

На правах рукописи



СУЗДАЛЬЦЕВ Андрей Викторович

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНИЯ
И ЕГО ЛИГАТУР В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ
KF-AlF₃-Al₂O₃**

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита
от коррозии

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Екатеринбург
2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Научный консультант

Зайков Юрий Павлович,
доктор химических наук, профессор, научный
руководитель ФГБУН Института
высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Официальные оппоненты:

Кушхов Хасби Билялович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической и
физической химии ФГБОУ ВО «Кабардино-
Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

Сабирзянов Наиль Аделевич,
доктор технических наук,
заведующий лабораторией химии соединений
рассеянных редких элементов ФГБУН Института
химии твердого тела УрО РАН

Шубин Алексей Борисович,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией физической химии
металлургических расплавов ФГБУН Института
металлургии УрО РАН

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»

Защита состоится **«30» марта 2022 г.** в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.045.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне
E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, ссылка: http://www.ihte.uran.ru/?page_id=17053

Автореферат разослан «12» января 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время спрос на чистый алюминий, снижается при этом более востребованными в условиях развития технологий и материаловедения становятся сплавы и композиционные материалы на основе алюминия, обладающие улучшенными эксплуатационными характеристиками. Кроме того, низкая эффективность и конкурентоспособность действующей технологии получения алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре $950\text{-}960^\circ\text{C}$ с использованием углеродных анодов обусловлена высокими потерями электроэнергии, относительно низким выходом алюминия по току, высоким расходом углерода, низким сроком службы электролизеров и необходимостью утилизации анодных газов. В связи с этим совершенствование действующих и разработка новых, менее энергоемких и экологически чистых технологий получения алюминия, является актуальной задачей.

Одной из таких технологий является электролитическое производство алюминия в легкоплавких оксидно-фторидных расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре $700\text{-}800^\circ\text{C}$. Благодаря относительно высокой растворимости и скорости растворения Al_2O_3 в них данные солевые системы исследуются наиболее активно и являются перспективными для электролитического производства алюминия. Понижение температуры электролиза на $150\text{-}250^\circ\text{C}$ позволит снизить энергозатраты, увеличить выход алюминия по току за счет понижения его растворимости в расплаве и значительно уменьшить коррозию конструкционных материалов электролизера, в частности, нерасходуемых анодов и смачиваемых алюминием катодов или катодных покрытий. В свою очередь, использование новых конструкционных материалов и легкоплавкого расплавленного электролита с оптимальным сочетанием физико-химических свойств, позволяет разрабатывать высокопроизводительные электролизеры с вертикальным расположением электродов.

К настоящему времени хорошо изучены физико-химические свойства расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и показана принципиальная возможность получения алюминия с их использованием в электролизерах с горизонтальным и вертикальным расположением электродов на силу тока до 1000 А. Отмечено, что основной проблемой использования калийсодержащих расплавов для получения алюминия является разрушение графитовых катодов в результате интеркаляции в них калия. При этом в литературе по-прежнему нет работ, направленных на комплексное изучение закономерностей электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре $750\text{-}800^\circ\text{C}$. В частности, отсутствуют экспериментальные данные о параметрах совместного электровосстановления ионов калия и алюминия на катоде.

Представляется, что общие закономерности протекания электродных процессов при понижении температуры будут сохраняться. Так, при электролизе

криолит-глиноземного расплава перенапряжение выделения алюминия на алюминиевом катоде при катодной плотности тока $0.8-1.0 \text{ A/cm}^2$ и температуре $960-1000^\circ\text{C}$ не превышает 50 мВ , а процесс на углеродных анодах сопровождается промежуточными стадиями адсорбции-десорбции кислородных соединений C_xO , что обуславливает перенапряжение при выделении анодных газов до $200-250 \text{ мВ}$. Переход к расплавам на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, изменение катионного состава расплава и понижение температуры могут оказать существенное влияние на формально-кинетические параметры электродных процессов. Понижение температуры и изменение поверхностного натяжения скажется на кинетике промежуточных стадий анодного процесса на графите и кислородвыделяющих анодах, а совместное выделение натрия либо калия с алюминием на катоде - на физико-химические процессы, протекающие на межфазной границе катод-расплав.

Выявление закономерностей электродных процессов при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре $750-850^\circ\text{C}$ позволит разработать основы новых способов производства не только алюминия, но и востребованных сплавов и лигатур этого металла из наиболее дешевого оксидного сырья. Известно, что оксиды V_2O_5 , Sc_2O_3 и ZrO обладают достаточно высокой растворимостью в таких расплавах.

Диссертационная работа содержит результаты научно-практических разработок, которые выполнялись в ИВТЭ УрО РАН в рамках: бюджетной темы «Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных расплавах при синтезе соединений и получении металлов» (государственная регистрация №АААА-А16-116051110162-3), проекта РФФИ 13-03-00829 («Исследование анодного процесса при электролизе алюминий-содержащего фторидно-оксидного расплава»), федеральных целевых программ Минобрнауки РФ при выполнении соглашений №2012-1.5-14-000-2025-007 («Физико-химические основы ресурсо-сберегающих, экологически чистых способов получения металлов и композиционных материалов на их основе электролизом расплавов»), №14.515.11.0017 («Разработка оксидно-металлического композита, предназначенного для применения в качестве материала анода при электролитическом получении алюминия»), №14.607.21.0042 («Разработка энергосберегающего способа получения алюминия, содержащего бор или скандий с использованием расплавленных солей»), №14.607.21.0146 («Разработка новой энергоэффективной технологии пуска и работы алюминиевого электролизера»), №05.604.21.0239 («Исследование и разработка предсказательной математической модели растворения и распределения глинозема для повышения эффективности алюминиевых электролизеров»).

Цель работы

Установление закономерностей электродных процессов в легкоплавких расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и разработка научно-практических основ технологии получения лигатур алюминия из оксидного сырья при электролизе.

Задачи исследования:

- измерение электродных потенциалов в расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ и выбор электродов сравнения для проведения электрохимических измерений;
- исследование закономерностей анодного процесса на стеклоуглероде и платине в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ в зависимости от режима электролиза;
- исследование закономерностей катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ в зависимости от режима электролиза;
- выбор параметров электролиза расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ и проведение электролизных испытаний;
- исследование закономерностей катодного процесса в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавками В₂O₃, SiO₂, Sc₂O₃ и ZrO₂ при совместном электровосстановлении ионов алюминия и легирующего компонента;
- исследование закономерностей синтеза лигатур алюминия в условиях алюминотермического восстановления и при электролизе расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавками Sc₂O₃ и ZrO₂;
- разработка рекомендаций и экспериментальная апробация непрерывного получения лигатуры Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия при электролизе расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ с добавками Sc₂O₃ в лабораторных электролизерах.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Определены потенциалы алюминиевого и газового CO/CO₂ электродов новых конструкций для электрохимических измерений в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах в диапазоне температур от 700 до 960°C.
2. Установлены закономерности анодного процесса на стеклоуглероде и платине в стационарном и нестационарном режиме в зависимости от температуры, мольного отношения [KF]/[AlF₃], добавок солей LiF и NaF, а также содержания Al₂O₃ в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃. Предложено модельное описание анодных процессов, протекающих на углероде и платине в расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ при 700-800°C в стационарном и нестационарном режиме, оценены базовые формально-кинетические параметры исследуемого процесса.
3. Установлены закономерности катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме в стационарном и нестационарном режиме в зависимости от температуры (670-800°C), мольного отношения [KF]/[AlF₃], добавок солей LiF и NaF, а также содержания Al₂O₃ в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃. Предложен механизм катодного процесса в расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃.
4. Установлены закономерности и оценены параметры совместного электроосаждения алюминия и легирующего элемента на стеклоуглероде и вольфраме из расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавками В₂O₃, SiO₂, Sc₂O₃ и ZrO₂ при 750°C.
5. Установлены закономерности синтеза сплавов и лигатур алюминия в условиях алюминотермического восстановления соединений легирующего элемента

и при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 и ZrO_2 при 750-800°C.

Практическая значимость работы

1. Разработаны новые конструкции электродов сравнения для проведения электрохимических измерений в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах.

2. Определены параметры (плотность тока) электролиза легкоплавких расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 700-800°C в лабораторных электролизерах и выявлены основные причины, приводящие к нарушению электролиза.

3. Подобраны параметры (плотность тока, скорость загрузки Sc_2O_3) непрерывного получения лигатуры Al-Sc при электролизе расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой Sc_2O_3 . Продемонстрирована/показана возможность масштабирования способа при увеличении размеров и токовой нагрузки лабораторного электролизера.

4. Разработаны научно-практические основы технологий получения лигатур алюминия из оксидного сырья при электролизе легкоплавких расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавкой оксида легирующего элемента.

Методология и методы исследования

Первоочередной задачей работы являлось определение режимов электролиза легкоплавких расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для этого было проведено комплексное исследование, включающее измерение электродных потенциалов, изучение кинетики электродных процессов и проведение электролизных испытаний при выбранных параметрах электролиза. Далее установленные параметры электролитического получения алюминия были использованы для разработки способов получения лигатур алюминия при электролизе расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками оксидов легирующего элемента.

В работе использован комплекс электрохимических (потенциометрия, хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия, электролиз) и физико-химических (спектральный с индуктивно связанной плазмой, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгенофазовый, карботермическое восстановление, сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноструктурный) методов анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты измерений потенциалов алюминиевого и газового CO/CO_2 электродов сравнения в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах в диапазоне температур от 700 до 960°C.

2. Закономерности анодного и катодного процесса в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от режима электролиза.

3. Модельное описание анодных процессов на углеродном и платиновом аноде в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. Параметры электролиза оксидно-фторидных расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $700\text{-}800^\circ\text{C}$.

5. Закономерности совместного электроосаждения алюминия и легирующего элемента из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками B_2O_3 , SiO_2 , Sc_2O_3 и ZrO_2 при 750°C .

6. Закономерности синтеза сплавов и лигатур алюминия в условиях алюминотермического восстановления соединений легирующего элемента и при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 и ZrO_2 при $750\text{-}800^\circ\text{C}$.

7. Результаты экспериментов по непрерывному получению лигатуры Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 в лабораторных электролизерах.

8. Принципиальная схема и научно-практические основы новой технологии непрерывного получения лигатуры Al-Sc с содержанием 2 мас.% скандия при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 .

Апробация результатов

Новые результаты комплексных разработок по тематике диссертации доложены на 40 зарубежных, российских и региональных научных конференциях в период 2007-2021 гг.

Публикации

Основные материалы работы приведены в 32 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 20 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 7 патентах РФ, 1 Международной заявке на изобретение, а также в более 75 тезисах докладов.

Личный вклад соискателя

Вклад автора в результаты исследований, изложенные в диссертации и публикациях, заключался в непосредственной постановке задач, анализе литературных источников, выборе и разработке подходов к решению поставленных задач, проведении электрохимических измерений, планировании, руководстве и непосредственном участии в электролизных испытаниях и испытаниях по синтезу сплавов и лигатур алюминия, анализе и обработке результатов в виде статей и заявок на изобретения.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка литературы из 384 наименований и одного приложения. Диссертация изложена на 259 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц, 158 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации, выбор направления исследований, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость, приведена информация о публикациях и апробации полученных результатов, структуре и объеме диссертации.

В первой главе выполнен краткий анализ конструкций электродов сравнения, используемых в настоящее время для измерений в оксидно-фторидных расплавах. Предложены новые улучшенные конструкции алюминиевого и газового CO/CO₂ электродов (рисунок 1). Оригинальный алюминиевый электрод представлял собой пористый алундовый чехол с размещенным внутри него исследуемым расплавом и алюминиевым токоподводом, жидким в нижней части и твердым вверху. Предложенный газовый CO/CO₂ электрод изготавливали из графитового стержня, выполняющего одновременно функцию подложки электрода и потенциалосъемника, который герметизировали при помощи пробки из вакуумной резины в пористом алундовом чехле. Во внутреннем пространстве такого электрода формируется атмосфера, состоящая из смеси CO/CO₂ равновесного при заданной температуре.

Для экспериментальной проверки стабильности, воспроизводимости и обратимости потенциалов предложенных электродов в широком диапазоне температур были измерены значения электродвижущей силы, возникающей между электродами в следующих электрических цепях:

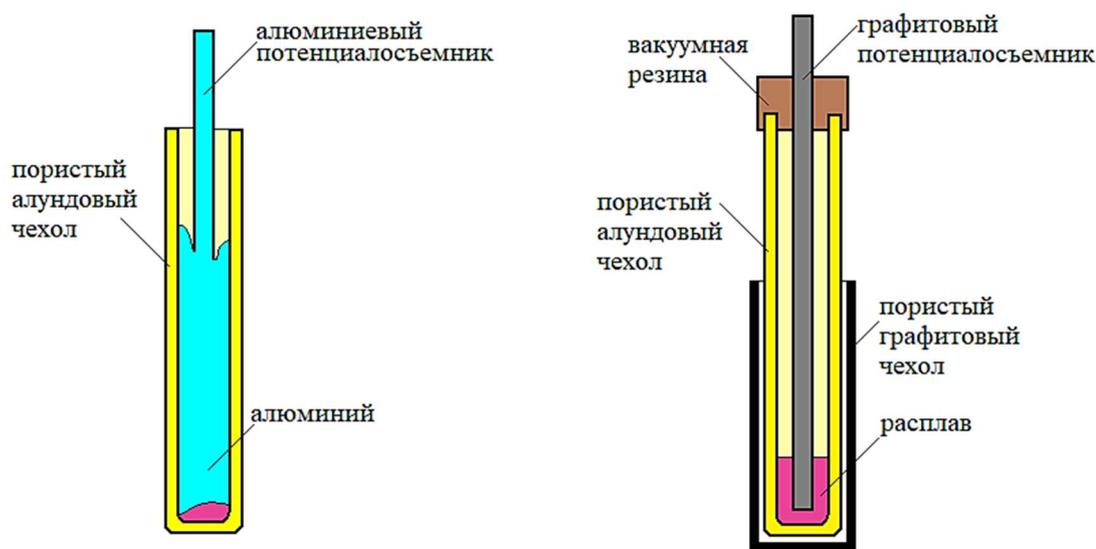
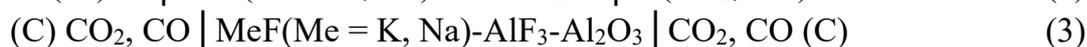
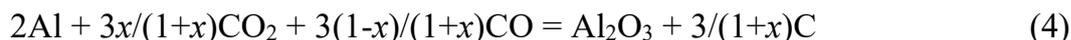


Рисунок 1 – Схемы алюминиевого и газового CO/CO₂ электродов предложенных конструкций для электрохимических измерений в оксидно-фторидных расплавах

В электрической цепи (2) реализуется токообразующая реакция:



где x – объемная доля CO_2 , $(1 - x)$ – объемная доля CO в смеси CO/CO_2 .

Для реакции (4) с учетом равновесия Будуара ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$) рассчитаны изотермы разности потенциалов между газовым CO/CO_2 и алюминиевым электродом в зависимости от состава газовой атмосферы внутри газового электрода для двух значений активности Al_2O_3 в расплаве (рисунок 2). При понижении температуры от 960 до 700°C влияние соотношения между CO и CO_2 в газовом электроде на разность потенциалов $E_{\text{CO}/\text{CO}_2(\text{C})} - E_{\text{Al}(\text{Al})}$ становится менее существенным: теоретическая погрешность, вызванная неопределенностью соотношения между CO и CO_2 , снижается с 0.117 до 0.02 В.

