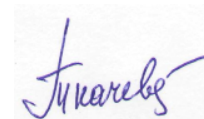


На правах рукописи



Ткачева Ольга Юрьевна

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ГЛИНОЗЕМА
ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук и в Аргоннской национальной лаборатории (США)

Научный консультант Зайков Юрий Павлович,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Лебедев Владимир Александрович,
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО
«Уральский Федеральный Университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий
кафедрой металлургии легких металлов

Поляков Петр Васильевич,
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО
«Сибирский Федеральный Университет», профессор-
консультант кафедры металлургии цветных металлов

Янко Эдуард Афанасьевич
доктор технических наук, ОАО РУСАЛ,
советник дирекции

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург

Защита состоится «13» ноября 2013 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail N.P.Kulik@ihte.uran.ru. Факс +7(343)3745992

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН.

Автореферат разослан « » 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время практически весь первичный алюминий получают методом Эру-Холла, который более чем за 100 лет не претерпел принципиальных изменений. Метод заключается в электролитическом разложении глинозема, растворенного в натриевом криолитовом расплаве (Na_3AlF_6 с добавками AlF_3 , CaF_2 и др.), при температуре около 1223 К (950°C). Процесс сопровождается расходом угольных анодов и выбросом в атмосферу значительного количества вредных газов (CO , CO_2 и фреонов), создающих парниковый эффект. Производство алюминия – чрезвычайно энергоемкий процесс. В структуре его себестоимости затраты на электроэнергию составляют более 30%. Кардинальная модификация процесса Эру-Холла возможна при замене расходуемых угольных анодов на нерасходуемые инертные аноды, которые не взаимодействуют с электролитом и выделяющимся на них кислородом. Использование таких анодов (металлических, керамических, керметных) в сочетании со смачиваемыми алюминием катодами (например, на основе диборида титана) дает возможность существенно уменьшить межполюсное расстояние в алюминиевых электролизерах и снизить расход электроэнергии. Отсутствие необходимости в частой замене анодов и регулировании межполюсного расстояния позволит конструировать электролизеры с улучшенными экологическими показателями.

Однако на сегодняшний день нет информации об успешном применении инертных анодов в условиях традиционной технологии. Основной причиной этого является агрессивность криолит-глиноземного расплава при высоких температурах электролиза. Для предотвращения быстрого коррозионного разрушения конструкционных материалов требуется уменьшить рабочую температуру процесса. В связи с этим возникает необходимость создания и развития новой технологии – технологии низкотемпературного электролиза. Основными ее достоинствами являются энергосбережение, значительное снижение выбросов парниковых газов и увеличение срока службы электролизера. Кроме того, уменьшение растворимости металлического алюминия в расплавленном электролите при понижении температуры приведет

к увеличению выхода по току, а снижение давления насыщенных паров солей - к уменьшению потерь фторидов. Попытки разработать низкотемпературный процесс получения алюминия были сконцентрированы на модификации традиционного электролита на основе натриевого криолита: понижения температуры добивались, главным образом, за счет увеличения содержания фторида алюминия. Однако из-за низкой растворимости глинозёма в таких расплавах они не нашли применения в промышленности. Другим путем решения вопроса является поиск новых электролитов на основе калиевого криолита. Смеси KF-AlF_3 с мольным отношением $N_{\text{KF}}/N_{\text{AlF}_3}$ от 1.3 до 1.5 плавятся при температуре ниже 1073К (800°C), а растворимость глинозема в них выше, чем в натриевой системе. Но физико-химические свойства таких расплавов практически не изучены, закономерности их изменения с температурой и составом не известны. Это, по-видимому, и послужило причиной неудач большинства попыток провести электролиз растворов глинозема в расплаве калиевого криолита в лабораторных ячейках с инертными анодами при температуре 973 К (700°C). Основные трудности были связаны с высоким и нестабильным напряжением на электродах, образованием непроводящей солевой корки, так называемых «коржей», на катодах, значительным загрязнением алюминия продуктами коррозии анодов. Информация об особенностях протекания такого электролиза оставалась чрезвычайно скудной, совершенно неразвитыми были представления о его механизме и влиянии вносимых с глиноземом в электролизную ванну примесей фторидов натрия и кальция. Таким образом, поиск новых легкоплавких электролитов с оптимальными свойствами и установление закономерностей низкотемпературного электрохимического получения алюминия с использованием инертных анодов актуально в научном плане и имеет большое хозяйственное значение.

Цель и задачи работы. Цель работы - создание научных основ низкотемпературного электролитического получения алюминия в электролизерах с нерасходуемыми инертными анодами в легкоплавких электролитах на основе калиевого криолита.

Для достижения намеченной цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать комплекс экспериментальных методик для физико-химических исследований агрессивных фторидных (криолитовых) и фторидно-оксидных расплавов.
2. Исследовать физико-химические свойства (температуру ликвидуса, электропроводность и растворимость оксида алюминия) фторидных расплавов на основе калиевого криолита KF-AlF_3 при малых криолитовых отношениях.
3. Установить основные закономерности влияния состава многокомпонентных фторидных и фторидно-оксидных электролитов на их свойства в области температур 973-1073 К (700-800°C).
4. На основании выявленных тенденций найти составы электролитов, перспективные для низкотемпературного электролитического получения алюминия.
5. Разработать методику проведения низкотемпературного электролиза в ячейках с вертикальным расположением электродов.
6. Провести анализ особенностей низкотемпературного электролиза в лабораторных ячейках с инертными анодами - выяснить причины его нестабильного протекания, изучить влияние добавок фторида натрия на электродные процессы в калиевом криолите, выяснить причины катодной пассивации, установить, как изменяется состав электролита в течение электролиза; проследить динамику загрязнения алюминия продуктами коррозии анода и разработать стратегию питания ванны глиноземом.
7. Найти условия и параметры устойчивого электролиза электролитов выбранного состава с инертными металлическими анодами и смачиваемыми катодами при температурах 973-1073 К (700-800°C).

Научная новизна:

1. Разработаны и усовершенствованы экспериментальные методики, позволяющие получать надежные сведения о фазовых диаграммах и электропроводности высокоагрессивных многокомпонентных фторидных расплавов, а также о растворимости оксидов в них.
2. Установлены неизвестные ранее закономерности влияния состава смешанных калиевого, натриевого, литиевого криолитовых расплавов на температуру ликвидуса, электропроводность, растворимость оксида алюминия.

