



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01R 27/22 (2020.02); G01N 27/02 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018146034, 25.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.12.2018

Дата регистрации:
06.10.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.12.2018

(43) Дата публикации заявки: 25.06.2020 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 06.10.2020 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул.
Мира, 19, Центр интеллектуальной
собственности, Герасимова С.А.

(72) Автор(ы):

Исаков Андрей Владимирович (RU),
Аписаров Алексей Петрович (RU),
Руденко Алексей Владимирович (RU),
Чернышев Александр Александрович (RU),
Зайков Юрий Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

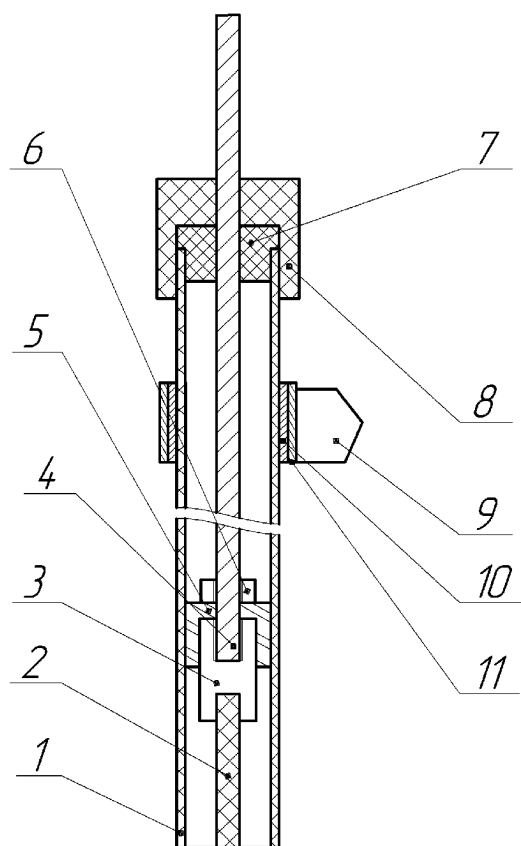
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: SU 1006987 A1, 23.03.1983. RU
2326374 C1, 10.06.2008. RU 2054685 C1,
20.02.1996. US 5453169 A, 26.09.1995.

(54) Электрохимическая ячейка для измерения электропроводности расплавов

(57) Реферат:

Изобретение относится к электрохимической ячейке для измерения электропроводности расплавов, содержащей электроды, разделенные изолятором. Ячейка характеризуется тем, что электроды выполнены из стеклоуглеродного материала, расположены коаксиально по отношению друг к другу и разделены изолятором из нитрида бора. Использование предлагаемого

изобретения позволяет проводить измерения электропроводности расплавов, как содержащих, так и не содержащих растворенные соединения металлов, при сохранении качества и воспроизводимости результатов и снижении объема работ по обслуживанию ячейки и увеличении срока ее службы. 3 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G01R 27/22 (2020.02); G01N 27/02 (2020.02)(21)(22) Application: **2018146034, 25.12.2018**(24) Effective date for property rights:
25.12.2018Registration date:
06.10.2020

Priority:

(22) Date of filing: **25.12.2018**(43) Application published: **25.06.2020 Bull. № 18**(45) Date of publication: **06.10.2020 Bull. № 28**

Mail address:

**620002, Sverdlovskaya obl., g. Ekaterinburg, ul.
Mira, 19, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti,
Gerasimova S.A.**

(72) Inventor(s):

**Isakov Andrej Vladimirovich (RU),
Apisarov Aleksej Petrovich (RU),
Rudenko Aleksej Vladimirovich (RU),
Chernyshev Aleksandr Aleksandrovich (RU),
Zajkov Yuriy Pavlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Uralskij federalnyj universitet
imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N. Eltsina"
(RU)**(54) **ELECTROCHEMICAL CELL FOR MEASURING MELTS ELECTRICAL CONDUCTIVITY**