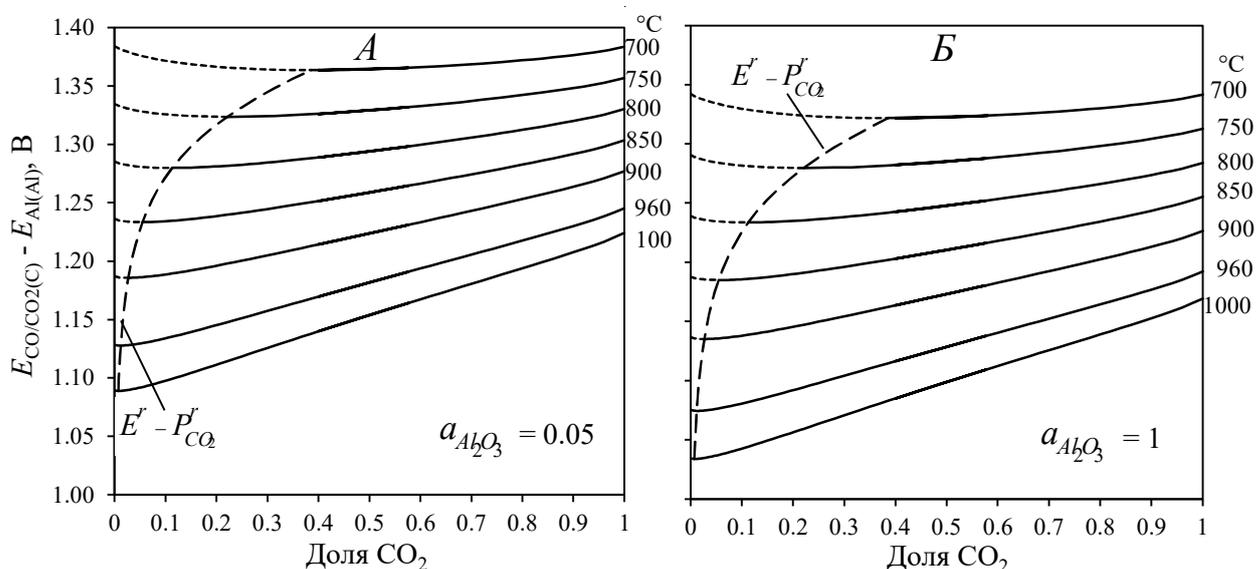


Рисунок 2 – Изотермы потенциалов CO/CO_2 электрода относительно потенциала алюминиевого электрода в зависимости от доли CO_2 в газовой смеси CO/CO_2 при 700-1000°C в насыщенных (А) и ненасыщенных (Б) Al_2O_3 расплавах

Предварительно была измерена разность потенциалов между алюминиевыми электродами с вольфрамовыми потенциалосъемниками, а также между алюминиевыми электродами с вольфрамовым и алюминиевым потенциалосъемником. В обоих случаях разность потенциалов была невоспроизводима (от -0.03 до 0.08 В) и нестабильна (изменение до 0.08 В за 2-6 часов), что связано с взаимодействием вольфрамового потенциалосъемника с алюминием, кислородом и Al_2O_3 внутри такого электрода.

Установление разности потенциалов между двумя алюминиевыми электродами с алюминиевыми потенциалосъемниками происходит за 1-2 часа в расплаве $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 960°C и за 1.5-5 часов в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 700-750°C в зависимости от толщины и открытой пористости алунового чехла. Затем, после неоднократного термоциклирования алюминиевого электрода потенциал его практически не меняется. Это подтверждается

результатами, представленными на рисунке 3, где показана разность потенциалов между двумя алюминиевыми электродами, находившимися перед этим измерением в расплаве $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 960°C длительное время: один из них был использован в 4-х термоциклах с общим временем нахождения в расплаве более 40 ч, а второй электрод – в 2-х, общее время 10 ч. Разность потенциалов между ними за 11 ч изменилась на 15 мВ. Там же (рисунок 3) приведена разность потенциалов между одинаковыми алюминиевыми электродами в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C . Электроды использовали для измерений в 2-х термоциклах с общим временем нахождения в расплаве 18-20 ч. Разность потенциалов между алюминиевыми электродами за 12 ч изменилась на 8 мВ. После длительной эксплуатации алюминиевые электроды не подверглись заметным изменениям.

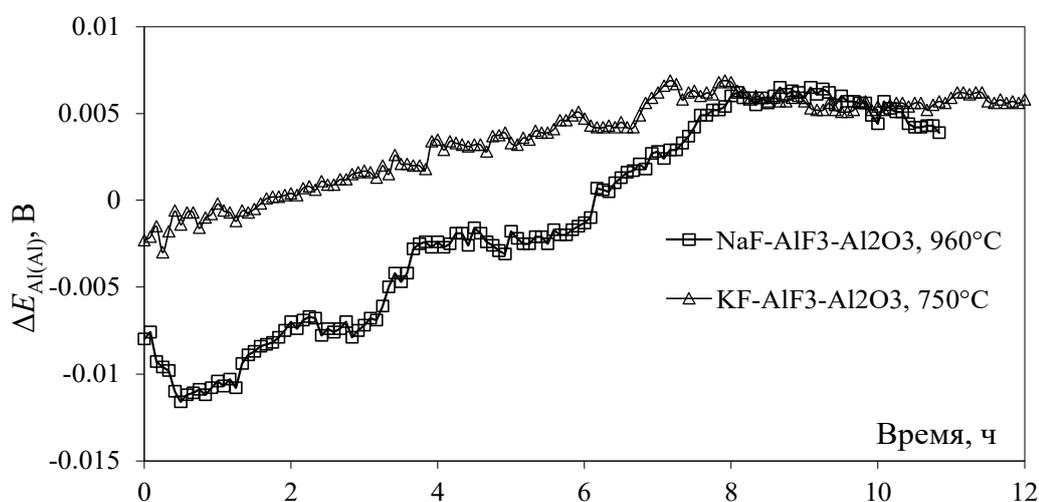


Рисунок 3 – Разность потенциалов между алюминиевыми электродами в оксидно-фторидных расплавах при 750 и 960°C в ходе 3-го термоцикла измерений

Потенциалы газовых CO/CO_2 электродов (с продувкой и без продувки CO_2) измеряли относительно алюминиевого электрода с алюминиевым потенциалосъемником в широком температурном интервале (от 700 до 960°C) в расплавах на основе систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Примеры измеряемых зависимостей приведены на рисунке 4.

Было показано, что газовые CO/CO_2 электроды известной (с продувкой CO_2) и предложенной конструкции (капсулированный электрод, без продувки CO_2) характеризуются мгновенным установлением электродного потенциала, измеренного относительно алюминиевого электрода, его обратимостью и воспроизводимостью в исследованных расплавах. Наибольшей стабильностью потенциала в интервале измеренных температур обладает капсулированный газовый CO/CO_2 электрод предложенной конструкции (см. рисунок 4). Графит в газовом CO/CO_2 электроде с продувкой CO_2 быстро выкрашивается при температурах выше 900°C , что приводит к изменению его потенциала.

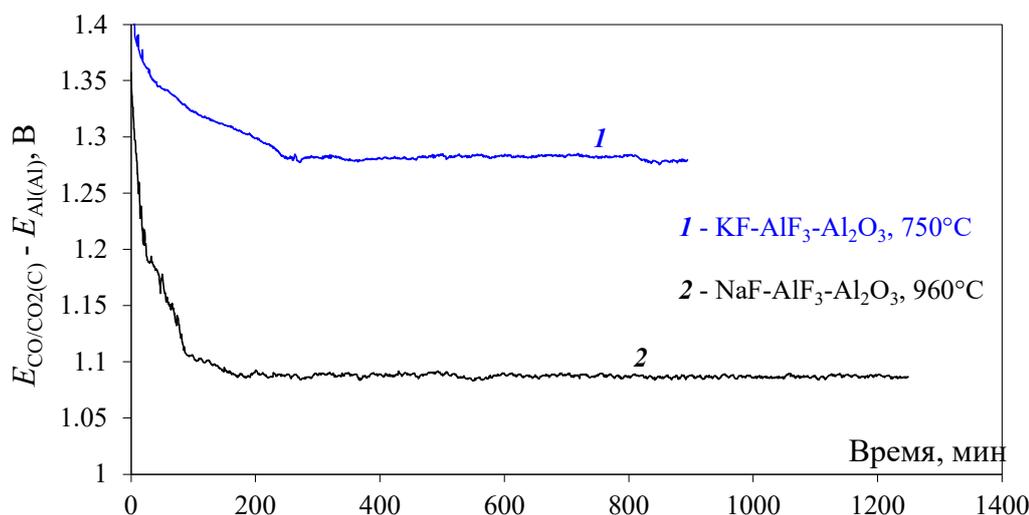


Рисунок 4 – Изменение потенциала капсулированного газового CO/CO_2 электрода в насыщенных по Al_2O_3 расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750 и 960°C относительно алюминиевого электрода

На рисунке 5 приведены экспериментальные значения разности потенциалов между капсулированным газовым CO/CO_2 электродом без продувки CO_2 и алюминиевым электродом с алюминиевым потенциалосъемником. Там же приведены расчетные температурные зависимости электродвижущей силы реакции (4) для случаев, когда в газовом CO/CO_2 электроде присутствует равновесная смесь CO/CO_2 или чистый CO_2 . Средние экспериментальные значения близки к соответствующим значениям аппроксимирующей линейной функции, которая построена с учетом экспериментальных значений от 750 до 1000°C :

$$E_{\text{CO/CO}_2(\text{C})} - E_{\text{Al(Al)}} = 1.9472 - 0.0008889t \pm 0.008 \text{ В} \quad (5)$$

где t – температура измерений, $^\circ\text{C}$.

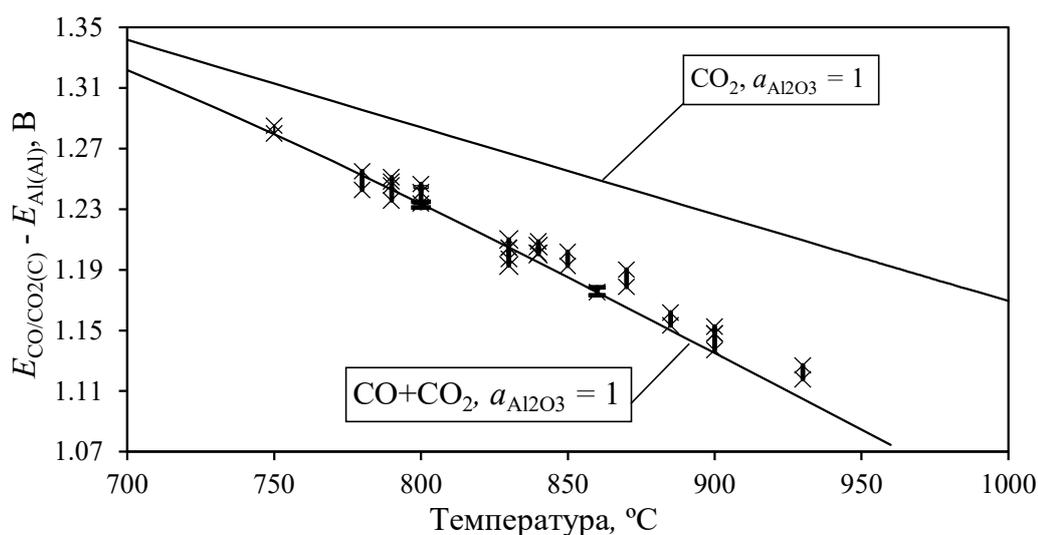


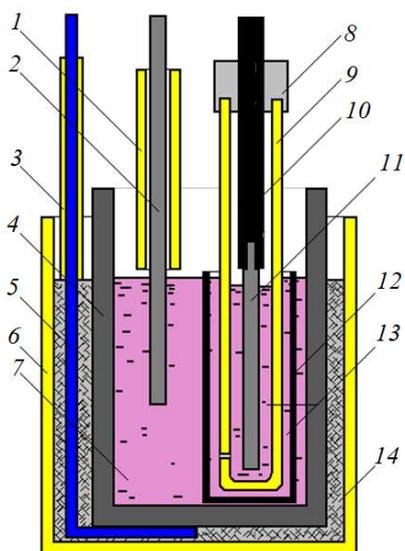
Рисунок 5 – Экспериментальные значения (x) и расчетные (линии) температурные зависимости потенциала капсулированного газового CO/CO_2 электрода без продувки CO_2 относительно потенциала алюминиевого электрода

Из рисунка 5 следует, что капсулированный газовый CO/CO_2 электрод является обратимым электродом, потенциал которого определяется парциальным давлением газов CO и CO_2 , а также активностью Al_2O_3 в расплаве. Экспериментальные значения электродвижущей силы цепи (4) с данным электродом в интервале измеренных температур близки к термодинамическим значениям. Некоторое отклонение аппроксимирующей функции от расчетной зависимости, характеризующей потенциал CO/CO_2 электрода с равновесной смесью CO/CO_2 , может быть связано с заниженным значением активности Al_2O_3 в исследуемом расплаве и неполной изоляцией газового пространства CO/CO_2 электрода от внешней среды, поскольку возможен газообмен через открытые поры алундового чехла электрода.

На основании проведенных потенциометрических измерений алюминиевый и газовый CO/CO_2 электроды предложенных конструкций (рисунок 1) выбраны для использования их в качестве электродов сравнения при изучении кинетики и механизма катодного и анодного процесса в расплавах на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, соответственно.

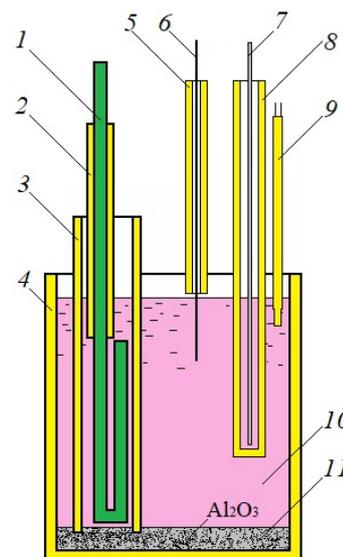
Во второй главе приведен обзор имеющихся в литературе представлений об анодном процессе на углеродных анодах в действующем производстве алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава ($\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$). Окисление углеродных анодов сопровождается стадиями адсорбционно-десорбционного характера: образования C_xO на поверхности углерода и их разложения с выделением CO либо CO_2 в зависимости от параметров электролиза. Прочность C_xO обуславливает высокое анодное перенапряжение (0.1-0.2 В) и определяет скорость окисления углерода. Помимо этого, углеродные аноды подвергаются химическому горению, что приводит к дополнительному расходу углерода и значительным объемам парниковых газов. По этим причинам ведется активный поиск нерасходуемых металлических и керметных анодов, на которых при электролизе оксидно-фторидных расплавов выделяется кислород (кислородвыделяющие аноды). Однако ввиду высокой температуры (выше 950°C) скорость коррозии и эрозии наиболее устойчивых образцов таких анодов превышает 3-5 см/год, что неприемлемо для производства алюминия. Переход к расплавам $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и понижение температуры электролиза до $750-800^\circ\text{C}$ положительно отразится на устойчивости как углеродных, так и кислородвыделяющих анодов при электролизе.

В связи с этим во второй главе изучены закономерности анодных процессов на углеродном и кислородвыделяющем аноде в расплавах на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от условий электролиза (температура, соотношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавки NaF и LiF). В качестве основного материала кислородвыделяющего анода выбрана платина, которая представляется устойчивой к окислению в исследуемых расплавах; в качестве основного материала углеродного анода - стеклоуглерод, обладающий воспроизводимыми поверхностными характеристиками. Для сравнительного анализа были получены анодные поляризационные зависимости на спектрально чистом углероде и золоте.



