO_x . Оба процесса являются необратимыми, на что указывает отсутствие соответствующих пиков (**Pt'+O'**) на обратном ходе вольтамперограммы. По данным [5], оксиды платины разлагаются выше 560 °С.

В случае такого разложения кислород покидает приэлектродное пространство в виде газовых пузырьков. В наших экспериментах повышение температуры приводит к уменьшению (вплоть до исчезновения) тока пика **Pt+O**. Это указывает на отсутствие оксидного соединения платины.

Сплав Cu-Fe-Ni. Вольтамперограммы, полученные на сплаве Cu-Fe-Ni (Рис.2) характеризуются анодными пиками окисления компонентов электрода **Fe+Ni**, **Cu**, и ветвью выделения кислорода **O** на нем. Снижение скорости развертки потенциала приводит к разделению пика **Cu** на два пика, связанных с двух-стадийным окислением меди ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$). В расплаве промежуточная форма Cu^+ окисляется до Cu^{2+} , и обратное восстановление меди (пик **Cu'**) протекает в одну стадию.

На обратном ходе вольтамперограммы пик **Fe'+Ni'** разделяется на два пика, связанных с восстановлением никеля и железа.

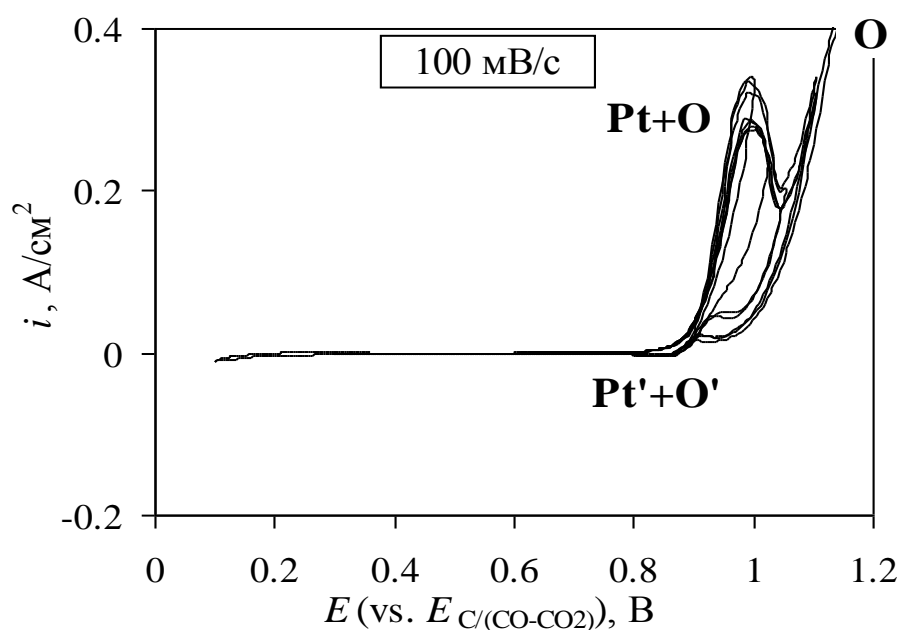


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$ и скорости развертки потенциала 100 мВ/с

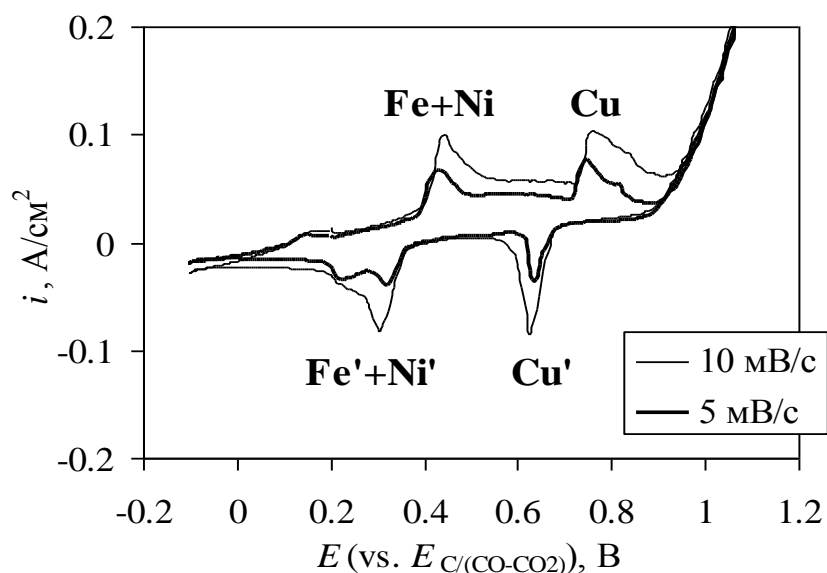


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на сплаве Cu-Fe-Ni в расплаве KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ при 750 °С и скорости развертки потенциала 5-10 мВ/с

Методом вольтамперометрии исследован анодный процесс на кислород-выделяющих электродах в расплаве KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ при 750 °С.

Показано, что перед выделением молекулярного кислорода происходит квазиобратимое анодное окисление компонентов подложки сплава Cu-Fe-Ni. В определенных условиях, аналогичный механизм анодного процесса может осуществляться и на платине.

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта УрО РАН №12-И-3-2056.

Литература

1. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R. et al. Light Metals. 2004. P. 321.
2. Nekrasov V.N., Suzdaltsev A.V., Limanovskaya O.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Electrochimica Acta. 2012. V. 75, P. 296.
3. Khramov A.P., Kovrov V.A., Zaikov Yu.P., Chumarev V.M. Corrosion Science. 2013. V. 70, P. 194.
4. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Электрохимия. 2012. Т. 48, №12, С. 1251.
5. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 368 с.