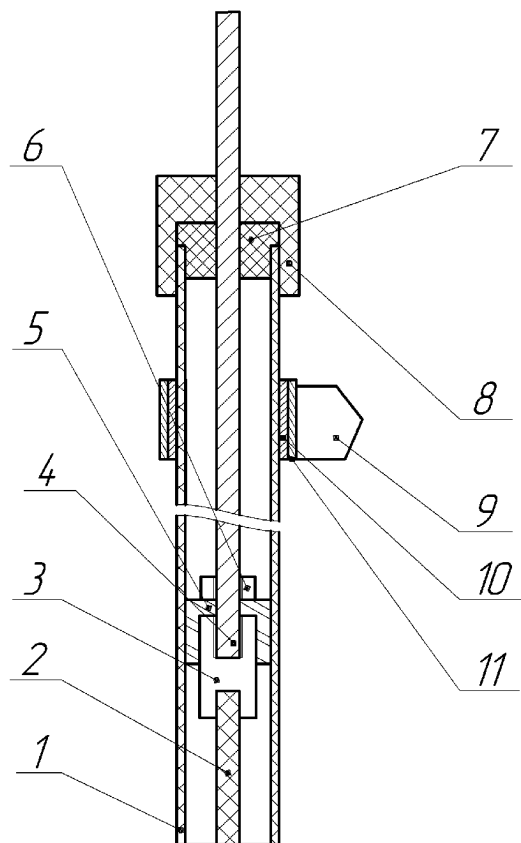
(57) Abstract:

FIELD: electricity; chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an electrochemical cell for measuring electroconductivity of melts containing electrodes separated by an insulator. Cell is characterized by that electrodes are made of glass-carbon material, arranged coaxially relative to each other and separated by insulator from boron nitride.

EFFECT: use of the present invention enables to measure electrical conductivity of melts, both containing and not containing dissolved compounds of metals, while maintaining quality and reproducibility of results and reducing the amount of work on servicing the cell and increasing its service life.

1 cl, 3 dwg



Фиг. 1

Изобретение относится к устройствам измерения свойств расплавов солей, и может быть использовано, в частности, для измерения электропроводности расплавов галогенидов щелочных металлов, как содержащих, так и не содержащих растворенных соединений металлов.

5 Для измерения электропроводности расплавленных солей известна ячейка капиллярного типа /1/. Ячейка представляет собой капилляр из керамики со встроенными в него электродами. Электроды из проволоки встроены в капилляр перпендикулярно на фиксированном расстоянии, таким образом, чтобы проволока проходила через центр капилляра. Края проволоки фиксируются в стенках капилляра.
10 В данной ячейке реализуется не проводящий канал с двумя жестко закрепленными электродами. При использовании известной ячейки внутри канала между электродами происходит измерение сопротивления. При погружении ячейки в расплав солей, расплав протекает в капилляр и обеспечивает электрический контакт между электродами. После чего становится возможным измерение сопротивления.

15 К преимуществам данной капиллярной ячейки относится жесткая фиксация расположения каждого из электродов в двух точках, обеспечивающая четкое расположение электродов друг напротив друга. Малые коэффициенты термического расширения (КТЛР) керамики обеспечивают незначительное изменение расстояния между электродами.

20 К недостаткам капиллярной ячейки относятся необходимость подбора материала капилляра и электродов из-за вероятного химического взаимодействия с расплавом солей. При наличии в расплаве растворенного металла может наблюдаться химическое взаимодействие с материалом электродов, вследствие чего изменится состав расплава и сопротивление системы в целом. То же произойдет при растворении керамического
25 материала. К недостаткам капиллярной ячейки можно отнести и необходимость подбора диаметра канала для расплавов с различной вязкостью. Большое поверхностное натяжение расплавов может не позволить протечь ему в слишком узкие каналы, что не обеспечит условия для измерения. В целом процесс заполнения капилляра может занимать до 1,5 часов. Это может привести к повышению неопределенности измерений
30 в случае использования неравновесных расплавленных систем. Кроме того, при введении добавок химический состав расплава может значительное время существенно отличаться от состава расплава в капилляре. Из-за этого каждое следующее измерение требует выполнения работ по очистке и новому погружению капиллярной ячейки.