1, 3 – алуновые трубки; 2 – анод; 4 – контейнер из графита; 5 – токоподвод (нихром); 6 – контейнер (алунод); 7, 13 – расплав; 8 – пробка; 9 – пористый алуновом чехол; 10, 11 – графит; 12 – контейнер из пористого графита; 14 – графитовом порошок

Рисунок 6 – Ячейка для изучения поляризации углеродных анодов



1 – противозлектрод (нихром); 2, 3, 5 – алуновом трубка; 4 – алуновом тигель; 6 – рабочий электрод (Pt, Au); 7 – потенциалосъемник квазиэлектрода сравнения (Pt, Au); 8 – пористый алуновом чехол; 9 – термопара; 10 – расплав; 11 – порошок Al_2O_3

Рисунок 7 – Ячейка для изучения поляризации платины и золота

Стационарную и нестационарную анодную поляризацию изучали на воздухе в трех-электродных ячейках, представленных на рисунках 6 и 7. В ряде экспериментов анодную поляризацию платины изучали в атмосфере аргона относительно газового CO/CO_2 электрода, при этом ячейку (рисунок 7) размещали в герметичной реторте.

На рисунке 8 приведены стационарные поляризационные зависимости, полученные на анодах из стеклогуглерода (СУ) и спектрально чистого углерода (СЧУ) в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ с разным мольным отношением $[KF]/[AlF_3]$ при прочих равных условиях. Протекание анодного процесса на углеродных анодах наблюдается при потенциале положительнее 0 В относительно газового CO/CO_2 электрода. Все полученные зависимости потенциала анода (E) от анодной плотности тока (i) имеют тенденцию выхода на предельное значение плотности тока при потенциале анода 0.5-0.8 В и могут быть описаны логарифмической зависимостью $E-\ln(1-i/i_d)$, характеризующей протекание процесса в условиях диффузионных затруднений. При этом в области плотностей тока 0.1-0.5 A/cm^2 экспериментальные значения отклоняются от указанной логарифмической зависимости в сторону более положительных значений, что указывает на протекание исследуемого процесса на углеродных анодах в условиях смешанной кинетики.

Вероятной причиной возникающих дополнительных затруднений является частичное заполнение поверхности анода промежуточными и конечными продуктами процесса окисления в отсутствие достаточного перемешивания расплава прианодного слоя. Образование газовых пузырьков при плотностях тока от 0.1 A/cm^2 наблюдали визуально.

Аналогичные поляризационные зависимости были получены при изменении температуры (700-800°C), концентрации Al_2O_3 (0.1-5 мас.%) в исследуемом расплаве и концентрации добавок NaF и LiF (1-5 мас.%). Из полученных данных были построены зависимости, характеризующие влияние параметров на перенапряжение анодного процесса на углеродных материалах. Наибольшее влияние оказывают температура, концентрация Al_2O_3 , а также мольное отношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ (рисунок 9). Снижение анодного перенапряжения при повышении температуры расплава и увеличении концентрации Al_2O_3 обусловлено ускорением всех процессов в расплаве и снижением ограничений по доставке электроактивных ионов к аноду, в то время как влияние отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ объясняется изменением межфазного натяжения расплава, изменением соотношения кислородсодержащих электроактивных ионов, а также изменением перегрева расплава относительно его температуры ликвидуса.

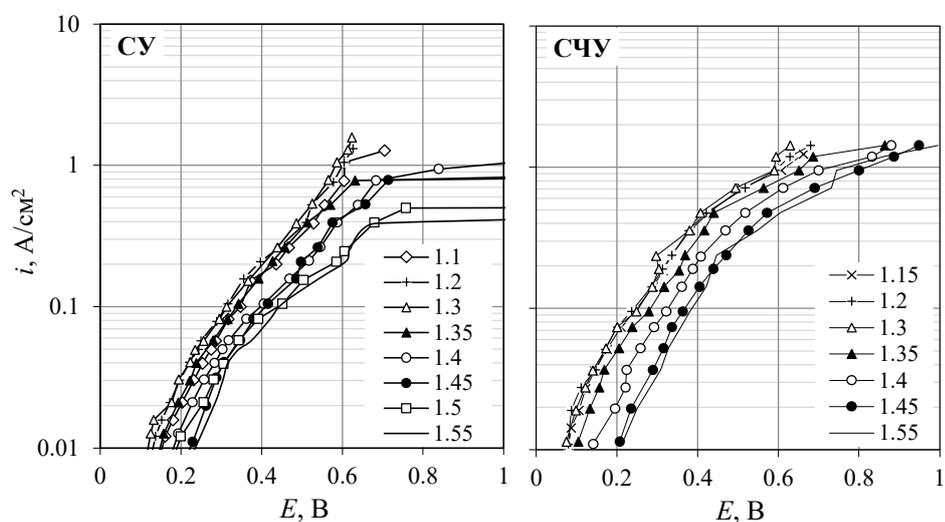


Рисунок 8 – Стационарные поляризационные зависимости на СУ и СЧУ анодах в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(2.4 мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ при 750°C с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ от 1.1 до 1.55

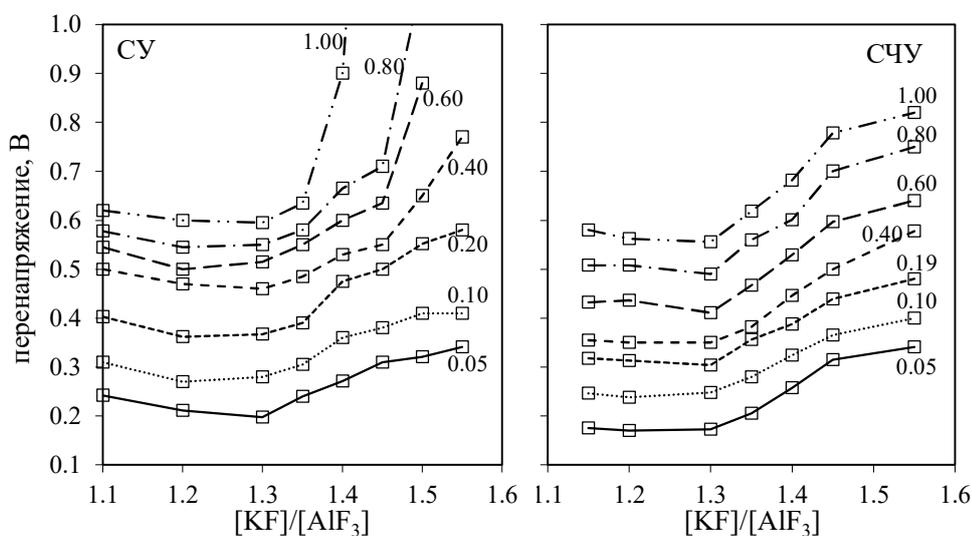


Рисунок 9 – Перенапряжение на СУ и СЧУ анодах в зависимости от $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 750°C и плотностях тока от 0.05 до 1.0 A/cm^2

Анодный процесс на стеклоуглероде в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в нестационарном режиме был изучен методом хронопотенциометрии. На рисунке 10 приведен ряд хронопотенциограмм, характеризующих изменение анодного перенапряжения во времени ($\lg(\tau)$) при включении и отключении поляризирующего тока различной величины. Начальные участки хронопотенциограмм при $\lg(\tau)$ от -5.5 до -4.5 при включении тока соответствуют заряду двойного электрического слоя, после чего начинаются фарадеевские процессы, сопровождающиеся ростом адсорбционной и концентрационной составляющей анодного перенапряжения. При $\lg(\tau) \approx -3$ имеется пик перенапряжения, вызванный искажением концентрационного поля в прианодном слое в результате образования газовых пузырьков на электродной поверхности и усиления конвективных потоков в расплаве, которые частично снимают концентрационные затруднения.

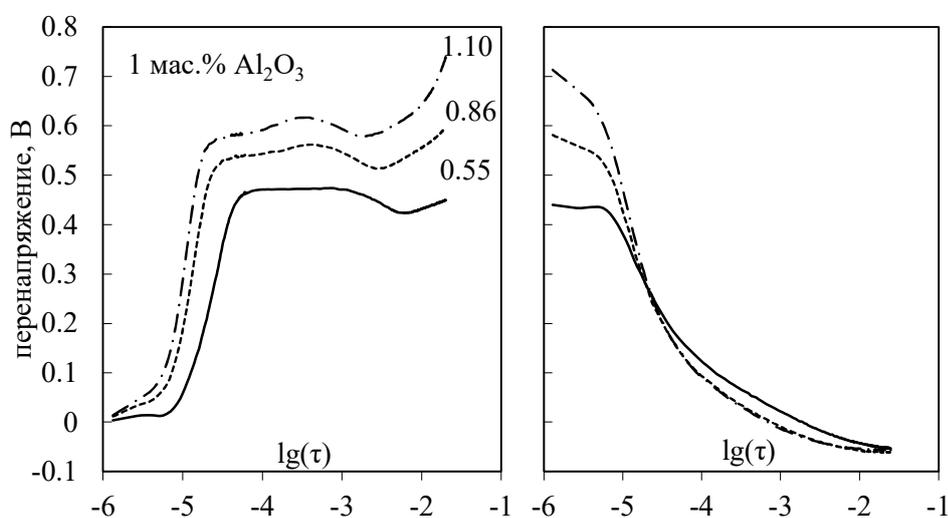


Рисунок 10 – Хронопотенциограммы на СУ аноде в расплаве KF-AlF_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.4$) с концентрацией 1 мас. % Al_2O_3 при 750°C после включения и отключения тока величиной 0.55, 0.83 и 1.10 A/cm^2

На представленных хронопотенциограммах также видны четкие перегибы, связанные с уменьшением концентрации кислородсодержащих электроактивных ионов в прианодном слое до нуля и началом электроокисления ионов фтора при временах более $\lg(\tau) = -2.5$, поскольку предельная плотность тока при концентрации 1 мас. % Al_2O_3 ниже 0.55-1.1 A/cm^2 .

Участки хронопотенциограмм до $\lg(\tau) \approx -4$ при отключении поляризирующего тока соответствуют разряжению двойного электрического слоя, а затем, при временах от $\lg(\tau) \approx -4$ наблюдается спад адсорбционной и концентрационной составляющей перенапряжения. Из хронопотенциограмм можно также отметить сдвиг потенциала анода на величину до 50 мВ отрицательнее своего равновесного значения (до пропуска тока) в случаях, когда достигается пик анодного перенапряжения (рисунок 10). Это может указывать на то, что на поверхности анода в этот момент времени имеется некоторое количество продукта реакции,

сдвигающее равновесный потенциал анода. По истечении короткого промежутка времени (в пределах 1-2 мин.) разность потенциалов принимает начальное значение.

Стационарные поляризационные зависимости, полученные на платиновом аноде в зависимости от температуры в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (725 и 750°C) и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800 °C), представлены на рисунке 13. Полученные зависимости имеют тенденцию выхода на предельную плотность тока в диапазоне значений от 0.7 до 2.1 A/cm^2 при анодном перенапряжении 0.3-0.4 В. Анодное перенапряжение при повышении температуры с 725 до 800°C уменьшается с 0.26 до 0.18 В при 0.2 A/cm^2 и с 0.42 до 0.27 В при 0.6 A/cm^2 (рисунок 11). В целом, полученные на платине анодные поляризационные зависимости сопоставимы с зависимостями, полученными на углеродных анодах, и влияние параметров электролиза (температура, концентрации Al_2O_3 в расплаве, мольное отношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$) аналогично. Это указывает на меньшее влияние материала анода на кинетику анодного процесса на фоне физико-химических процессов в исследуемом расплаве.

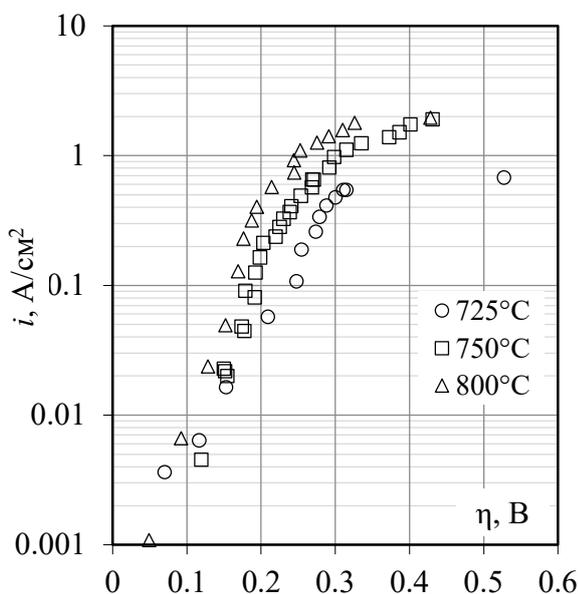


Рисунок 11 – Стационарные поляризационные зависимости на платиновом аноде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (725, 750°C) и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800°C)

Вольтамперограммы, полученные на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере аргона при 750°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с, представлены на рисунке 12. На них есть четко выраженный пик Pt_xO при потенциале около 1.0 В, который может быть связан с электрохимическим окислением платины до Pt_xO . При дальнейшем смещении потенциала платины появляется волна выделения газообразного кислорода, сопровождающаяся типичными колебаниями тока. Отсутствие пиков O' и $\text{Pt}_x\text{O}'$ на обратном ходе вольтамперограмм указывает на необратимость исследуемого процесса, связанную с низкой растворимостью газообразного кислорода в расплаве и термической неустойчивостью Pt_xO при температуре измерений.

При повышении скорости развертки потенциала до 1-10 В/с плотность тока пика Pt_xO растет, при этом на обратном ходе вольтамперограмм появляется четкий катодный пик, связанный с восстановлением газообразного кислорода или промежуточного оксида Pt_xO . Повышение температуры до 780°C приводит к исчезновению пика Pt_xO (рисунок 15). При этом скорости реакций электрохимической десорбции и химического разложения промежуточного оксида Pt_xO при повышении температуры становятся существенно выше скорости первой стадии окисления кислородсодержащих ионов с образованием Pt_xO .