3. Обнаруженные особенности концентрационных и температурных изменений структурочувствительных свойств расплавленных криолитовых смесей объяснены на основе представлений о строении расплавленных электролитов и взаимодействии заряженных частиц с различным ионным потенциалом.
4. Проведен анализ особенностей низкотемпературного электролиза глинозема в лабораторных ячейках с вертикально расположенными инертными металлическими анодами.
5. С помощью эксперимента в крупномасштабных лабораторных электролизерах с вертикально расположенными инертными металлическими анодами доказана принципиальная возможность осуществления низкотемпературного электролиза глинозема в калиевом криолите при температуре 1023 К (750°C).

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установленные закономерности расширяют представления о физико-химических свойствах многокомпонентных оксидно-фторидных расплавов и особенностях их электролиза.
2. Полученные данные являются основой для создания низкотемпературной технологии получения алюминия с инертными анодами и смачивающимися катодами в электролизерах нового типа.

Методология и методы исследования:

1. Разработан оригинальный метод измерения электропроводности фторидных и фторидно-оксидных расплавов с помощью импедансметра Zahner elektrik IM6E, заключающийся в комбинированном использовании ячеек с капилляром и с параллельными электродами и учитывающий температурную зависимость их константы, что обеспечивает высокую точность измерений электропроводности агрессивных расплавов в широком температурном интервале.
2. Усовершенствованы методики термического и дифференциального термического анализа для измерения температуры ликвидуса многокомпонентных оксидно-фторидных расплавов, а также разработана методика определения температуры ликвидуса по изменению сопротивления

электролита при охлаждении. Надежность получаемых данных обеспечивается использованием комбинации нескольких методик. Оценку погрешностей измерений проводили по ГОСТ Р 50.2.038-2004.

3. Метод изотермического насыщения с потенциометрическим контролем точки насыщения, разработанный в ИВТЭ УрО РАН, и метод карботермического восстановления кислорода, осуществляемый с помощью прибора LECO RO600 Oxygen Determinator, использовали для определения растворимости оксида алюминия.

4. Анализ оксидного анодного слоя проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-EDS и методом рентгенофазового анализа прибором Bruker D8 Advance XRD.

5. Концентрацию компонентов электролита и содержание примесей в алюминии определяли методами индуктивно-связанной плазмы в комбинации с оптической спектрометрией (ICP-OES) и в комбинации с масс-спектрометрией ICP-MS (приборы фирмы PerkinElmer). Для этого разработаны оригинальные методики приготовления растворов труднорастворимых криолитов.

На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств (температуры ликвидуса, электропроводности, растворимости оксида алюминия) расплавов калиевого криолита и его смесей с натриевым и литиевым криолитами в присутствии фторида кальция при низких криолитовых отношениях в интервале температур 973-1073 К (700-800°C).

2. Закономерности изменения температуры ликвидуса, электропроводности и растворимости Al_2O_3 в расплавленных смесях калиевого и натриевого криолитов, обобщенные с помощью регрессионных уравнений в концентрационном и температурном интервалах, соответствующих условиям низкотемпературного электролиза.

3. Результаты исследований низкотемпературного электролиза оксидно-фторидных расплавов на основе калиевого криолита в электролизерах на 20, 100 и 1000 А с вертикальным расположением инертных металлических анодов.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач, разработке методик, планировании и проведении лабораторных исследований, обработке,

обобщении и анализе полученных результатов и литературных сведений, написании научных статей. Эксперименты по электролизу, в том числе, в крупномасштабной лабораторной ячейке выполнены лично автором, по определению физико-химических свойств расплавов - под его руководством и при непосредственном участии.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на международных конференциях по расплавленным солям и ионным жидкостям EUCHEM 2006 (Тунис, 2006) и EUCHEM 2008 (Дания, 2008); Российской конференции с международным участием «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2007); Международной конференции TMS (США, 2006-2013); объединенном симпозиуме по расплавленным солям MS-08 (Япония, 2008), MS-9 (Норвегия, 2010); международной научно-технической конференции «Металлургия легких и тугоплавких металлов» в ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (Екатеринбург, 2008); 5-ой международной конференции по математическому и компьютерному моделированию технологий материалов ММТ-2008 (Израиль, 2008); XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» МиШР 2008 (Екатеринбург, 2008); научно-практической конференции «Инновационные технологии в промышленности Уральского региона» в рамках Международной промышленной выставки «Industry Expo» (Екатеринбург, 2008); конференции международного электрохимического общества PRIME (США, 2008, 2012).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 37 печатных работ, в том числе 26 статей в международных и российских научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК; 1 патент Испании; 17 тезисов российских и международных конференций.

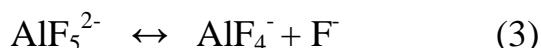
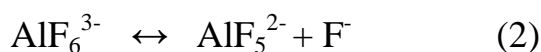
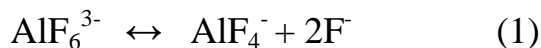
Структура и объем работы: диссертационная работа состоит из введения, двух глав, включающих 5 и 3 параграфа соответственно, заключения, библиографического списка, содержащего 214 наименований, приложений. Работа изложена на 245 страницах, содержит 146 рисунков и 26 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводятся результаты исследований физико-химических свойств калиевого, натриевого, литиевого криолитов и их смесей при низких криолитовых отношениях (КО) и влияние добавок CaF_2 на эти свойства. Для смешанных криолитовых расплавов $\text{КО} = (\text{N}_{\text{KF}} + \text{N}_{\text{NaF}} + \text{N}_{\text{LiF}}) / \text{N}_{\text{AlF}_3}$ (моль/моль).

В первом параграфе первой главы рассматривается структура криолитовых и криолит-глиноземных расплавов, приводятся литературные данные и результаты собственных Raman-спектроскопических исследований. Во второй половине XX в. в литературе развернулась дискуссия по вопросу диссоциации аниона AlF_6^{3-} в расплаве натриевого криолита, а именно, проходит она в одну ступень по реакции (1) или в две ступени по реакциям (2 и 3) с образованием более устойчивого в расплаве AlF_5^{2-} :



Проведенные нами исследования спектров комбинационного рассеяния света растворами натриевого криолита Na_3AlF_6 в эвтектике фторидов лития, натрия и калия показали, что повышение температуры смещает равновесие (2) и (3) в сторону диссоциации иона AlF_6^{3-} с образованием AlF_5^{2-} и AlF_4^- . Спектры, полученные в криолитах M_3AlF_6 , ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), свидетельствуют о более сильном взаимодействии между катионом и анионом в последовательности $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (в соответствии с уменьшением значений их ионных потенциалов). Это дает возможность прогнозировать тенденции изменения свойств фторидных расплавов с различными катионами и их смесей, при замене одних катионов на другие. Так как понижение температуры повышает вероятность существования в криолитовых расплавах анионов AlF_6^{3-} , а понижение криолитового отношения способствует появлению в расплаве преимущественно анионов AlF_4^- , то в исследуемых нами расплавах $\text{MF}-\text{AlF}_3$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) с

КО=1.3-1.5 при температурах 973-1073 К (700-800°C) в основном присутствуют анионы AlF_4^- , а также AlF_6^{3-} и катионы щелочных металлов.