Известна электрохимическая ячейка с параллельными электродами /2/, принятая в
35 качестве прототипа. Данная ячейка представляет собой сборку из керамического материала, в который вмонтированы металлические электроды. Электроды вмонтированы таким образом, что один из концов каждого электрода жестко закреплен в керамике. Электроды выступают из керамики, как правило, на длину 0,8 – 1,2 см. При использовании ячейки с параллельными электродами ее погружают в расплав солей
40 таким образом, чтобы электроды были полностью погружены в расплав, а керамический материал – частично. После погружения сборки в расплав солей ведут измерение сопротивления. При этом измерение сопротивления происходит между двумя металлическими электродами, расположенными параллельно, но фиксированными только с одного конца.

45 К преимуществам ячейки с параллельными электродами можно отнести относительную простоту устройства и отсутствие необходимости подбора диаметра капилляра в сравнении с капиллярной ячейкой. В связи с тем, что нет необходимости ждать, пока расплав проникнет в капилляр и замкнет электроды, можно практически

сразу приступать к измерениям. Однако, ячейка с параллельными электродами обладает рядом недостатков, общих с капиллярной ячейкой. К ним относятся наличие металла в конструкции ячейки, что не исключает возможности обменных реакций с солевым расплавом. К тому же в ячейке с параллельными электродами имеется керамическая
 5 неэлектропроводная часть, контактирующая с расплавом, химический состав которой необходимо принимать во внимание при постановке измерений электропроводности.

К недостаткам относится и жесткое закрепление электродов только с одного края. Изменение тепловых полей, скорости конвекции среды, происходящих при изменении температуры и регистрации температурных зависимостей электропроводности, может
 10 приводить к искривлению проволоки и/или изменению межэлектродного расстояния. Это будет значительно снижать точность измерений и/или приводить к получению не корректных результатов. Этот недостаток учитывается в результате значительно объема постановочных и калибровочных измерений. Существенным недостатком данной ячейки являются металлические электроды, взаимодействие которых с расплавом,
 15 содержащим растворенные соединения металлов, приводит к обменным реакциям и требует замены электродов каждый раз после появления следов такого взаимодействия.

Задачей изобретения является создание электрохимической измерительной ячейки для измерения электропроводности расплавов галогенидов щелочных металлов, как содержащих, так и не содержащих растворенных соединений металлов, не имеющей
 20 недостатков известных ячеек.

Для этого предложена электрохимическая ячейка для измерения электропроводности расплавов, которая, как и прототип, содержит электроды, разделенные изолятором. Заявленная ячейка отличается тем, что электроды выполнены из стеклоуглеродного материала, расположены коаксиально по отношению друг к другу и разделены
 25 изолятором из нитрида бора.

Ячейка с электродами из стеклоуглеродного материала, который в условиях наложения переменного тока инертен к расплавам солей, в том числе содержащих растворенные металлы, позволяет проводить регистрацию температурных зависимостей электропроводности расплавов галогенидов щелочных металлов, как содержащих, так
 30 и не содержащих растворенных соединений металлов. Электроды из стеклоуглеродного материала, обладающего низким КТЛР, сохраняющего форму в широком диапазоне температур, расположенные коаксиально по отношению друг к другу, обеспечивают постоянство геометрии и одинаковое расстояние от одной поверхности электрода до другой. Стеклоуглеродные электроды остаются устойчивым к взаимодействию с
 35 расплавами при воздействии переменного тока высокой частоты и не вступают в обменные реакции с соединениями металлов в диапазоне температур до 1000 °С.