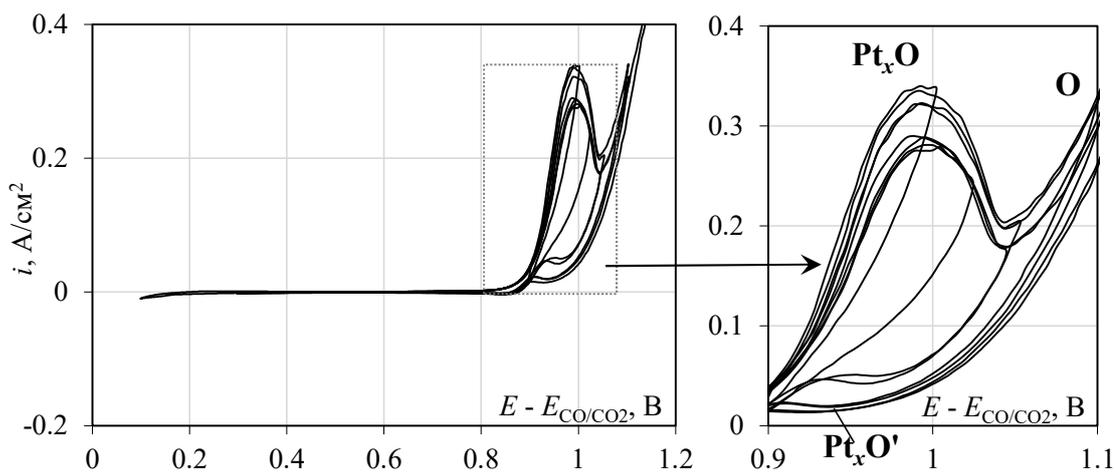


Рисунок 12 – Вольтамперограммы на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в атмосфере аргона при 750°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с

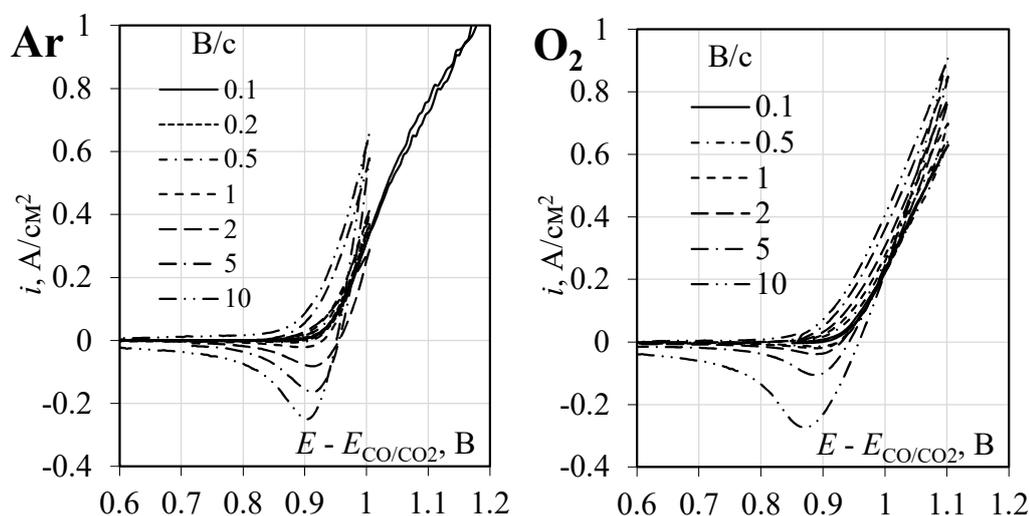


Рисунок 13 – Вольтамперограммы на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 780°C в атмосфере аргона и кислорода при скоростях развертки потенциала 0.1-10 В

Также на платине были получены хронопотенциограммы, которые представлены на рисунке 14. На них наблюдаются перегибы при значениях плотности тока до $\approx 0.03 \text{ mA/cm}^2$, которые могут быть связаны с окислением платины, а также характерные для диффузионной кинетики перегибы при анодной

плотности тока выше 1 A/cm^2 , указывающие на истощение прианодного слоя по кислородсодержащим электроактивным ионам и начало растворения платины. Формирование Pt_xO подтверждает анализ величин переходного времени (τ) в координатах $i\tau^{1/2}$ и $i\tau^{3/2}$ от величины анодной плотности тока (i), согласно которому постоянство $i\tau^{3/2}$ при изменении величины i до 0.03 A/cm^2 характеризует формирование оксидной пленки на электроде, а постоянство $i\tau^{1/2}$ при изменении величины i от 0.5 до 1.8 A/cm^2 – протекание исследуемого процесса в условиях диффузионных затруднений.

После отключения тока наблюдается длительная релаксация потенциала платины как после импульса анодной плотности тока величиной до 0.03 A/cm^2 (до 30-35 сек), так и после импульсов величиной 0.5 - 1.8 A/cm^2 (до 10-15 сек). По-видимому, во втором случае промежуточный продукт частично расходуется на образование молекулярного кислорода, и релаксация потенциала платины, на которой выделялся кислород, происходит быстрее.

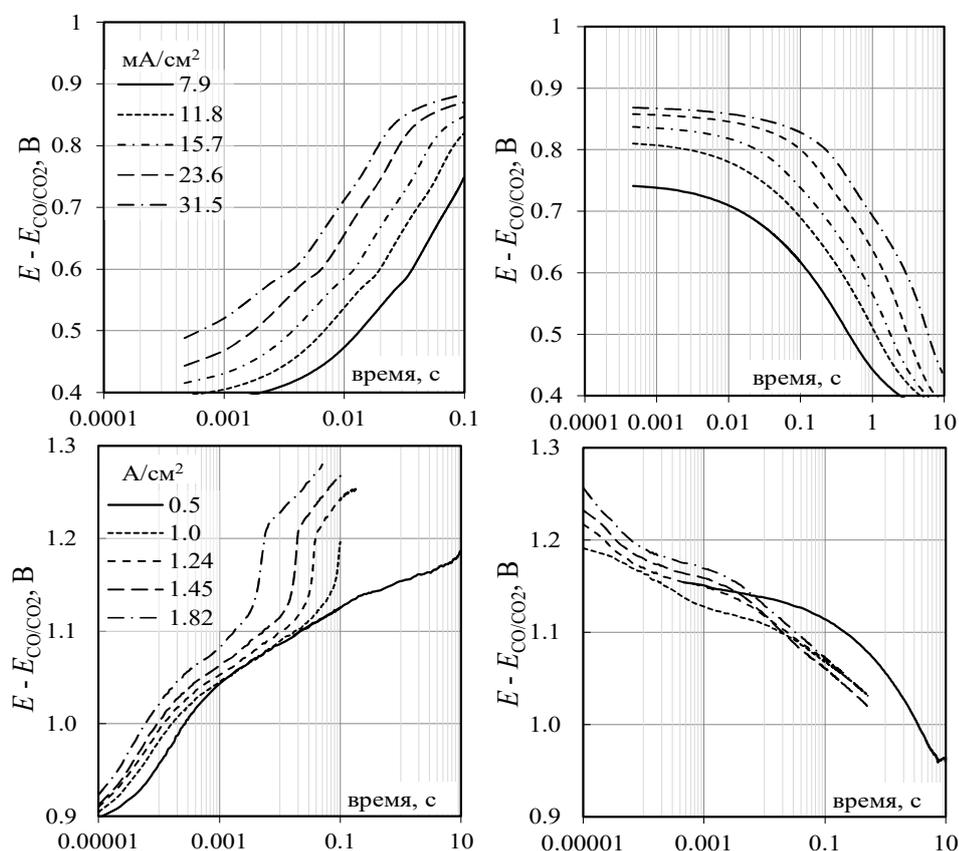


Рисунок 14 – Хронопотенциограммы на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $780 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотностях тока от 0.0079 до 1.82 A/cm^2 . Атмосфера – аргон.

Вольтамперограммы на золоте расплавах KF-AlF_3 при температуре $775 \text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации Al_2O_3 в расплаве и скорости развертки потенциала приведены на рисунке 15. Анодный процесс на золоте протекает при потенциалах положительнее 0 В относительно золотого квазиэлектрода сравнения, при этом на вольтамперных зависимостях имеются участки, связанные с протеканием:

- электроокисления кислородсодержащих ионов с образованием адсорбированного кислорода на поверхности золота (волна O_{ads});
- электровыделения газообразного кислорода (волна O_2).

Нарастание доли второго процесса проявляется в виде перегиба и характерных колебаний токового сигнала на вольтамперных зависимостях, обусловленных активным газовыделением и динамическим повышением омического сопротивления газонасыщенного расплава в прианодном слое. При этом ток перегиба зависит от скорости развертки потенциала и не зависит от содержания Al_2O_3 в расплаве. Это может быть обусловлено замедленностью электрохимической десорбции кислорода, которая, в свою очередь, может лимитироваться стадиями рекомбинации и отвода кислорода с поверхности золота в объем расплава.

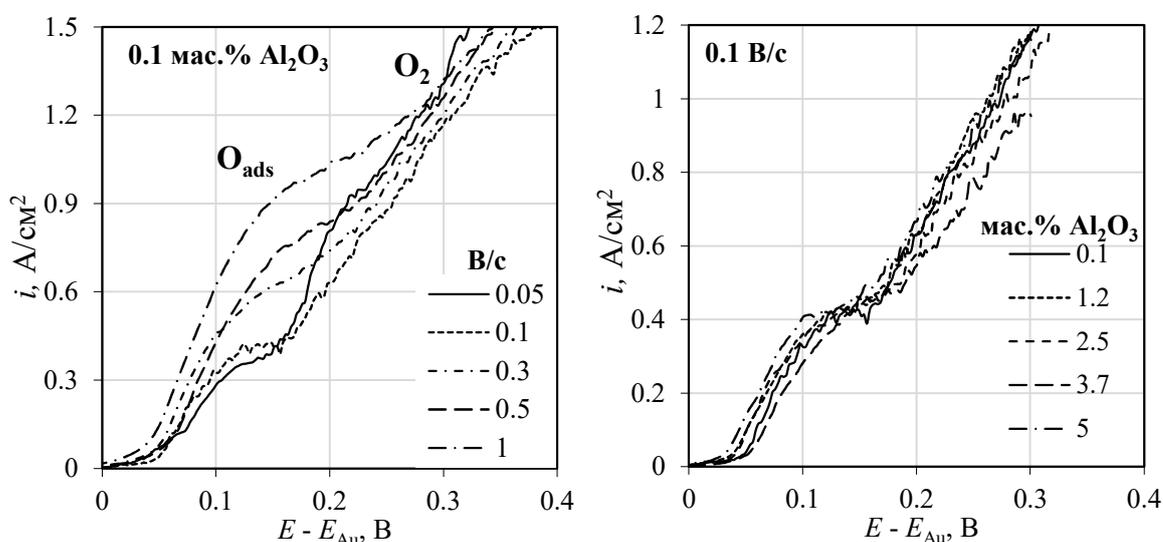
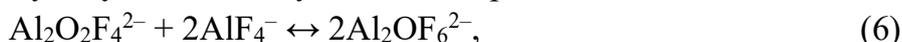


Рисунок 15 – Вольтамперограммы на золоте в расплаве $KF-AlF_3$ с 0.1 мас.% Al_2O_3 при $775^\circ C$, полученные в зависимости от скорости развертки потенциала и от концентрации Al_2O_3 в расплаве при скорости развертки потенциала 0.1 В/с

С учетом известных данных об ионном составе расплавов на основе систем $KF-AlF_3-Al_2O_3$ было предложено модельное описание анодных процессов, включающих предшествующую химическую стадию в расплаве:



электроокисление кислородсодержащих ионов в виде последовательно-параллельно протекающих реакций (I) и (II) на углероде:



либо на платине:



Для платины принята во внимание термическое разложение промежуточного Pt_xO :



с парциальными плотностями токов электрохимических стадий (i_I-i_{IV}):

$$i_{\text{I}} = i_{01} \left\{ \frac{X}{X_0} \cdot \left(\frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \right) \cdot e^{\frac{2\alpha\eta F}{RT}} - \frac{Y}{Y_0} \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (7)$$

$$i_{\text{II}} = i_{02} \left\{ \frac{X}{X_0} \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{2\alpha\eta F}{RT}} - \frac{Y}{Y_0} \cdot \left(\frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \right) \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (8)$$

$$i_{\text{III}} = i_{03} \left\{ \frac{X}{X_0} \cdot \frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \cdot e^{\frac{2\alpha\eta F}{RT}} - \frac{Y}{Y_0} \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (9)$$

$$i_{\text{IV}} = i_{04} \left\{ \frac{X}{X_0} \cdot \frac{\Theta}{\Theta_0} \cdot e^{\frac{2\alpha\eta F}{RT}} - \frac{Y}{Y_0} \cdot \frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \cdot \frac{Z}{Z_0} \cdot e^{\frac{-2(1-\alpha)\eta F}{RT}} \right\} \quad (10)$$

а также скоростью химической стадии (V) в токовых единицах:

$$i_{\text{V}} = k_{05} \left\{ \frac{\Theta}{\Theta_0} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/2} \cdot \frac{1 - \Theta}{1 - \Theta_0} \right\} \quad (11)$$

где η – перенапряжение анодного процесса, В; i_{01} - i_{04} – плотности токов обмена реакций (I)-(IV), А/см²; Θ , Θ_0 – степени заполнения поверхности анода промежуточным адсорбированным веществом (СО_{адс}, Pt_xO), текущая и равновесная, соответственно; X , Y , Z (X_0 , Y_0 , Z_0) – концентрации электроактивных ионов (мол/см³) Al₂O₂F₄²⁻, Al₂OF₆²⁻, а также растворенной частицы O₂ в прианодном слое расплава при $i > 0$ и $i = 0$, соответственно, мол/см³; α – коэффициент переноса заряда; k_{05} – безразмерный коэффициент пропорциональности.

Для расчета модельных поляризационных зависимостей, характеризующих анодный процесс на углероде и платине в стационарном и нестационарном режиме, вводили соответствующие дополнительные граничные условия и допущения. Примеры расчетных зависимостей приведены на рисунках 16 и 17. Как видно из представленных результатов, модельные зависимости близки к экспериментальным. Следовательно, разработанные модели анодных процессов могут применяться для описания анодных процессов на разных материалах в исследуемых расплавах.

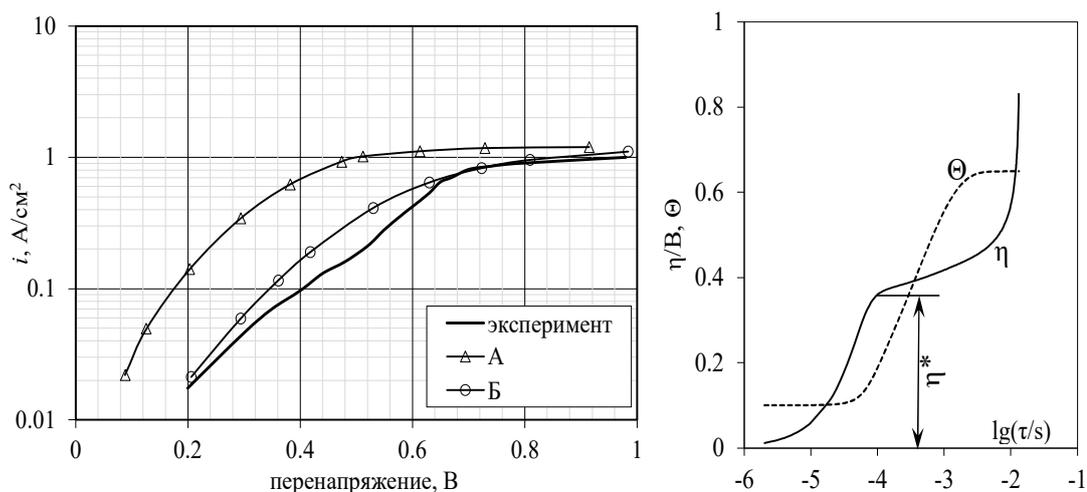


Рисунок 16 – Стационарные и нестационарные модельные поляризационные зависимости на углероде, рассчитанные при следующих параметрах:

$$T = 1023\text{K}, \Theta_0 = 0.1, \alpha = 0.375, i_d = 1.2 \text{ A/cm}^2, i_{01} = 6.0 \text{ mA/cm}^2, i_{02} = 0.3 \text{ mA/cm}^2$$

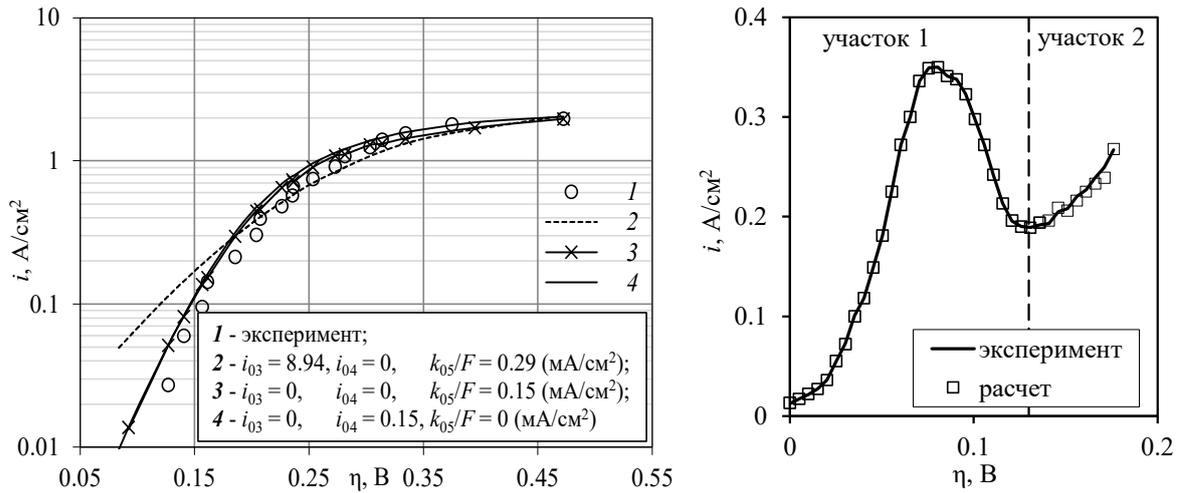


Рисунок 16 – Стационарные и нестационарные модельные поляризационные зависимости на углероде, рассчитанные при следующих параметрах:

$$T = 1023\text{K}, i_d = 2.2 \text{ A/cm}^2, \Theta_0 = 0.12$$

В третьей главе выполнен краткий обзор результатов электролитического получения алюминия в легкоплавких расплавах на основе систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре от 700 до 850°C. Несмотря на отмеченную в работах принципиальную возможность получения алюминия электролизом данных расплавов при катодном выходе по току вплоть до 95%, практическая реализация способов не достигнута ввиду отсутствия полноценных представлений о закономерностях физико-химических процессов, протекающих в легкоплавких расплавах, а также вследствие возможного разрушения графитовых катодов в результате интеркаляции в них калия при использовании расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Более того, в литературе по-прежнему не представлено работ, направленных на комплексное изучение закономерностей электродных процессов, протекающих при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750-800°C. В частности, отсутствуют экспериментальные данные о параметрах электровосстановления ионов алюминия на катоде без разряда калия.