Во втором параграфе первой главы описываются тенденции изменения температуры ликвидуса ($T_{\text{лик}}$) смешанных криолитовых расплавов KF-NaF-AlF_3 и KF-LiF-AlF_3 в зависимости от состава в интервале КО 1.3-1.7. Зависимость температуры ликвидуса расплава KF-NaF-AlF_3 от соотношения концентраций KF и NaF показана на Рисунке 1. Добавки NaF до 12 мас.% (область концентраций $N_{\text{KF}}/(N_{\text{KF}}+N_{\text{NaF}})=0.67-1.0$) к расплаву KF-AlF_3 с $\text{КО}<1.7$ существенно повышают температуру ликвидуса, тогда как такие же добавки NaF к калиевому криолиту с более высоким КО (1.8-3.0) ее понижают. Добавки KF к расплаву NaF-AlF_3 в области концентраций $N_{\text{KF}}/(N_{\text{KF}}+N_{\text{NaF}})=0.0-0.3$ понижают температуру ликвидуса расплавленных смесей при любых КО. Подобные тенденции наблюдаются и в расплавленных смесях KF-LiF-AlF_3 .

Для проведения низкотемпературного электролиза криолит-глиноземных электролитов интересны составы расплавов KF-NaF-AlF_3 с высокой концентрацией KF при низких криолитовых отношениях. Для расчета температуры ликвидуса смешанных криолитовых расплавов KF-NaF-AlF_3 в интервале криолитовых отношений $(N_{\text{KF}}+N_{\text{NaF}})/N_{\text{AlF}_3}=1.3-1.7$ и концентраций $N_{\text{KF}}/(N_{\text{KF}}+N_{\text{NaF}})=0.3-1$ выведено общее регрессионное уравнение:

$$T_{\text{лик}} = 2582.85 - 2488.7 \cdot \text{КО} + 211 \cdot N - 655.9 \cdot N^2 + 868.9 \cdot \text{КО}^2 + 420.97 \cdot \text{КО} \cdot N \pm 12 \quad (4),$$

где $N=N_{\text{KF}}/(N_{\text{KF}}+N_{\text{NaF}})$.

Добавки CaF_2 к индивидуальным криолитам NaF-AlF_3 и LiF-AlF_3 с $\text{КО}=1.3-1.5$ понижают температуру ликвидуса, а к смешанным KF-NaF-AlF_3 и KF-LiF-AlF_3 – повышают. При изменении соотношения концентраций NaF и KF или LiF и KF в смесях криолитов изменяются форма линии ликвидуса, и растворимость CaF_2 уменьшается с увеличением концентрации KF (Рисунок 2). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов исследуемых электролитов обнаружил присутствие кальцийсодержащих соединений: NaCaAlF_6 ($T_{\text{пл}}=991$ К (718°C)) в расплаве $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$; KCaAl_2F_9 в расплаве $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-CaF}_2$; KCaAl_2F_9 и KCaF_3 ($T_{\text{пл}}=1343$ К (1070°C)) в расплаве KF-AlF_3 . То есть, в исследуемых расплавленных смесях, содержащих одновременно ионы K^+ и

Ca^{2+} , при температурах 973-1073 К (700-800°C) образуются комплексные соединения с ограниченной растворимостью.

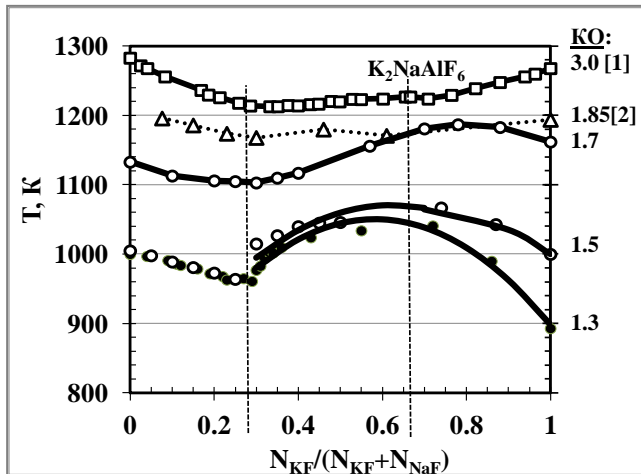


Рисунок 1 – Температура ликвидуса KF-NaF-AlF₃ при различных КО

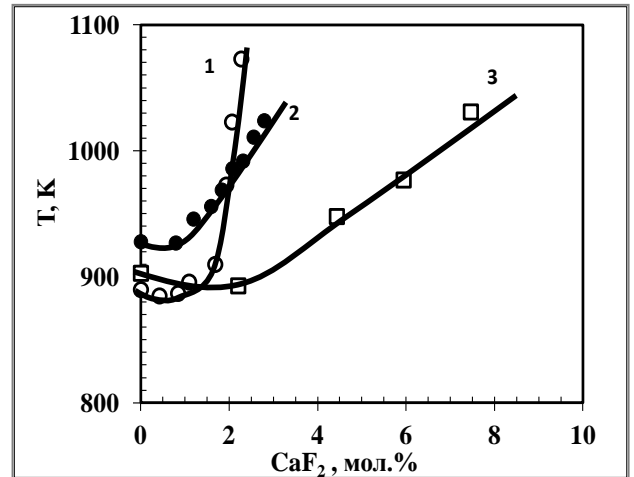
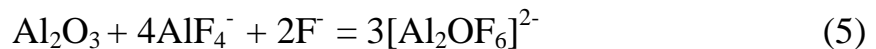


Рисунок 2 - Влияние CaF₂ на температуру ликвидуса KF-LiF-AlF₃ (КО=1.3) с концентрацией LiF(мас.%): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 18

В третьем параграфе первой главы описываются закономерности изменения растворимости оксида алюминия в калиевом, натриевом криолитах и их смесях при низких КО в температурном интервале 973-1073 К (700-800°C), обсуждается влияние на растворимость Al₂O₃ добавок LiF и CaF₂.