При коаксиальном расположении электродов изолятор из нитрида бора обеспечивает надежную электрическую изоляцию без погружения в расплав, то есть не взаимодействуя с ним. Иными словами керамический материал - нитрид бора, не контактирует со
 40 средой, измеряемая среда ограничена только поверхностями электродов, с одинаковым расстоянием во всех точках от одной поверхности до другой.

Новый технический результат, достигаемый заявленным изобретением, заключается в возможности измерений электропроводности расплавов, как содержащих, так и не содержащих растворенные соединения металлов, при сохранении качества и
 45 воспроизводимости результатов и снижении объема работ по обслуживанию ячейки и увеличении срока ее службы.

Изобретение иллюстрируется рисунками, где на фиг.1 изображена схема заявленной ячейки; на фиг.2 - электрическая проводимость расплава (CsCl-KCl)_{eut}; точками показаны

измерения; линия – литературные данные; на фиг.3 – температурные зависимости электропроводности электролитов (mol.%) заявляемая ячейка: 1 – CsCl(45.5)-KCl(24.5)-NaCl(30.0); 3 – CsCl(44.79)-KCl(24.12)-NaCl(29.54)-ReCl₄(1.55); 5 – CsCl(43.08)-KCl(23.19)-NaCl(28.41)-ReCl₄(5.32); 7 – CsCl(42.04)-KCl(22.63)-NaCl(27.72)-ReCl₄(7.61); ячейка с параллельными электродами: 2 – CsCl(45.5)-KCl(24.5)-NaCl(30.0); 4 – CsCl(44.79)-KCl(24.12)-NaCl(29.54)-ReCl₄(1.55); 6 – CsCl(43.08)-KCl(23.19)-NaCl(28.41)-ReCl₄(5.32); 8 – CsCl(42.04)-KCl(22.63)-NaCl(27.72)-ReCl₄(7.61).

Заявляемая электрохимическая ячейка содержит два электрода. В качестве электрода, ограничивающего внешнюю границу ячейки, используют трубку из стеклоуглерода 1. В качестве второго электрода используют стержень из стеклоуглерода 2. Стержень 2 помещают в графитовую муфту 3, которую крепят к нихромовому токоподводу 4 резьбовым соединением. Муфту 3 экранируют деталью 5 из самосвязанного нитрида бора, которую используют в качестве изолятора. Деталь 5 поджимают к графитовому кольцу 6, закрепленному резьбовым соединением к токоподводу 4. Сборку с закрепленным стеклоуглеродным стержнем 2 располагают в стеклоуглеродной трубке 1 таким образом, что торец стержня 2 и трубки 1 лежат в одной плоскости, а деталь 4 плотно прилегает (притерта) к стенкам трубки 2. После чего центрируют токоподвод 4 при помощи фторопластовой детали 7 и фиксируют уплотнением из вакуумной резины 8. Затем на внешней поверхности трубы закрепляют токоподвод 9 с цилиндрической частью 10 и фиксируют обжимным кольцом 11. Ячейка, собранная таким образом, считается готовой к измерениям.

С помощью этой ячейки проводили измерения расплавленных систем, при этом измерения электропроводности расплавов, не содержащих соединения растворенных металлов, проводили в расплаве эвтектики CsCl-KCl. Результаты сравнивали с известными данными по электропроводности этой системы /3/. Результаты представлены на фиг.2, из которых следует, что хорошая сходимостъ и воспроизводимостъ результатов обнаружена в широком диапазоне температур.

Исследования электропроводности в расплавах системы (CsCl-KCl-NaCl)_{eut.} (0-7.61 mol.%) ReCl₄, которая содержит ионы рения, проводили при помощи заявляемой ячейки и ячейки с параллельными электродами, описанной в источнике /2/. Результаты измерений в зависимости от температуры при разных концентрациях растворенного хлорида рения представлены на фиг.3.