Закономерности электровосстановления алюминия в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучали методами стационарной поляризации и хроновольтамперометрии. Как и в случае изучения анодного процесса, было определено влияние температуры (670-800°C), концентрации Al_2O_3 (от 0.1 мас.% до насыщения), мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ (1.3 и 1.5) и добавки NaF (10 мас.%) на кинетику катодного процесса на стеклоуглероде и вольфраме, протекающего в стационарном и нестационарном режиме. В качестве катодных подложек выбраны стеклоуглерод и вольфрам, поскольку, с одной стороны, они являются одними из самых стойких материалов в алюминии, и в то же время различаются с точки зрения смачивания их алюминием. Известно, что вольфрам взаимодействует с алюминием, благодаря чему хорошо им смачивается. Стеклоуглерод плохо смачивается алюминием, поскольку карбид алюминия при температурах измерений в кислородсодержащем расплаве не устойчив.

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке на воздухе. В качестве электрода сравнения использовали алюминиевый электрод (рисунок 1).

На рисунке 17 приведены стационарные катодные поляризационные зависимости, полученные на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с разным содержанием Al_2O_3 при температуре 750°C . При поляризации катода начинается электровосстановление алюминия, а в области потенциалов от -0.3 до -0.5 В можно наблюдать перегиб и тенденцию выхода тока на предельное значение, и эта тенденция проявляется вплоть до выделения калия при потенциале около -0.8 В. Предельная диффузионная катодная плотность тока на полученных стационарных зависимостях не достигается, при этом увеличение концентрации Al_2O_3 в расплаве приводит к повышению катодных токов на вольфраме и стеклоуглероде. Если принять за предельную катодную плотность тока ее значение в точке перегиба поляризационной зависимости, то повышение концентрации Al_2O_3 в расплаве с 0.1 до 5.5 мас.% приводит к повышению этого значения с 0.42 до 0.7 A/cm^2 . Это указывает на участие в катодном процессе как оксидно-фторидных ($\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$), так и фторидных (AlF_4^-) электроактивных ионов. Учитывая высокую концентрацию ионов AlF_4^- в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, влияние диффузионных ограничений на токи электровосстановления алюминия представляется маловероятным. В этом случае лимитирующей стадией исследуемого процесса может являться последующий физико-химический процесс, обеспечивающий релаксацию состава расплава в прикатодном слое. Это вполне логично, поскольку в ходе катодного процесса в прикатодном слое расходуются ионы алюминия, и соотношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ увеличивается. В свою очередь, это приводит к кристаллизации на поверхности катода твердой соли и оксида алюминия. В результате частичного экранирования фактическая электродная поверхность катода будет уменьшаться и, хотя геометрическая катодная плотность тока будет сохраняться, фиксируемый прибором сигнал тока будет снижаться.

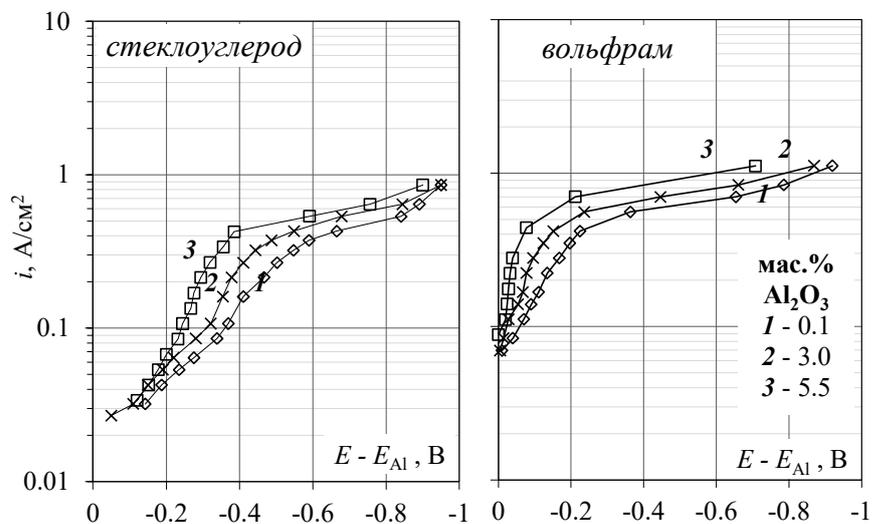


Рисунок 17 – Стационарные поляризационные зависимости в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) при 750°C с разным содержанием Al_2O_3

Аналогичные поляризационные зависимости были получены при изменении других параметров электролиза, при этом наиболее заметное влияние на токи и перенапряжение электровосстановления ионов алюминия оказывают материал катода и мольное отношения $[KF]/[AlF_3]$ (рисунок 18), а также добавка NaF (рисунок 19). Повышение температуры и концентрации Al_2O_3 в расплаве приводят к ожидаемому снижению катодного перенапряжения, причем, как отмечено выше, повышение концентрации Al_2O_3 в расплаве с 0.1 до 5.5 мас.% приводит к росту катодных токов лишь в 1.5-1.7 раза.

Перенапряжение электровосстановления ионов алюминия на вольфраме в среднем на 0.2-0.3 В ниже, а плотности тока - в 1.5-2 раза выше, чем на стеклоуглероде при прочих равных условиях. Подобное влияние можно объяснить тем, что фактические рабочие поверхности вольфрама и стеклоуглерода различаются ввиду разной электрохимической активности материалов.

При изменении мольного соотношения $[KF]/[AlF_3]$ с 1.3 до 1.5 катодное перенапряжение практически при всех плотностях тока растет, а токи электровосстановления ионов алюминия снижаются, при прочих равных условиях. Увеличение $[KF]/[AlF_3]$ с 1.3 до 1.5 при температуре $715^\circ C$ приводит к уменьшению катодных плотностей тока с 0.35 до 0.21 A/cm^2 на стеклоуглероде и с 0.45 до 0.15 A/cm^2 на вольфраме в области потенциалов от -0.2 до -0.6 В (рисунок 18).

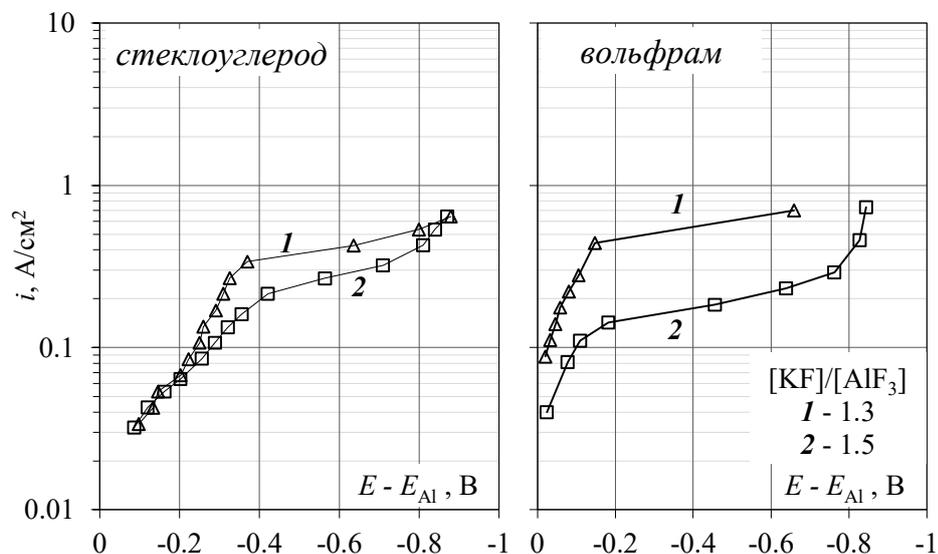


Рисунок 18 – Стационарные поляризационные зависимости на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ с разным $[KF]/[AlF_3]$ при температуре $715^\circ C$

Из рисунка 19 видно, что добавка 10 мас.% NaF в расплав $KF-AlF_3-Al_2O_3$ приводит к уменьшению катодного перенапряжения и увеличению плотности тока электровосстановления ионов алюминия на вольфраме с 0.6 до 0.7 A/cm^2 в области потенциала катода -0.2 В. При смещении потенциала катода отрицательнее -0.4 В плотности тока электровосстановления алюминия становятся сопоставимы. Если придерживаться точки зрения, что тенденция выхода катодного тока на предельное

значение вызвана частичным экранированием катода твердой солью, то влияние NaF можно объяснить изменением физико-химических свойств расплава прикатодного слоя, приводящим к снижению вероятности кристаллизации твердой соли и повышению скорости массообмена с объемом расплава. Оба фактора подтверждаются тем, что в системе KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ образуется легкоплавкая эвтектика (мол.%) 51.9NaF-27.4KF-20.7AlF₃ с температурой ликвидуса 734.5°C и соединение K₂NaAlF₆ с температурой плавления (954°C) ниже, чем у K₃AlF₆ (995°C).

Катодный процесс в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ в нестационарном режиме был изучен методом циклической хроновольтамперометрии. Аналогично стационарным измерениям наиболее заметное влияние на вольтамперные зависимости оказывают материал катода (рисунок 20), мольное отношение [KF]/[AlF₃] (рисунок 21), а также добавка NaF (рисунок 19). Электровосстановление ионов алюминия начинается при потенциале отрицательнее 0 В относительно алюминиевого электрода сравнения, а в диапазоне потенциалов от -0.3 до -0.45 В формируется четкий пик электровосстановления ионов алюминия Al. При обратном ходе развертки потенциала в области потенциала -0.1 В формируется пик электроокисления восстановленных форм алюминия Al'. С ростом скорости развертки потенциала ток пика возрастает, а потенциал пика смещается в область отрицательных значений, что характерно для процесса, не являющегося электрохимически обратимым.

Частичная замена KF на NaF в размере 10 мас.% в расплаве KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ приводит к снижению катодной плотности тока электровосстановления ионов алюминия в нестационарных условиях (рисунок 19), при этом пик Al₁ и волна электровосстановления калия K становятся более четкими, а в области потенциалов волны Al₂ также формируется четкий пик (Al₂). Сопоставляя эти результаты со стационарными поляризационными зависимостями, можно отметить, что частичная замена KF на NaF приводит к деполяризации электровосстановления ионов алюминия и смещению потенциала начала выделения калия с -0.5 до -0.8 В относительно алюминиевого электрода. Такая ситуация представляется возможной, поскольку перенос тока в исследуемом расплаве осуществляется катионами щелочного металла, наиболее подвижными из которых являются катионы натрия.

Отличиями вольтамперограмм на стеклоуглероде и вольфраме являются: наличие пика Al-W для вольфрама, связанного с формированием интерметаллидного соединения при потенциале около 0.1 В; меньшие токи электроокисления восстановленных форм алюминия на стеклоуглероде и сдвоенный катодный пик (рисунок 20), который может быть связан с электровосстановлением электроактивных ионов алюминия разного состава и электровосстановлением на участках катода из разных материалов (например, на стеклоуглероде и Al₄C₃).

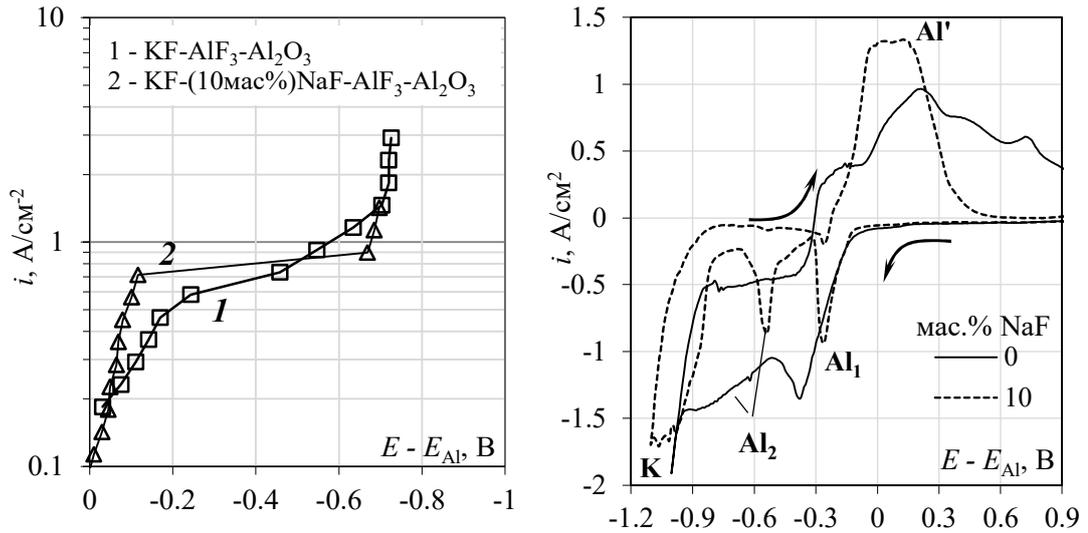


Рисунок 19 – Стационарные поляризационные зависимости и вольтамперограммы на вольфраме в расплавах с $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$ при 800°C

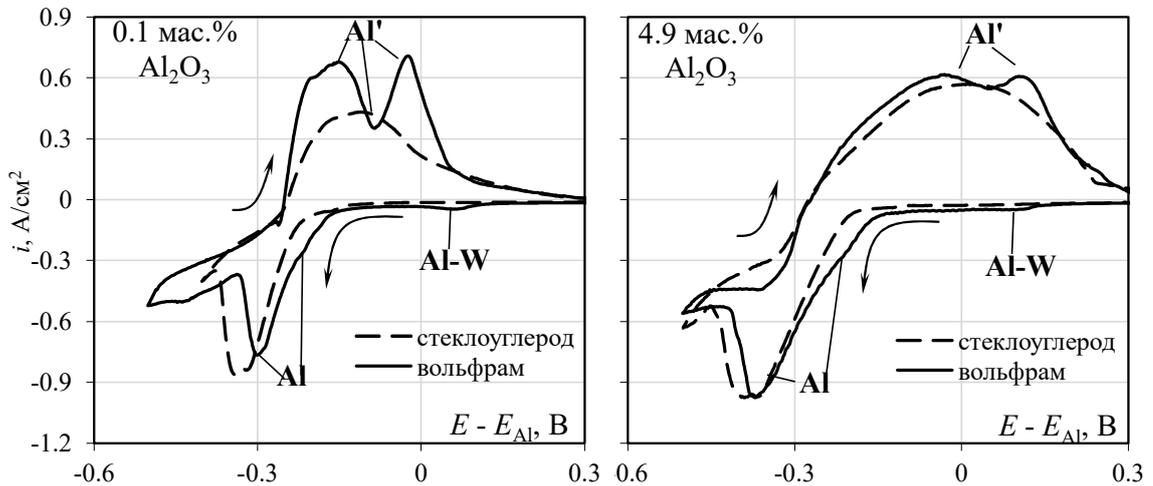


Рисунок 20 – Вольтамперограммы на вольфраме и стеклоуглероде в расплаве $KF-AlF_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) с 0.1 и 4.9 мас.% Al_2O_3 при 715°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с

Увеличение соотношения $[KF]/[AlF_3]$ с 1.3 до 1.5 приводит к уменьшению плотности тока электровосстановления ионов алюминия в 1.5-2.0 раза на вольфраме при пике тока (рисунок 21). Это можно объяснить частичным экранированием вольфрама твердой солью и уменьшением геометрической площади катода, принимающей участие в катодном процессе.