Реакции растворения Al₂O₃ в криолитовых расплавах с низким криолитовым отношением можно записать как:



Катионы Na⁺ имеют больший ионный потенциал, чем K⁺, и поэтому они прочнее связаны с AlF₄⁻. Более сильная поляризация аниона AlF₄⁻ катионом Na⁺ в расплавах NaF-AlF₃, чем катионом K⁺ в расплавах KF-AlF₃, в большей степени затрудняет процесс растворения Al₂O₃ и формирование [Al₂O_xF_y]²⁻ комплексов. При усилении взаимодействия катионов щелочного металла (при увеличении ионного потенциала) с анионами расплава равновесие реакций (5) и (6) сдвигается влево, следовательно, растворимость Al₂O₃ в криолитах будет снижаться в последовательности калиевый-натриевый-литиевый криолиты. Это было подтверждено экспериментально в расплавах KF-AlF₃ и NaF-AlF₃ при низких КО в области температур 973-1073 К (700-800°C) (Таблица 1).

Таблица 1. Растворимость Al_2O_3 в расплавах $KF-AlF_3$ и $NaF-AlF_3$

Расплав	Т, К (°С)	КО=1.3		КО=1.5	
		мол. %	мас. %	мол. %	мас. %
$KF-AlF_3$	973 (700)	3.25	4.70		
	1023 (750)	3.81	5.50	4.70	5.76
	1073 (800)	4.76	6.85	6.85	8.35
$NaF-AlF_3$	1023 (750)	0.85	1.22		
	1073 (800)	1.17	1.7		

Замена катиона K^+ на Na^+ в смеси $KF-NaF-AlF_3$ приводит к снижению растворимости оксида алюминия. Область концентраций, в которой Al_2O_3 находится в растворимом состоянии в смешанных криолитовых расплавах $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$, сужается по мере увеличения содержания NaF , как показано на Рисунке 3. Увеличение температуры и криолитового отношения приводят к повышению растворимости Al_2O_3 во всех расплавах. Однако при более высоких КО область гомогенности расплавов $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ смещается в сторону более высоких температур. Полученные результаты по растворимости Al_2O_3 в смесях $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ с КО=1.3-1.5 в температурном интервале от 1073 К (800°С) до температуры ликвидуса соответствующего состава описаны общим уравнением:

$$S = -19.367 + 3.385 \cdot КО + 0.015 \cdot T + 3.494 \cdot N \pm 0.22 \quad (7),$$

где S – растворимость Al_2O_3 , мол.%; $КО = (N_{KF} + N_{NaF}) / N_{AlF_3}$; $N = N_{KF} / (N_{KF} + N_{NaF})$.

Для демонстрации влияния катионного состава электролита на величину растворимости глинозема на основе литературных и экспериментальных данных выведено обобщающее уравнение, которое связывает эту величину с мольным объемом (V) смешанных натрий-калиевых криолитов в интервале температур 973-1273 К (700-1000°С) и криолитового отношения 1.3-4:

$$S_V = 56.87 - 0.043T + 2.74V - 1.12V_{MeF} - 0.0037V^2 - 3047.8V/T + 0.0533V_{MeF}^2 \pm 0.14, \quad (8)$$

где V_{MeF} – мольный объем, условно занимаемый фторидами щелочных металлов в расплаве, ($m^3 \cdot 10^{-6}$)/моль. Величины V и V_{MeF} рассчитывали по формулам:

$$V = M/d \quad \text{и} \quad V_{MeF} = (M \cdot n_{MeF}) / d \quad (9, 10)$$

где M – молярная масса смеси криолитов, г/моль; d – плотность смеси криолитов, г/см³; n_{MeF} – мольная доля фторидов щелочных металлов. Сравнение измеренных и рассчитанных по уравнению (8) значений растворимости Al_2O_3

показано на Рисунке 4.

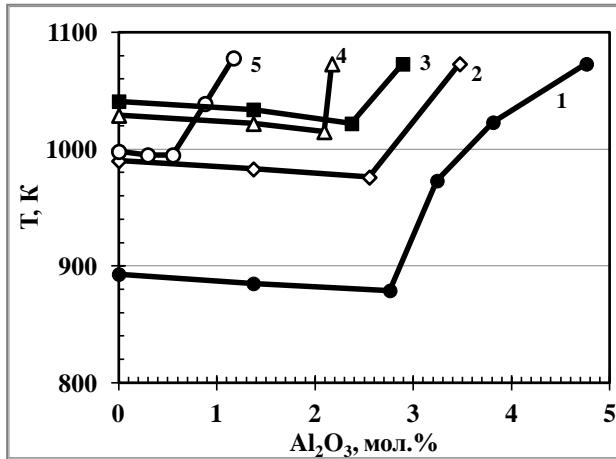


Рисунок 3 - Температура ликвидуса (KF-NaF-AlF₃)-Al₂O₃ (KO=1.3) с различным содержанием NaF (мас. %): 1 – KF-AlF₃; 2 – KF-NaF(10)-AlF₃; 3 – KF-NaF(20)-AlF₃; 4 – KF-NaF(30)-AlF₃; 5 – NaF-AlF₃

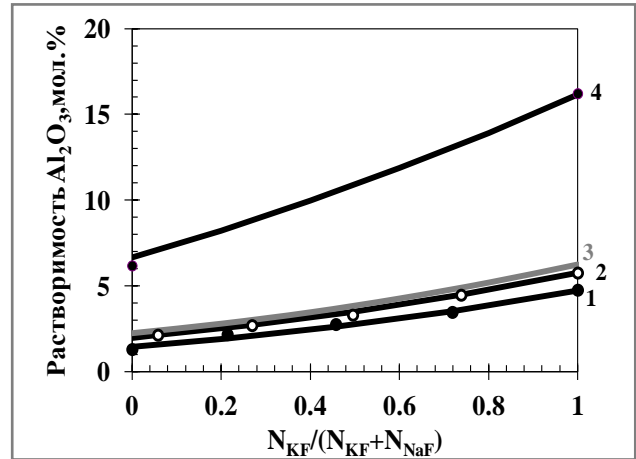


Рисунок 4 - Растворимость Al₂O₃ в KF-NaF-AlF₃ при 1073 К (800°С) с KO: 1 – 1.3, 2 – 1.5, 3 – 1.6; и при 1273 К (1000°С) с KO: 4 – 3.0. (Точки – эксперимент, линии – расчет по уравнению (8)).