На основании анализа полученных результатов выявлено, что данные по электропроводности воспроизводятся и хорошо коррелируют с зависимостями, полученными с помощью ячейки с параллельными электродами. При этом заявляемая ячейка, не требующая сложного обслуживания, использовалась в проведении серии измерений без замены электродов в расплавах, содержащих рений. Тогда как в ячейке с параллельными электродами было обнаружено взаимодействие растворенного рения с платиновыми электродами.

Заявленная электрохимическая ячейка показала свою работоспособность как в расплавах, не содержащих так и содержащих растворенные соединения металлов в диапазоне температур 804-1158 К при различных концентрациях хлорида рения.

Источники информации:

1. Li, J.; Gao, B.; Chen, W.; Liu, C.; Shi, Z.; Hu, X.; Wang Z. Electrical Conductivity of LiCl-KCl-CsCl melts. // J. Chem. Eng. Data 2016, 61, 1449–1453).

2. Apisarov, A.A., Redkin, A.A., Zaikov, Yu.P., Chemezov, O.V., Isakov, A.V. Electrical Conductivity of Molten Fluoride-Chloride Electrolytes Containing K₂SiF₆ and SiO₂. J. Chem.

Eng. Data 2011, 56, 4733–4735.

3. Jans, G. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts: Correlation Equations for Critically Evaluated Density, Surface Tension, Electrical Conductance, and Viscosity Data. J. Phys.Chem. Ref. Data 1988, 17 (Suppl. 2), 1–309.

5

(57) Формула изобретения

1. Электрохимическая ячейка для измерения электропроводности расплавов, содержащая электроды, разделенные изолятором, отличающаяся тем, что электроды выполнены из стеклоуглеродного материала, расположены коаксиально по отношению друг к другу и разделены изолятором из нитрида бора.

10

15

20

25

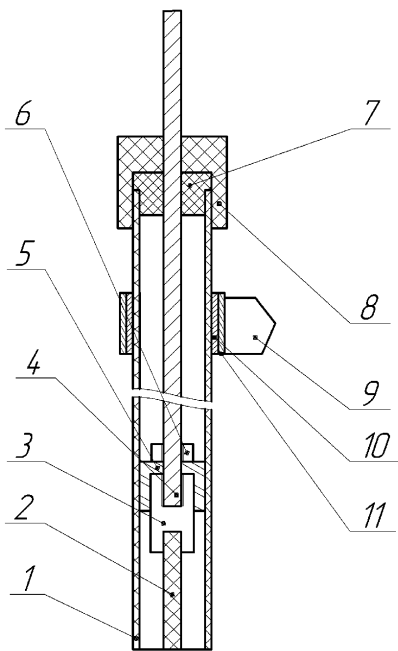
30

35

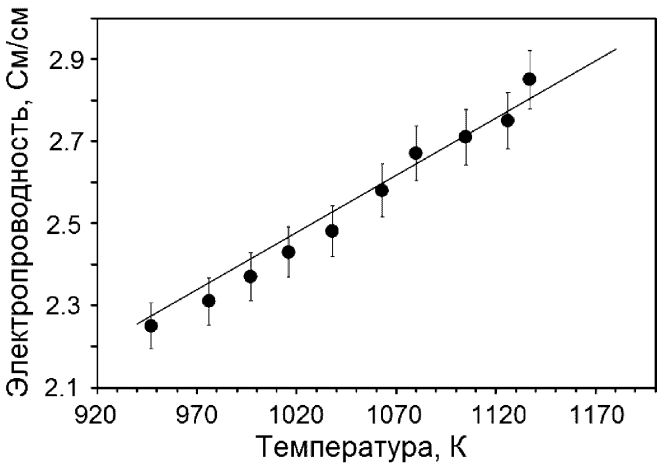
40

45

1



Фиг.1



Фиг.2

2