На основании электрохимических измерений были выбраны параметры и проведены эксперименты по электролитическому получению алюминия из расплавов $KF-AlF_3-Al_2O_3$ и $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ при катодной плотности тока от 0.2 до 0.8 А/см^2 . Электролиз вели в лабораторном электролизере с вертикально расположенными вольфрамовым катодом и графитовым анодом (рисунок 22).

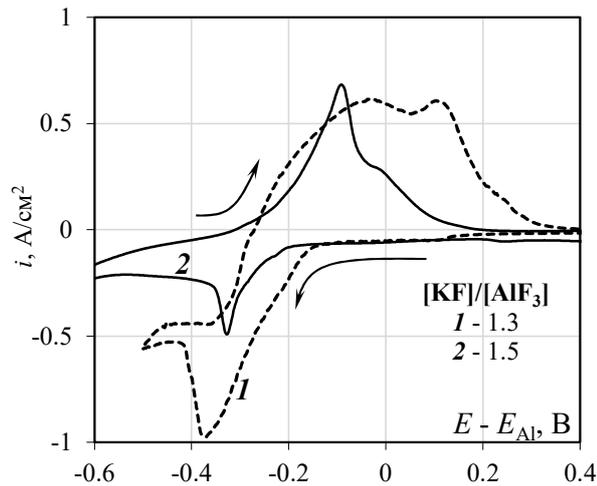


Рисунок 21 – Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, равным 1.3 и 1.5, при 715°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с



Рисунок 22 – Фотографии электролизера в ходе электролиза расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 800°C , а также катода и алюминия после электролиза

В диапазоне указанных параметров электролиз протекает при относительно стабильном напряжении между анодом и катодом, смачиванием катода алюминием и образованием алюминия на дне электролизера (рисунок 22) при катодном выходе по току от 80 до 85 %. Уменьшение катодной плотности тока ниже 0.2 А/см^2 и ее повышение выше указанных диапазонов приводило к резкому снижению выхода по току до 20-50 % по причинам растворения алюминия в расплаве и образования твердой оксидно-солевой корки (Al_2O_3 , K_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 , KAlF_4 , Al) серого цвета на вольфрамовом катоде, соответственно.

По результатам электролизных испытаний были рекомендованы параметры электролиза легкоплавких оксидно-фторидных расплавов для электролитического производства алюминия при использовании вертикального твердого катода, смачиваемого алюминием:

1) $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ и температуре 750°C при катодной плотности тока от 0.2 до 0.4 А/см^2 ;

2) $\text{KF-(10 мас. \%)-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$ и температуре 800°C при катодной плотности тока от 0.2 до 0.6 А/см^2 .

На основании стационарных и нестационарных электрохимических измерений, а также по результатам электролизных испытаний можно сделать

закключение, что в катодном процессе принимают участие как оксидно-фторидные, так и фторидные электроактивные ионы алюминия по реакциям:



Поскольку энергия связи между атомами в оксидно-фторидных алюминийсодержащих ионах наименьшая, можно утверждать, что в области потенциалов от 0 до -0.5 В преимущественно идет их электровосстановление. При смещении потенциала в область значений отрицательнее -0.5 В начинает преобладать электровосстановление фторидных алюминийсодержащих ионов, и наконец, отрицательнее -0.7 В начинается электровосстановление ионов калия.

В результате протекания реакций (12) и (13) в прикатодном слое уменьшается концентрация ионов AlF_4^- и увеличиваются концентрации ионов фтора (в виде KF) и кислорода (в виде пересыщенного раствора Al_2O_3). При замедленном отводе продуктов реакции от поверхности электрода мольная доля AlF_3 в прикатодном слое расплава уменьшается. Оба фактора – уменьшение доли AlF_3 и повышение Al_2O_3 приводят к резкому повышению температуры ликвидуса расплава, что приводит к образованию на поверхности электрода тугоплавких соединений K_3AlF_6 и Al_2O_3 .

Эти положения подтверждаются влиянием $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ на кинетику катодного процесса в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃, согласно которым повышение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ даже при увеличении концентрации Al_2O_3 в расплаве приводит к снижению токов электровосстановления алюминия. Схематически причина такого влияния приведена на фазовой диаграмме системы KF, перестроенной в координатах ($t_{\text{ликв}}$ от $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$) на рисунке 23. При одинаковой температуре состав расплава с более высоким соотношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ ближе к линии ликвидуса, и уже незначительное увеличение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ для данного расплава с большей вероятностью будет приводить к кристаллизации твердой соли на катоде. Частичная замена KF на NaF приводит к снижению вязкости расплава и ускорению миграции в расплаве, поскольку числа переноса для ионов Na^+ больше, чем для ионов K^+ .

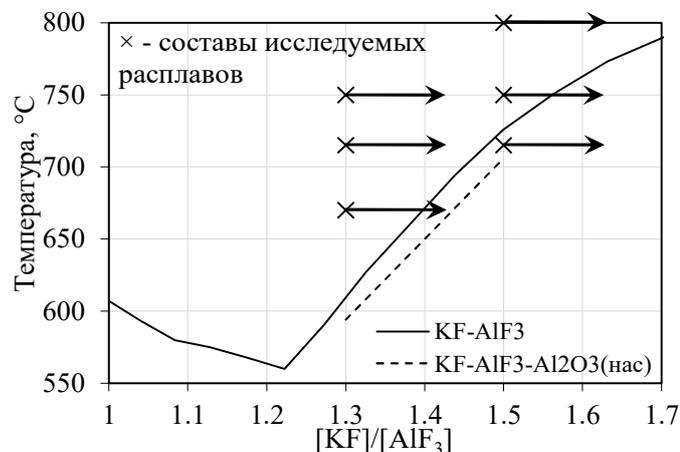


Рисунок 23 – Влияние $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ на температуру ликвидуса систем KF-AlF₃ и KF-AlF₃-Al₂O₃. Стрелками указано условное смещение состава расплава прикатодного слоя в ходе поляризации электрода

В четвертой главе были рассмотрены физико-химические основы получения лигатур алюминия при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием оксидов в качестве источника легирующего элемента. Для обоснования актуальности разработки такого способа проанализированы преимущества и недостатки имеющихся и предлагаемых способов производства лигатур алюминия. Отмечено, что все имеющиеся способы характеризуются существенными недостатками, среди которых многостадийность, использование относительно дорогих реагентов, сложность в управлении структурой и свойствами получаемых лигатур, необходимость использования дополнительных реакторов и дополнительных операций по регенерации солевых флюсов. Вследствие этого стоимость получаемых лигатур является очень высокой для массового потребителя.

В качестве перспективного способа получения лигатур алюминия с 1970-1980 гг рассматривалось совместное электролитическое разложение оксидов алюминия и легирующего элемента (SiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , B_2O_3), растворенных в криолит-глиноземном расплаве ($\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$). Однако способ до сих пор не был реализован ввиду высокой температуры ($960\text{-}1000^\circ\text{C}$), повышенной агрессивности расплава, а также отсутствия данных о физико-химических свойствах расплава с добавками оксидов легирующего элемента, изменение которых приведет к необходимости корректировки параметров электролиза.

Эти недостатки могут быть устранены при использовании расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые помимо низкой температуры плавления характеризуются высокой скоростью растворения Al_2O_3 в них. На рисунке 24 приведена схема, иллюстрирующая сущность разрабатываемого способа получения лигатур алюминия при электролизе расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с жидкометаллическим алюминиевым катодом.

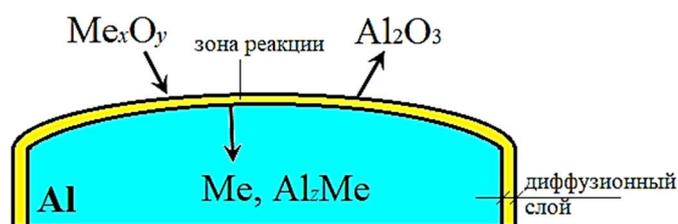
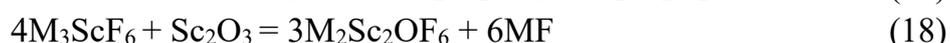
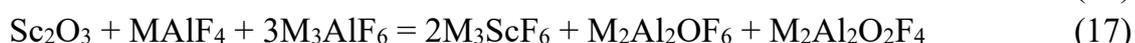
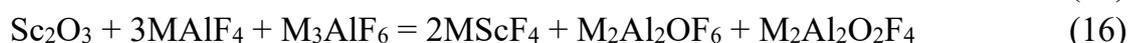
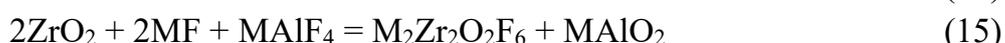
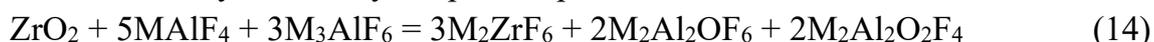


Рисунок 24 – Схема алюминотермического восстановления оксидов

Растворенные кислородсодержащие ионы легирующего элемента подводятся из объема расплава к алюминию, где протекает алюминотермическая реакция. Продуктами такой реакции будут легирующий элемент (Me) либо его соединение с алюминием (Al_2Me), а также Al_2O_3 . Максимально возможное извлечение легирующего элемента из оксида и возможность непрерывного получения лигатуры будет обеспечиваться за счет отвода продуктов от фронта алюминотермической реакции, движущей силой которого является разность концентраций продуктов реакции в зоне реакции и объемах алюминия и электролита. Одним из наилучших вариантов поддержания максимальной разности концентраций Al_2O_3 между зоной

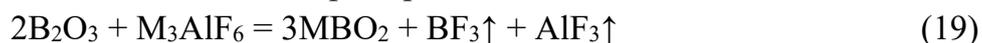
реакции и объемом расплава является электролитическое разложение оксида. Следовательно, наряду с вышеопределенными параметрами электролиза расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ требуется принять во внимание закономерности растворения оксидов Al_2O_3 и легирующего элемента, совместного электровосстановления ионов алюминия и легирующего элемента, а также алюминотермического восстановления оксидов легирующего элемента при использовании алюминиевого жидкометаллического катода.

В работе кратко представлены результаты анализа работ, посвященных растворению оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 и B_2O_3 в расплавах MF-AlF_3 (где $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$). Показано, что растворение ZrO_2 и Sc_2O_3 в исследуемых расплавах сопровождается следующими суммарными реакциям:



При этом, вероятность формирования оксидно-фторидных анионов циркония и скандия с точки зрения энергии связей в образующихся анионах повышается при переходе от систем KF-AlF_3 к NaF-AlF_3 . Это отражается на величинах растворимости ZrO_2 и Sc_2O_3 , которая для расплавов KF-AlF_3 меньше, чем для расплавов NaF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 при прочих равных условиях.

При растворении B_2O_3 и SiO_2 в исследуемых расплавах реализуется другой механизм, включающий промежуточное образование термически неустойчивых соединений MBF_4 и M_2SiF_6 . В результате, часть загружаемого в расплав бора и кремния будет испаряться в атмосферу, а часть – усваиваться расплавом с образованием прочных соединений, например:



Ниже приведены результаты изучения закономерностей совместного электровосстановления ионов алюминия и легирующего элемента из расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из термодинамических расчетов (таблица 1) следует ожидать, что бор- и кремнийсодержащие ионы будут разряжаться при потенциалах на 0.35-0.50 В положительнее потенциала электровосстановления ионов алюминия, скандийсодержащие ионы – при потенциале на 0.45 В отрицательнее потенциала электровосстановления ионов алюминия, цирконийсодержащие ионы – при потенциале, близком к потенциалу электровосстановления ионов алюминия.

На рисунке 25 приведены поляризационные зависимости, характеризующие кинетику электровосстановления алюминия и скандия на вольфраме из расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$) с 0.1 мас.% Al_2O_3 и добавками Sc_2O_3 при температуре 800°C. Введение Sc_2O_3 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к появлению дополнительного пика **Al+Sc** электровосстановления ионов скандия на фоне волны электровосстановления ионов алюминия в области потенциалов от -0.55 до -0.75 В

относительно алюминиевого электрода сравнения. При развертке потенциала в анодную сторону аналогично наблюдается пик растворения скандия и алюминия (Al+Sc)' сложной формы. В условиях стационарной поляризации добавление 5.7 мас.% Sc₂O₃ в расплав KF-AlF₃-Al₂O₃ приводит к повышению катодной плотности тока электровосстановления алюминия и скандия с 0.45 до 0.81 А/см².

Таблица 1 – Термодинамические значения напряжений разложения оксидов (В) [1]

Реакция	t, °C			№
	700	750	800	
$B_2O_3 + 2C = 2B + CO_{(r)} + CO_{2(r)}$	0.744	0.718	0.692	(21)
$SiO_2 + 3/2C = Si + CO_{(r)} + 1/2CO_{2(r)}$	0.879	0.845	0.811	(22)
$Al_2O_3 + 2C = 2Al + CO_{(r)} + CO_{2(r)}$	1.341	1.304	1.268	(23)
$ZrO_2 + 3/2C = Zr + CO_{(r)} + 1/2CO_{2(r)}$	1.344	1.309	1.273	(24)
$Sc_2O_3 + 2C = 2Sc + CO_{(r)} + CO_{2(r)}$	1.775	1.742	1.710	(26)

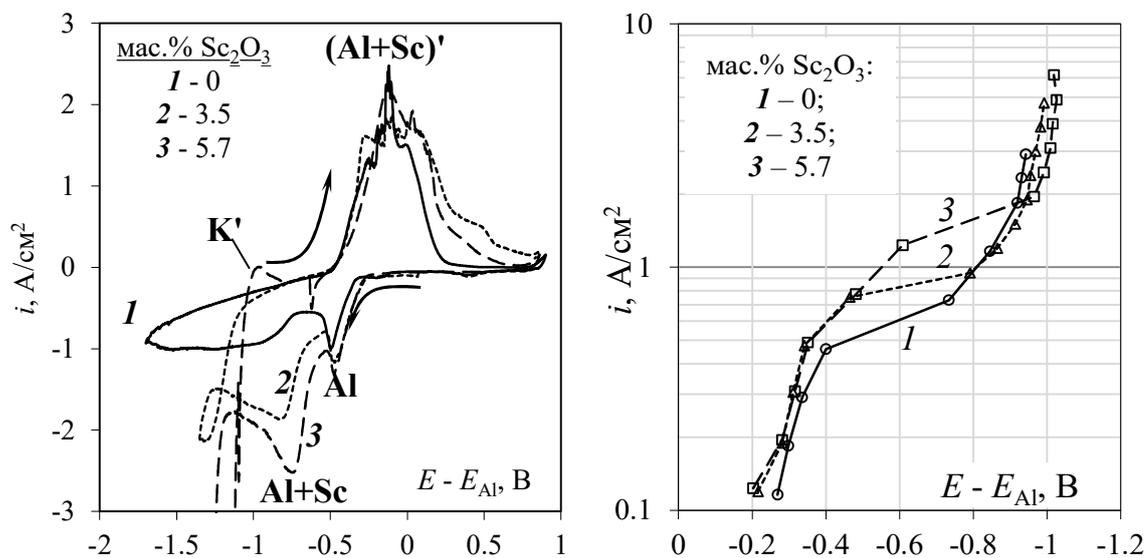


Рисунок 25 – Вольтамперограммы и стационарные поляризационные зависимости на вольфраме в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5) с концентрацией 0.1 мас.% Al₂O₃ при 800°C и разным содержанием Sc₂O₃

На рисунке 26 приведены поляризационные зависимости, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.3) с добавкой 1 мас.% ZrO₂ и без нее при 750°C. Пик электровосстановления алюминия **Al** наблюдается при потенциале около -1.7 В относительно газового CO/CO₂ электрода. При введении ZrO₂ в расплав KF-AlF₃-(0.5 мас.%)Al₂O₃ на катодной ветви вольтамперограмм появляется дополнительный пик **Zr** при потенциале около -1.55 В. При равной термодинамической вероятности электролитического разложения оксидов Al₂O₃ и ZrO₂ в исследуемой системе (таблица 1), электровосстановление ионов циркония при более положительном потенциале можно объяснить меньшей стойкостью цирконийсодержащих анионов в сравнении с алюминийсодержащими.