Добавки LiF в калиевый криолит с KO=1.3 и 1.5 снижают растворимость Al₂O₃ сильнее по сравнению с добавками NaF такой же концентрации. Это объясняется различием ионных потенциалов щелочных металлов. Катионы лития, имея значительно больший ионный потенциал ($\mu(\text{Li}^+) = 1.7$), чем катионы натрия ($\mu(\text{Na}^+) = 1.01$), прочнее связаны с ионом фтора в алюминий-фторидных комплексах, что приводит к осложнению процесса формирования алюминий-оксидно-фторидных комплексов при растворении Al₂O₃. Резкого падения растворимости глинозема с введением LiF не наблюдается, если его (в количестве не более 3 мас. %) добавлять в смешанные криолиты KF-NaF-AlF₃.

В электролитах KF-NaF-AlF₃ растворимость Al₂O₃ увеличивается с повышением содержания KF. Однако обратная тенденция наблюдается, если в расплавленную смесь добавлять CaF₂. Чем выше концентрации CaF₂ и KF в расплаве (KF-NaF-AlF₃)-CaF₂, тем меньше растворимость в нем Al₂O₃.

Четвертый параграф первой главы посвящен исследованию электропроводности (κ) криолитовых расплавов и их смесей с низким криолитовым отношением в интервале температур 973-1073 К (700-800°С).

Электропроводность расплавов KF-NaF-AlF₃ растет с увеличением концентрации NaF, криолитового отношения и температуры. Эту зависимость в интервале от 1073 К (800°С) до температуры ликвидуса расплава

соответствующего состава можно описать эмпирическим уравнением:

$$\ln \kappa = 3.44 - 2445.41/T - 2.219 \cdot N_{\text{AlF}_3} + 0.501 \cdot N_{\text{NaF}} \cdot 0.6956 \cdot (N_{\text{NaF}})^2 \pm 0.011 \quad (11).$$

Для расчета электропроводности смесей KF-NaF-AlF₃ в широком концентрационном (КО=1.3-3.0) и температурном (1073-1273 К (800-1000°C)) интервалах выведено обобщающее корреляционное уравнение:

$$\ln \kappa = -4.75 - 848.1/T + 104.46/V - 746.3/V^2 + 0.273 \cdot V_{\text{MeF}} - 0.0049 \cdot V_{\text{MeF}}^2 \pm 0.013 \quad (12),$$

где V - мольный объем расплавленной смеси; V_{MeF} - мольный объем, условно занимаемый фторидами щелочных металлов в расплаве. Сравнение измеренных и рассчитанных по уравнению (12) значений представлено на Рисунке 5.

Добавки LiF в большей степени увеличивают электропроводность KF-AlF₃ по сравнению с добавками NaF такой же концентрации (Рисунок 6). Если электропроводность расплава KF-NaF-AlF₃ от концентрации NaF представляет собой линейную зависимость, то электропроводность KF-LiF-AlF₃ описывается уже полиномом второй степени. Это связано с тем, что катионы Li⁺, основные переносчики заряда в этих электролитах, обладая высоким ионным потенциалом, образуют прочные электростатические связи с комплексными анионами расплава, тем самым, теряя свою подвижность, что сказывается на величине электропроводности.

Добавки CaF₂ в калийсодержащий расплав KF-NaF-AlF₃ незначительно понижают электропроводность (Рисунок 7), добавки CaF₂ свыше 3 мол.% в NaF-AlF₃ приводят к ее резкому падению. Это объясняется различной силой взаимодействия катионов K⁺ и Na⁺, вследствие разницы в величинах их ионных потенциалов, с анионами CaAlF₆⁻, CaAl₂F₉⁻ и CaF₃⁻. Подвижность K⁺ в криолитовых расплавах увеличивается с введением CaF₂, что влияет на величину электропроводности. Этим же объясняется ее необычное изменение в литий-калийсодержащих расплавах (KF-LiF-AlF₃)-CaF₂ (концентрация LiF до 10 мас.%) (Рисунок 8). Связь иона Li⁺, который обладает большим ионным потенциалом, чем Na⁺ и, тем более, K⁺ с образующимися Ca-Al-F анионными комплексами, еще более прочная. Подобного изменения электропроводности не наблюдается в расплавах с высокой концентрацией LiF (18 мас.%), в которых перенос заряда осуществляется в основном Li⁺. В этих системах электропроводность постепенно уменьшается с ростом концентрации CaF₂.

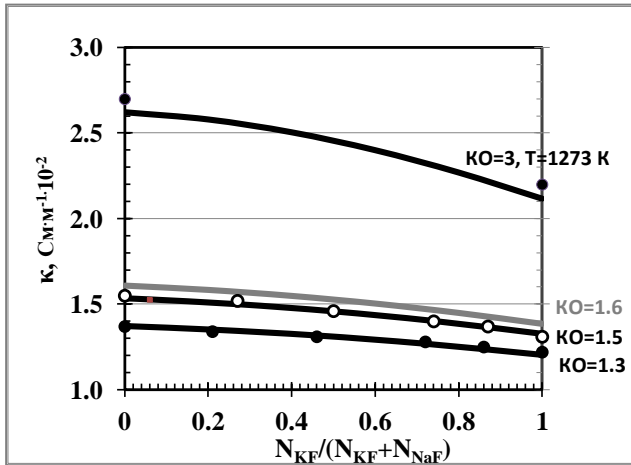


Рисунок 5 - Электропроводность KF-NaF-AlF₃ при 1073 К (800°C) (Точки - эксперимент, линии - расчет по (12))

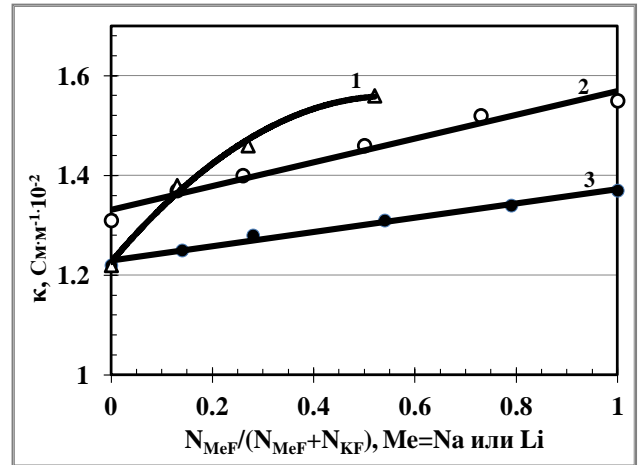


Рисунок 6 - Электропроводность расплавов при 1073 К (800°C): 1 - KF-LiF-AlF₃ с KO=1.3; 2 - KF-NaF-AlF₃ с KO=1.5; 3 - KF-NaF-AlF₃ с KO=1.3