В стационарном режиме добавка ZrO_2 в расплав $KF-AlF_3-Al_2O_3$ приводит к появлению дополнительного перегиба, при этом катодный ток совместного электровосстановления алюминия и циркония практически не меняется.

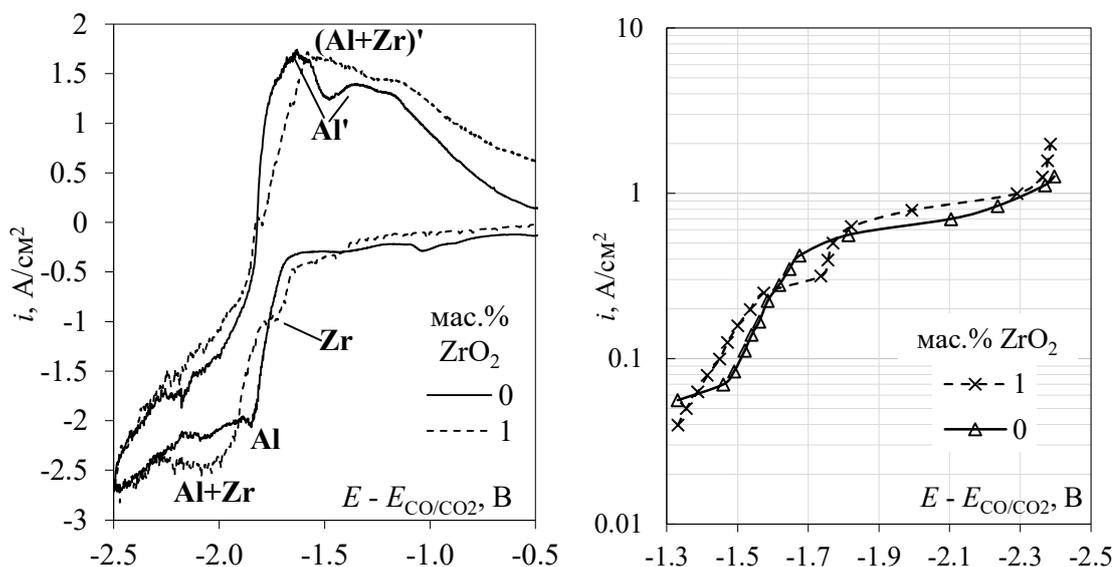


Рисунок 26 – Вольтамперограммы и стационарные поляризационные зависимости на вольфраме в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) с концентрацией 0.5 мас.% Al_2O_3 при $750^\circ C$ и разным содержанием ZrO_2

На рисунках 27 и 28 приведены вольтамперограммы, полученные в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ ($[KF]/[AlF_3] = 1.3$) без добавок и с добавками B_2O_3 и SiO_2 . При добавлении 0.5 мас.% B_2O_3 в расплав $KF-AlF_3-Al_2O_3$ на вольтамперограммах в области потенциалов отрицательнее -0.8 В появляются дополнительные пики, связанные с электровосстановлением бора **B** и совместного электровосстановления бора и алюминия **Al+B**. При повышении скорости развертки потенциала плотность тока пика электровосстановления бора на вольтамперограммах увеличивается, причем потенциалы пиков не меняются, что характерно для обратимого процесса, протекающего в условиях диффузионного контроля.

Добавление SiO_2 приводит к появлению на катодной ветви вольтамперограмм пика электровосстановления ионов кремния **Si** при потенциале -0.8 В, при этом повышение концентрации SiO_2 в расплаве приводит к расширению области потенциалов электровосстановления кремния без повышения катодного тока.

В таблице 2 сведены параметры, которые могут быть рекомендованы для производства алюминия и его лигатур в легкоплавких оксидно-фторидных расплавах на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$. Экспериментально определенные потенциалы электровосстановления бора, кремния, циркония и скандия согласуются с термодинамическими расчетами, приведенными в таблице 1.

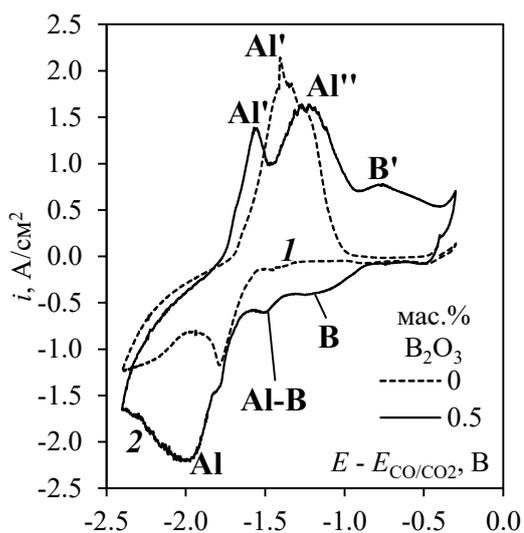


Рисунок 27 – Вольтамперограммы на вольфраме в расплавах KF-AlF_3 -(1.0 мас.%) Al_2O_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с 0 и 0.5 мас.% B_2O_3 при температуре 750°C

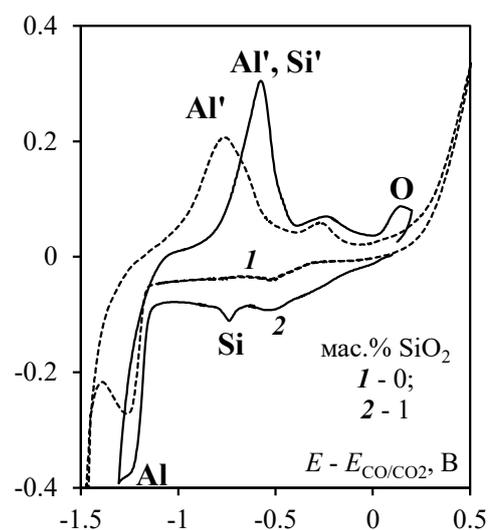


Рисунок 28 – Вольтамперограммы на графите в расплавах KF-AlF_3 -(0.5 мас.%) Al_2O_3 ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$) с 0 и 1 мас.% SiO_2 при температуре 720°C

Таблица 2 – Параметры электроосаждения алюминия и легирующего элемента

Катодный продукт	Расплав	$[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$	$t, ^\circ\text{C}$	$E - E_{\text{Al}}, \text{В}$	Плотность тока, A/cm^2
Al	$\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.3-1.5	750	0...-0.4	0.4
Al-B, AlB_2	$\text{KF-AlF}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	1.3-1.5	700-800	0.6...0.8	0.3
Al-Si	$\text{KF-AlF}_3\text{-SiO}_2$	1.3	720	0.55...0.15	0.12
Al-Zr, Al_3Zr	$\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$	1.3-1.5	720-800	0...0.2	0.4-0.5
Al-Sc, Al_3Sc	$\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$	1.3-1.5	800	-0.5...-0.7	0.55-0.70
Al-Sc, Al_3Sc		1.3	750	-0.5...-0.7	0.4

Закономерности алюминотермического восстановления изучали на примере восстановления оксидов Sc_2O_3 и ZrO_2 в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (750°C), $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800 и 960°C) и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800°C). Было показано, что процесс восстановления протекает в среднем за 60 мин, при этом наибольшее влияние на извлечение скандия и циркония из оксида в алюминий оказывают перемешивание алюминия, содержание оксида в расплаве, состав и температура расплава, а также кратковременный электролиз расплава. Так, переход от расплава $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ к расплаву $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при понижении температуры с 960 до 750°C способствует повышению извлечения скандия и циркония, а электролиз расплава позволяет повысить извлечение циркония и скандия с 60-80 до 92-98 % и с 25-55 до 35-70 %, соответственно. Максимальное содержание циркония в алюминии в условиях алюминотермического синтеза достигло 1.1 мас.%, а скандия 1.2 мас.%.

В пятой главе описаны электролизные испытания, направленные на разработку научно-практических основ новой технологии получения лигатуры алюминия при электролизе легкоплавкого оксидно-фторидного расплава. Эксперименты провели на примере получения лигатуры Al-Sc при электролизе расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ ($([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$) с 10 мас.% NaF при температуре 800°C.

Предварительно с целью установления возможности совместного электроосаждения алюминия и скандия была проведена серия электролизных испытаний с использованием вольфрамового катода. В общем случае на вольфраме при электролизе формировались твердые осадки с вкраплениями металлической фазы, представленной соединениями Al₃Sc, KAlF₄, K₃AlF₆, K₂AlF₅ и KAl₄F₁₃. После отделения металлической фазы от солей были оценены доли тока, пошедшие на электровосстановление алюминия и скандия, которые составили около 64 и 13 %.

Далее были проведены электролизные испытания с жидкометаллическим алюминиевым катодом в электролизере на силу тока до 20 А при варьировании катодной плотности тока, времени электролиза и содержания Sc₂O₃ в расплаве. параметры и результаты выполненных экспериментов сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Параметры и результаты электролиза расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ с $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.5$ при температуре 800°C

№ п/п	Sc ₂ O ₃ в расплаве, мас. %	Плотность тока, А/см ²	τ , мин	U, В	Получено Sc в Al, мас. %	Извлечение Sc из Sc ₂ O ₃ в Al, %
1	4	0.5	180	3.47-4.45	1.52	58.3
2	6	0.63	252	4.03-5.90	2.20	56.2
3	6	0.5	180	3.78-4.79	1.94	49.6
4	4	0.63	240	4.56-7.84	1.67	64.0
5	4	1	240	4.44-6.90	1.95	74.8
6	4	1	180	4.62-7.09	1.89	72.5
7	4	1	120	4.41-7.21	1.76	67.5
8	4	1	60	4.71-6.87	1.56	59.8
9	6	1	60	4.21-4.94	1.88	48.1
10	6	1	120	4.53-5.85	2.25	57.5
11	6	1	180	4.41-7.62	2.41	61.6

Полученные в таблице 3 результаты, а также данные по изменению содержания скандия в алюминии в ходе электролиза расплава KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ при разных параметрах были использованы для организации непрерывного получения лигатуры Al-Sc с целевым содержанием 2 мас.% скандия. Для этого электролиз расплава с 6 мас.% Sc₂O₃ при 800-820°C периодически приостанавливали для частичной выгрузки лигатуры из электролизера, загрузки чистого алюминия

(марки АВЧ) и Sc_2O_3 , а также для отбора образца расплава. На рисунке 29 приведено изменение напряжения и содержания скандия в расплаве и в алюминии в ходе такого электролиза. Видно, что в ходе электролиза напряжение между анодом и катодом составляло от 4.2 до 5.1 В, а содержание скандия в слитках лигатуры – от 1.92 до 2.20 мас. %.

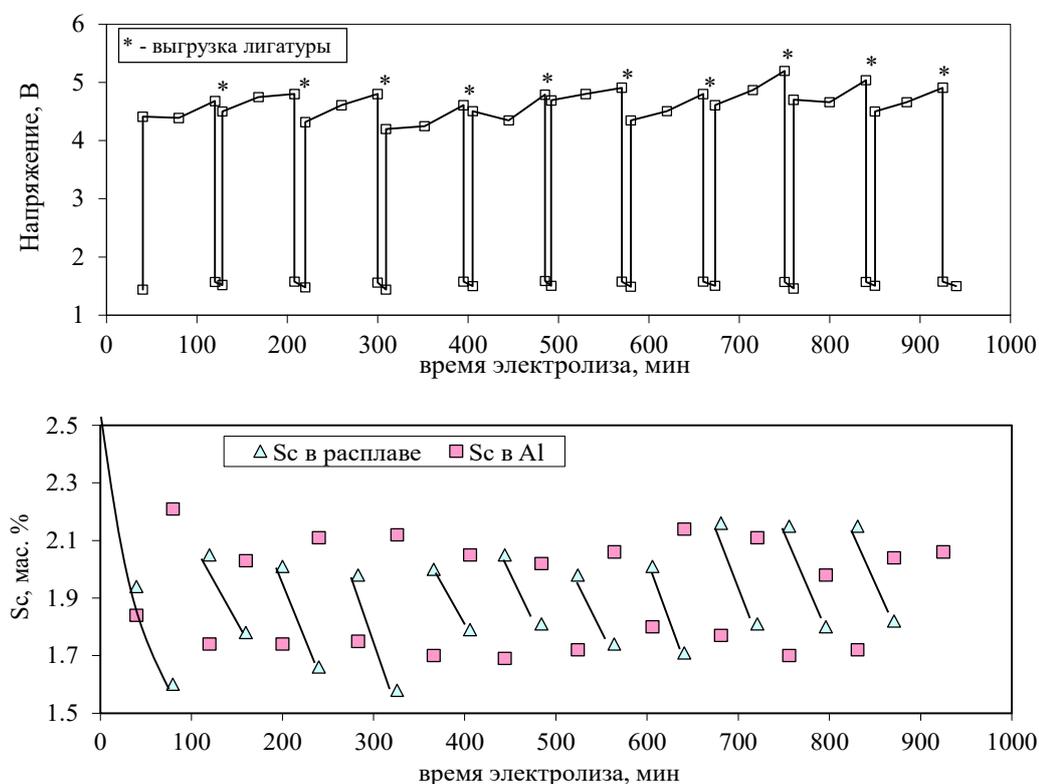


Рисунок 29 – Изменение напряжения и содержания скандия в расплаве и алюминии при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при $800\text{-}820^\circ\text{C}$ с периодическими добавками Sc_2O_3

С целью масштабирования проведенных лабораторных электролизных испытаний был проведен электролиз расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при катодной плотности тока 0.65 A/cm^2 в укрупненном лабораторном электролизере на силу тока до 100 А. Электролиз вели непрерывно с периодической выгрузкой лигатуры, загрузкой алюминия и Sc_2O_3 . Дополнительно была изучена возможность варьирования содержания скандия в слитках извлекаемой лигатуры от 1.5 до 2.5 мас.%. Для этого варьировали частоту выгрузки лигатуры и скорость загрузки оксида скандия. В результате испытаний была наработана партия лигатур Al-Sc с содержанием скандия от 1.45 до 2.65 мас.% общей массой свыше 50 кг. Микрофотографии лигатур приведены на рисунке 30. Извлечение скандия из его оксида в алюминий составило выше 80 %, катодный выход по току - 69.2 %.

Химический состав лигатуры Al-Sc с 2 мас.% скандия (мас. %): скандия – 1.99-2.12; железа – 0.006; кремния – 0.007; меди – менее 0.001; натрия – 0.0002; лития – не более 0.0001; калия – 0.0003.