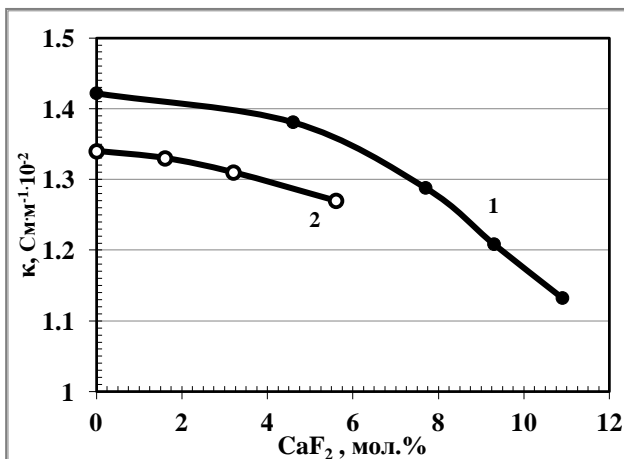


Рисунок 7 - Электропроводность расплавов, содержащих CaF₂ при 1073 К (800°C): 1 - NaF-AlF₃; 2 - KF-NaF-AlF₃ с N_{KF}=12.09 мол.%

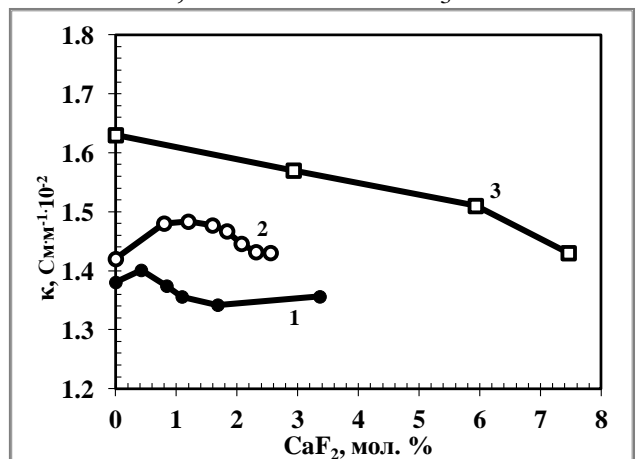


Рисунок 8 - Электропроводность расплавов KF-LiF-AlF₃, содержащих CaF₂, при 1073 К (800°C) с различной концентрацией LiF (мас.%/мол.%): 1 - 5/12.59; 2 - 10/23.79; 3 - 18/39.34

Исследование особенностей влияния Al₂O₃ на электропроводность калиевых, натриевых криолитовых расплавов и их смесей с низким КО в интервале температур 973-1073 К (700-800°C) показало, что добавки Al₂O₃ в расплавы с низким КО приводят к ее понижению в меньшей степени, чем это происходит в электролитах с высоким КО. Также, в отличие от электролитов NaF-AlF₃-Al₂O₃, зависимость электропроводности расплавов KF-AlF₃-Al₂O₃ от концентрации Al₂O₃ не является линейной, как видно на Рисунке 9. Согласно данным работы [3] в электролитах KF-AlF₃-Al₂O_{3(нас)} с КО=2 при T=1193 К (920°C) 32 % тока переносится F⁻. С уменьшением температуры числа переноса

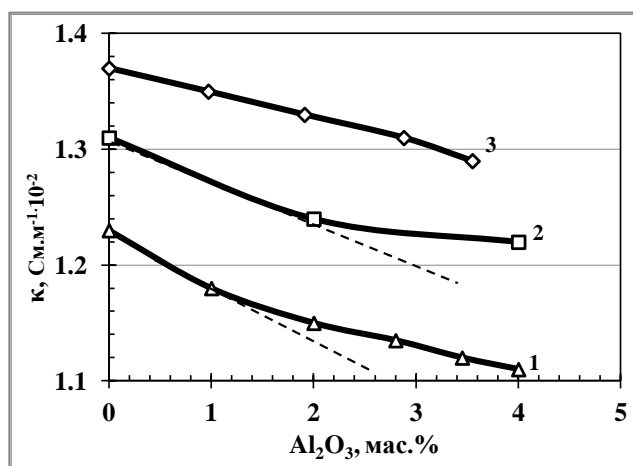


Рисунок 9 - Электропроводность расплавов ($KO=1.3$) при 1273 К (800°C): 1 - $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 - $\text{KF-NaF}(20 \text{ мас.}\%)\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 - $\text{KF-LiF}(5 \text{ мас.}\%)\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

анионов увеличиваются, и в электролитах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах $973\text{-}1073 \text{ K}$ ($700\text{-}800^{\circ}\text{C}$) вклад анионных группировок в электропроводность уже настолько большой, что изменение их структуры отражается на зависимости электропроводности от состава.

Первые добавки Al_2O_3 приводят к образованию комплексов $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$; последующие – к образованию $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$. При этом, на формирование комплексов $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ требуется

меньше ионов F^- , что способствует менее резкому уменьшению электропроводности. Аналогичная зависимость обнаружена и для смешанных криолитов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рисунок 9). Однако в литийсодержащих смесях $\text{KF-LiF}(5 \text{ мас.}\%)\text{-AlF}_3$, в отличие от расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 , первые добавки Al_2O_3 не приводят к более резкому снижению электропроводности. Вклад Li^+ в перенос заряда намного существеннее, чем вклад анионов, и структурные изменения анионов, если они присутствуют, не могут быть зафиксированы методом измерения электропроводности. Полученные данные для калий-натриевых криолитов в зависимости от состава и температуры обобщены уравнением:

$$\ln \kappa = 2.24 - 0,029 \cdot N_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.00296 \cdot N_{\text{NaF}} + 0.319 \cdot KO - 2624.4/T \pm 0.012 \quad (13),$$

где $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, N_{NaF} – концентрации, мол.%; $KO=(N_{\text{KF}}+N_{\text{NaF}})/N_{\text{AlF}_3}$; T – температура, К. Уравнение справедливо в области растворимости Al_2O_3 , при температурах от 1273 K (800°C) до точки плавления.

В пятом параграфе первой главы на основании выявленных закономерностей изменения базовых свойств смесей криолитов рекомендуются составы электролитов на основе калиевого криолита для низкотемпературного электролиза: KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с концентрацией NaF до $12 \text{ мас.}\%$ с $KO=1.3\text{-}1.5$, которые имеют температуру ликвидуса ниже

1073 К (800°C) и растворимость глинозема выше 5 мас.%. Для повышения электропроводности этих смесей рекомендуются добавки LiF в количестве не более 3 мас.%, что существенно не влияет на снижение растворимости Al_2O_3 . Присутствие CaF_2 в электролитах на основе калиевого криолита не желательно.