Представленная схема выхода на стабильный режим может быть использована в условиях опытно-промышленных испытаний непрерывного способа получения лигатур алюминия с заданным содержанием легирующего элемента. Для этого в работе приведена принципиальная и аппаратная схема новой технологии получения лигатуры алюминия (на примере Al-Sc) при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

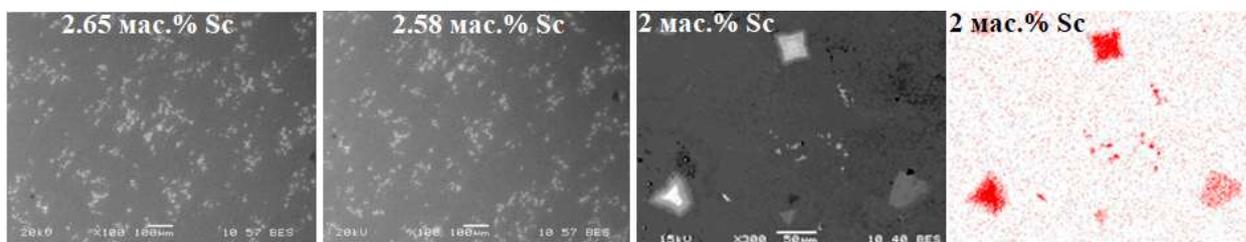


Рисунок 30 – Микрофотографии и карта распределения скандия в образцах лигатур Al-Sc, полученных при электролизе расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложены новые конструкции алюминиевого и газового CO/CO_2 электродов для электрохимических измерений в оксидно-фторидных алюминийсодержащих расплавах. Показана стабильность, воспроизводимость и обратимость потенциалов электродов предложенных конструкций в расплавах на основе систем $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур от 700 до 960°C. После установления значение потенциала алюминиевого электрода стабилизируется в пределах ± 0.008 В и воспроизводится при повторном использовании электрода. Капсулированный газовый CO/CO_2 электрод предложенной конструкции обладает наибольшей стабильностью потенциала.

2. Установлены закономерности анодных процессов на углеродных (стеклоуглерод, спектрально чистый углерод) и кислородвыделяющих (платина, золото) анодах в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при варьировании мольного отношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавок солей LiF и NaF, содержания Al_2O_3 и температуры (700-800°C). Показано, что наиболее заметное влияние на перенапряжение анодного процесса на стеклоуглероде оказывают температура, концентрация Al_2O_3 в расплаве и мольное отношение $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$.

3. Предложено теоретическое описание анодных процессов на углеродных анодах и платине, сопровождающихся двумя электрохимическими стадиями: образованием промежуточного адсорбированного соединения на поверхности анода (C_xO , Pt_xO) и его электрохимической десорбцией. При этом анодный процесс на платине характеризуется наличием физической стадии разложения промежуточного соединения Pt_xO , которая приводит к ускорению анодного процесса.

4. Установлены закономерности электровосстановления алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что процесс электровосстановления ионов алюминия не является электрохимически обратимым,

и скоростью определяющим является отвод продуктов катодного процесса от поверхности электрода и релаксация равновесия между электроактивными алюминийсодержащими ионами. Показано, что электролиз расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ необходимо вести при плотности тока не выше $0.4\text{-}0.6 \text{ A/cm}^2$ и температуре не ниже $725\text{-}750^\circ\text{C}$; превышение катодной плотности тока приводит к формированию на катоде твердой оксидно-солевой корки, приводящей к уменьшению катодного выхода по току и нарушению электролиза.

5. Предложен новый способ производства лигатур алюминия при электролизе легкоплавких оксидных расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области температур от 750 до 800°C . Установлены закономерности электровосстановления алюминия и легирующего элемента на твердых катодах из расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Sc_2O_3 , ZrO_2 , V_2O_5 и SiO_2 , а также закономерности алюминотермического восстановления Sc_2O_3 и ZrO_2 в расплавах на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6. Определены потенциалы (относительно алюминиевого электрода) и токи электровосстановления легирующего элемента и алюминия на твердом катоде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 750°C : $-(0\text{-}0.4) \text{ В}$ до 0.4 A/cm^2 для алюминия; $0.6\text{-}0.8 \text{ В}$ и до 0.3 A/cm^2 для бора; $0.55\text{-}0.15 \text{ В}$ и до 0.12 A/cm^2 для кремния; $0\text{-}0.2 \text{ В}$ и до 0.5 A/cm^2 для циркония и $-(0.5\text{-}0.7) \text{ В}$ и до 0.7 A/cm^2 для скандия. Показано, что электролиз расплавов на основе системы $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует повышению извлечения циркония и скандия из их оксидов при алюминотермическом синтезе с $60\text{-}80$ до $92\text{-}98 \%$ и с $25\text{-}55$ до $35\text{-}70 \%$, соответственно.

7. Выполнены электролизные испытания в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ использованием жидкометаллического алюминиевого катода при катодной плотности тока от 0.5 до 1.0 A/cm^2 и температуре $800\text{-}820^\circ\text{C}$. Определено влияние основных параметров электролиза на содержание и извлечение скандия из Sc_2O_3 при электролизе; обоснованы параметры непрерывного получения лигатур Al-Sc с содержанием $2 \text{ мас.}\%$ скандия. Показана возможность масштабирования процесса непрерывного получения лигатуры Al-Sc с заданным содержанием скандия от 1.5 до $2.5 \text{ мас.}\%$ при электролизе расплава $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ в лабораторных электролизерах на силу тока до 100 А .

8. Приведена принципиальная и аппаратная схема и разработаны научно-практические основы новой технологии получения лигатур Al-Sc при электролизе легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Научные статьи:

1. Суздальцев, А.В. Анодная поляризация на стеклоуглероде в низкоплавких калиевых криолит-глиноземных расплавах / А.В. Суздальцев, В.Н. Некрасов, Ю.П. Зайков, А.П. Храмов, О.В. Лимановская // Расплавы. – 2009. – № 4. – С. 41-51. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=12774776>.
2. Некрасов, В.Н. Хронопотенциометрия на углеродном аноде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / В.Н. Некрасов, О.В. Лимановская, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков, А.П. Храмов // Расплавы. – 2011. – №2. – С. 18-29. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=15644065>.
3. Nekrasov V.N. Theoretical and experimental study of anode process on carbon in $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts / V.N. Nekrasov, A.V. Suzdaltsev, O.V. Limanovskaya, A.P. Khramov, Yu.P. Zaikov // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V.75. – P. 296–304. – DOI: 10.1016/j.electacta.2012.05.007.
4. Суздальцев, А.В. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700 - 960°C / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48. – №12. – С. 1251-1263. – DOI: 10.1134/S1023193512120117.
5. Суздальцев, А.В. Алюминиевый электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°C / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48(12). – С. 1264–1271. – DOI: 10.1134/S1023193512120129.
6. Некрасов, В.Н. Стационарный анодный процесс на платине в расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / В.Н. Некрасов, О.В. Лимановская, А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2014. – №4. – С. 71-79. – DOI: 10.1134/S0036029514080084.
7. Zaikov, Yu. Lab scale synthesis of Al-Sc alloys in $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ melt / Yu. Zaikov, O. Tkacheva, A. Suzdaltsev, A. Kataev, Yu. Shtefanyuk, V. Pingin, D. Vinogradov // *Advanced Materials Research*. – 2015. – V. 1088. – P. 213–216. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1088.213.
8. Shtefanyuk, Yu.M. Production of Al-Sc alloy by electrolysis of cryolite-scandium oxide melts / Yu.M. Shtefanyuk, V.Kh. Mann, V.V. Pingin, D.A. Vinogradov, Yu.P. Zaikov, O.Yu. Tkacheva, A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev // *Light Metals*. – 2015. – P. 589-593. – DOI: 10.1002/9781119093435.ch98.
9. Суздальцев, А.В. Хроновольтамперометрия на платине в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, О.В. Лимановская, В.Н. Некрасов, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2015. – №5. – С. 12-21. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=24880679/>
10. Суздальцев, А.В. Хронопотенциометрия на платиновом электроде в расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков, О.В. Лимановская, В.Н. Некрасов // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – V. 3. – С. 190-194. – DOI: 10.15826/chimtech.2015.2.3.020.
11. Першин, П.С. Получение алюмо-кремниевых сплавов в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-SiO}_2$ / П.С. Першин, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Бутлеровские сообщения*. – 2015. – Т. 43. – № 9. – С. 116-120. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=25007089>.
12. Suzdaltsev, A.V. Voltammetric and chronopotentiometric study of nonstationary processes at the oxygen-evolving anodes in $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt / A.V. Suzdaltsev, A.P. Khramov, V.A. Kovrov, O.V. Limanovskaya, V.N. Nekrasov, Yu.P. Zaikov // *Material Science Forum*. – 2016. – V. 844. – P. 19-26. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.844.19.
13. Pershin P. Synthesis of silumins in $\text{KF-AlF}_3\text{-SiO}_2$ melt / P. Pershin, A. Suzdaltsev, Yu. Zaikov // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – V.163(5). – P. D167–D170. – DOI: 10.1149/2.0521605jes.
14. Першин, П.С. Алюмотермическое получение сплавов Al-Zr в расплаве KF-AlF_3 / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2016. – № 5. – С. 413-421. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=36286042>.
15. Pershin, P.S. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminium-thermal reduction in KF-AlF_3 -based melts / P.S. Pershin, A.A. Kataev, A.A. Filatov, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2017. – V. 48. – P. 1962-1969. – DOI: 10.1007/s11663-017-0976-y.

16. Першин, П.С. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, **А.В. Суздальцев**, Ю.П. Зайков // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – № 2. – С. 110-116. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=29197186>.
17. Николаев, А.Ю. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, **А.В. Суздальцев**, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2017. – №3. – С. 205-213. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=29334196>.
18. Николаев, А.Ю. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, **А.В. Суздальцев**, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2017. – №3. – С. 214-225. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=29334197>.
19. Nikolaev, A.Yu. Cathode process at the electrolysis of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts and suspensions / A.Yu. Nikolaev, **A.V. Suzdaltsev**, P.V. Polyakov, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2017. – V. 164(8). – P. H5315–H5321. – DOI: 10.1149/2.0491708jes.
20. Филатов, А.А. Получение сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ / А.А. Филатов, П.С. Першин, А.Ю. Николаев, **А.В. Суздальцев** // Цветные металлы. – 2017. – № 11. – С. 27-31. – DOI: 10.17580/tsm.2017.11.05.
21. Filatov, A.A. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melts / A.A. Filatov, P.S. Pershin, **A.V. Suzdaltsev**, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – V. 165(2). – P. E28-E34. – DOI: 10.1149/2.0571802jes.
22. **Суздальцев, А.В.** Обзор современных способов получения лигатур Al-Sc / **А.В. Суздальцев**, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков // Цветные металлы. – 2018. – № 1. – С. 69-73. – DOI: 10.17580/tsm.2018.01.09.
23. **Суздальцев, А.В.** Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов / **А.В. Суздальцев**, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.А. Панкратов, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2018. – № 1. – С. 5-13. – DOI: 10.1134/S0036029518020180.
24. Николаев, А.Ю. Электровыделение алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов / А.Ю. Николаев, **А.В. Суздальцев**, Ю.П. Зайков // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 56. – № 10. – С. 75-83. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=36703245>.
25. Vorob'ov, A.S. Binding energies in the molten M–Al–Zr–O–F systems (M = Li, Na, K) / A.S. Vorob'ov, **A.V. Suzdaltsev**, A.E. Galashev // Rus. Metallurgy (Metally). – 2019. – V. 2019(8). – P. 781–786. – DOI: 10.1134/S0036029519080160.
26. Nikolaev, A.Yu. Electrowinning of aluminium and scandium from $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ melts for the synthesis of Al-Sc master alloys / A.Yu. Nikolaev, **A.V. Suzdaltsev**, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2019. – V. 166(8). – P. D252-D257. – DOI: 10.1149/2.0231908jes.
27. Nikolaev A.Yu. Cathode process in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts / A.Yu. Nikolaev, **A.V. Suzdaltsev**, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2019. – V. 166(15). – P. D784–D791. – DOI: 10.1149/2.0521915jes.
28. Vorob'ov, A.S. Structure of $\text{MF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ (M = K, Na, Li) ionic melts / A.S. Vorob'ov, **A.V. Suzdaltsev**, P.S. Pershin, A.E. Galashev, Yu.P. Zaikov // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 299C. – № 112241. – DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112241.
29. Николаев, А.Ю. Новый способ синтеза лигатур Al-Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах / А.Ю. Николаев, **А.В. Суздальцев**, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2020. – № 2. – С. 155-165. – DOI: 10.31857/S0235010620020097.
30. **Suzdaltsev, A.V.** Review-Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A review / **A.V. Suzdaltsev**, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – V. 167(10). – №102503. – DOI: 10.1149/1945-7111/ab9879.
31. **Suzdaltsev, A.V.** Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis / **A.V. Suzdaltsev**, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2021. – V. 168(4). – № 046521. – DOI: 10.1149/1945-7111/abf87f.

32. Першин, П.С. Изучение растворения Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3$ / П.С. Першин, **А.В. Суздальцев**, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2020. – №6. – С. 589-598. – DOI: 10.1134/S0036029521020191.

Патентные документы:

1. Пат. 2368707 РФ МПК C25C7/00 Алюминиевый электрод сравнения / Зайков Ю.П., **Суздальцев А.В.**, Храмов А.П., Ковров В.А., РФ; Патентообладатель – Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии наук (РФ) – заявл. 26.11.2007; опубл: 10.06.2009.

2. Пат. 2440443 РФ МПК C25C7/02 Углеродный электрод сравнения / **Суздальцев А.В.**, Зайков Ю.П., Храмов А.П., РФ; Патентообладатель – Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 06.05.2010; опубл: 20.11.2011.

3. Пат. 2593246 РФ МПК C22C 1/03 Способ получения лигатуры алюминий-скандий / Манн В.Х., Пингин В.В., Виноградов Д.А., Штефанюк Ю.М., Зайков Ю.П., **Суздальцев А.В.**, Николаев А.Ю., Ткачева О.Ю., РФ; Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" (РФ) – заявл. 22.04.2015; опубл. 10.08.2016.

4. Пат. 2599312 РФ МПК C22C 1/02, C22C 21/00, C22B 21/02 Электролитический способ непрерывного получения алюминиевого сплава со скандием / Зайков Ю.П., **Суздальцев А.В.**, Николаев А.Ю., Ткачева О.Ю., Виноградов Д.А., Пингин В.В., Штефанюк Ю.М., Манн В.Х., РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 05.03.2015; опубл. 10.10.2016.

5. Пат. 2610182 РФ МПК C22C 21/00, C22C 1/02 Способ получения лигатурного сплава алюминий-бор / Зайков Ю.П., Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Микрюков М.Ю., **Суздальцев А.В.**, Штефанюк Ю.М., Манн В.Х., РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 16.07.2015; опубл. 08.02.2017.

6. Межд. заявка WO2016/171584A1 МПК C22C 1/03, C22C 21/00 Method for producing aluminum-scandium ligature / Манн В.Х., Пингин В.В., Виноградов Д.А., Штефанюк Ю.М., Зайков Ю.П., **Суздальцев А.В.**, Николаев А.Ю., Ткачева О.Ю., РФ; Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" (РФ) – заявл. 14.03.2016; опубл. 27.10.2016.

7. Пат. 2629418 РФ МПК C22C 21/00 Способ непрерывного получения алюминиевой лигатуры с 2 мас. % скандия / Зайков Ю.П., **Суздальцев А.В.**, Николаев А.Ю., Ткачева О.Ю., Виноградов Д.А., Пингин В.В., Штефанюк Ю.М., Манн В.Х., РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 07.09.2016; опубл. 29.08.2017.

8. Пат. 2716727 РФ МПК C22C 21/00 Электролитический способ получения лигатур алюминия из оксидного сырья / **Суздальцев А.В.**, Николаев А.Ю., Филатов А.А., Першин П.С., Зайков Ю.П., РФ; Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (РФ) – заявл. 16.08.2019; опубл. 16.03.2020.