Вторая глава посвящена исследованию низкотемпературного электролиза глинозема в электролитах на основе калиевого криолита.

Первый параграф второй главы начинается с обзора литературы по низкотемпературному способу получения алюминия. На основании которого было предложено разделить все легкоплавкие криолитовые расплавы, электролиты-кандидаты для низкотемпературного электролиза, на две группы: основанные на натриевом криолите с $1.7 < \text{KO} < 2.0$ с интервалом рабочих температур 1073-1173 К (800-900°C); основанные на калиевом криолите KF-AlF_3 с $1.3 < \text{KO} < 1.7$ - интервал рабочих температур 973-1073 К (700-800°C).

Во втором параграфе второй главы обсуждаются результаты исследования процесса низкотемпературного электролиза с инертными металлическими анодами в электролизерах на 20 и 100 А.

Схема конструкции электролизера с вертикальным расположением анодов и катодов приведена на Рисунке 10. Материал инертного анода - алюминиевая бронза марки С63000 (США), точный состав которой был

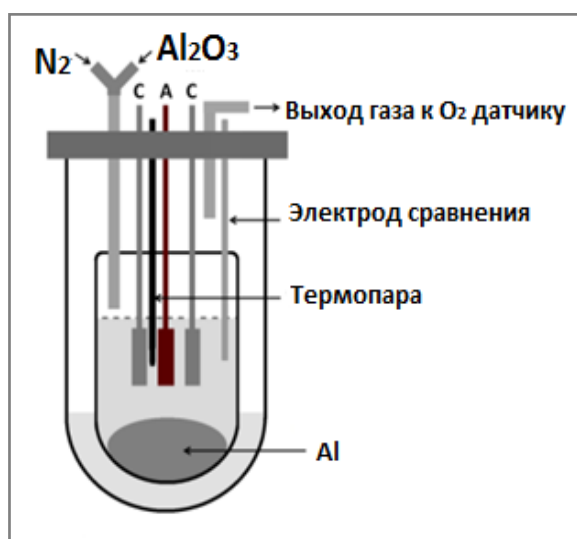


Рисунок 10 - Схема электролизера на 20 и 100 А

определен с помощью SEM-EDS анализа (%): Cu 80.5, Al 10.2, Ni 4.9, Fe 3.2 и Mn 1.0. Катодом служил композит $\text{TiB}_2\text{-C}$. Электролит KF-AlF_3 с $\text{KO}=1.3$ обеспечивал рабочую температуру электролиза 973 К (700°C). Анодная (i_a) и катодная (i_k) плотность тока - 0.45 и 0.52 A/cm^2 . Межполюсное расстояние - 2 см. Кислород, образующийся на аноде, вымывался из электролизера инертным газом (N_2) и анализировался датчиком кислорода (Cambridge Sensotec Ltd.

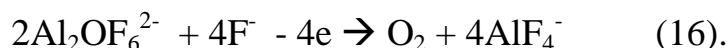
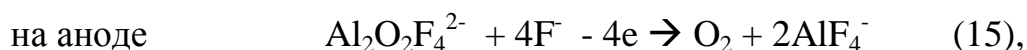
Rapidox Oxygen Analyzer). Была разработана автоматическая подача глинозема.

В опытах использовали два квази-электрода сравнения (Mo). Во время электролиза регистрировали «потенциал» (под током) между катодом и электродом сравнения (E_K) и «потенциал» между анодом и электродом сравнения (E_a).

Электролит готовили смешиванием компонентов KF (Aldrich) и AlF_3 (Noranda) непосредственно в электролизере в количестве 47.35 и 52.65 мас.%. Было найдено, что глинозем (Noranda) содержит 0.2 мас.% натрия и 0.01 мас.% кальция, а фторид алюминия содержит 4.5 мас.% Al_2O_3 и 0.6 мас.% других кислородсодержащих примесей (Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , SO_3 , SiO_2). Очистка электролита от кислородсодержащих примесей проходила в первый час электролиза, что определяли по повышенному содержанию O_2 в выходящем газе. Примеси, вносимые в электролит вследствие коррозии анода (Cu, Fe, Ni и Mn), в пробах электролита не обнаружены.

Изменение состава электролита в течение электролиза контролировали по концентрациям Al, K, Na и O в образцах электролита. Содержание натрия в пробах электролита всегда оставалось постоянным. Отклонение КО электролита от расчетного в среднем не превышало 1.5%. Концентрация растворенного глинозема во всех исследуемых электролитах была близка к насыщению при соответствующей температуре и составляла 4.5-5.5 мас.% в интервале температур 973-1023 К (700-750°C) (Рисунок 11).

Электролизные испытания в ячейках на 20 А показали возможность проведения устойчивого низкотемпературного процесса в калиевом криолите KF- AlF_3 с КО=1.3 при 973 К (700°C). Реакции, протекающие на электродах:



Типичный пример изменения параметров в ходе электролиза показан на Рисунке 12. Напряжение (U) на ванне постоянно (3.55 В) на протяжении всего опыта (80 ч), его максимальная осцилляция - 0.02 В. Содержание Al_2O_3 в электролите составляет, в среднем, 4.5 мас.%. E_a и E_K не меняются со временем, так же как и напряжение. Уровень O_2 в выходящем газе стабилен,

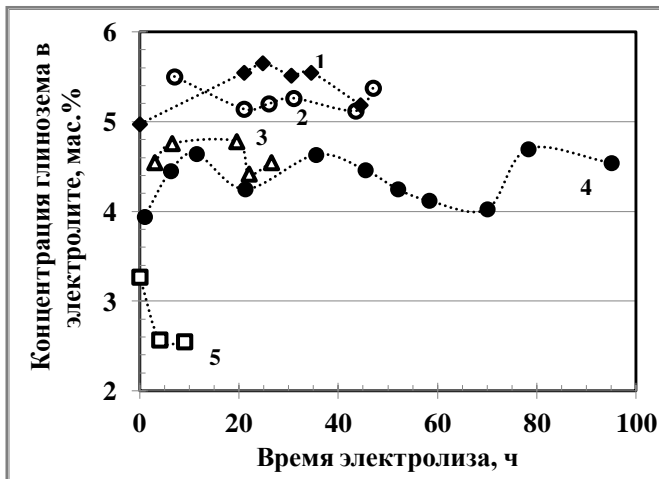


Рисунок 11 - Концентрация Al_2O_3 в электролитах ($\text{KO}=1.3$): 1 - $\text{KF}-\text{AlF}_3$ ($T=1003 \text{ K}$ (730°C)); 2 - $\text{KF}-\text{NaF}(2 \text{ мас.}\%)-\text{AlF}_3$ ($T=1023 \text{ K}$ (750°C)); 3 - $\text{KF}-\text{NaF}(4 \text{ мас.}\%)-\text{AlF}_3$ ($T=1023 \text{ K}$ (750°C)); 4 - $\text{KF}-\text{AlF}_3$ ($T=973 \text{ K}$ (700°C)); 5 - $\text{KF}-\text{NaF}(2 \text{ мас.}\%)-\text{AlF}_3$ ($\text{KO}=1.1$; $T=1023 \text{ K}$ (750°C))

около 5 %, что подтверждает плавный ход электролиза. После каждого эксперимента анод был покрыт оксидным слоем, который растрескивался и опадал с анода во время его охлаждения. На Рисунке 13 видно, что анод не изменил геометрические размеры и не имеет следов коррозионных разрушений.

Выход по току (ВТ) рассчитывали по содержанию в выходящем газе кислорода (ВТ_{O_2}), и по полученному алюминию (ВТ_{Al}). Сравнение расчетов для некоторых экспериментов показано в Таблице 2. Максимальное значение ВТ в ячейках с одним инертным анодом и двумя катодами при $i_a=0.45 \text{ A}/\text{cm}^2$ и $i_k=0.52 \text{ A}/\text{cm}^2$ составило 80-85%. Расчет ВТ_{O_2} проводили непосредственно во время электролиза и в соответствии с ним корректировали питание ванны глиноземом.

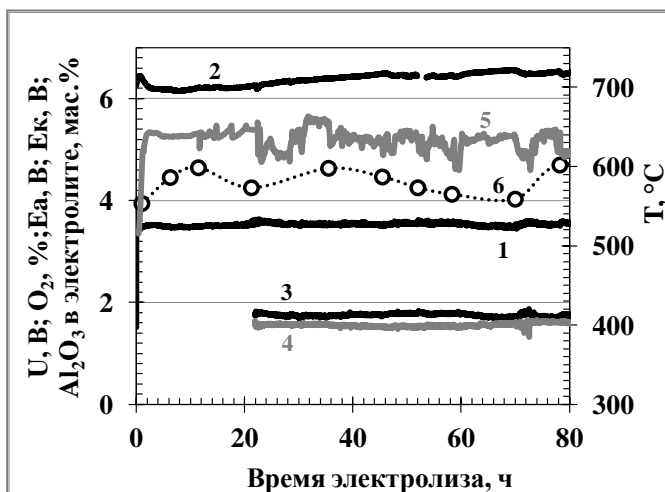


Рисунок 12 - Параметры 20 А электролиза в $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{KO}=1.3$): 1 – напряжение (U); 2 – температура; 3 – «потенциал» анода (E_a); 4 – «потенциал» катода (E_k); 5 – O_2 в выходящем газе; 6 – концентрация Al_2O_3 в электролите

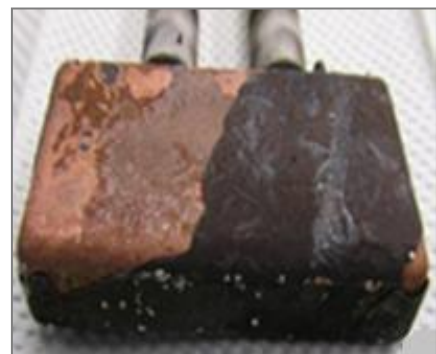


Рисунок 13 - Анод (алюминиевая бронза) после 20 А электролиза в $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{KO}=1.3$); $T=973 \text{ K}$ (700°C); 80 ч.

Состояние поверхности анода перед началом электролиза существенно влияет на величину напряжения, ВТ и количество примесей в образующемся алюминии. Поверхность анода специально никак не обрабатывали перед опытом, но было обнаружено, что перед электролизом, пока электроды не опущены в расплав, их поверхность покрывается черным налетом. РФА показал, что этот налет образуют оксиды всех металлов, составляющих алюминиевую бронзу, в их наивысшей степени окисления: CuO , Al_2O_3 , NiO_2 , Ni_2O_3 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 . Толщина этого оксидного слоя зависит от температуры и длительности нахождения электродов над расплавом перед электролизом. В зависимости от условий содержания анодов в электролизере перед началом электролиза проведенные опыты в электролизере на 20 А были объединены в группы, как показано в Таблице 2.

Напряжение в первой группе опытов (I) изменяется в интервале 4.6-4.9 В при 973 К (700°C). Характерны низкий ВТ (около 40%) и повышенное содержание меди в алюминии (1.5-4.4 мас.%). Опыты второй группы (II) проведены при температуре 973 К (700°C). Среднее напряжение – 3.6 В. Выход по току достигает 60%, и количество примесей меди в алюминии – меньше 1 мас.%. Группа III объединяет тесты, проведенные при 1023 К (750°C) в калиевых электролитах или содержащих 2-4 мас.% NaF. Среднее напряжение составило 3.4-3.5 В. В опытах группы IV на поверхность анода наносили пасту на основе высокочистого Al_2O_3 для защиты от воздействия паров расплава. Выход по току, в среднем, выше, а концентрация меди в алюминии – в тех же пределах, что и в опытах группы III.

Для того, чтобы проследить динамику *загрязнения алюминия* продуктами коррозии анода в течение электролиза на дно тигля загружался металлический Al. ИСП анализ образцов металла дает концентрацию примесей в общем Al: первоначально загруженном и получаемом в течение электролиза. Количество получаемого алюминия в любой момент времени электролиза рассчитывали по величине ВТ(O_2). Примеси K, Cr, Mn, Ni не были найдены в Al.

Однако были обнаружены Cu и Fe. Источник Fe – токоподводы к катоду, изготовленные из нержавеющей стали. Концентрация Fe в Al практически не

меняется со временем в течение электролиза при 973 К (700°C) и увеличивается при 1023 К (750°C) (Рисунок 14). Однако, концентрация Cu в общем Al значительно выше при 973 К (700°C). Это связано с очевидной коррозией анода из-за попадания на его поверхность капель Al (Рисунок 15).

Таблица 5. Характеристика опытов, проводимых в электролизере на 20 А в электролите KF-AlF₃ (КО=1.3)

№ группы; Условия выдержки анодов перед электро- лизом	№ опыта	NaF, мас. %	T, К	Напря- жение в течение первых 24 ч, В	Длитель- ность опыта, ч	VT _{O2} / VT _{Al} %	Cu в Al к 24 ^{му} часу опыта, мас.%	Cu в полу- ченном Al, мас.%
I 1173 К (900 °С) τ = 1 ч	E3	2	973	4.75	10	* ¹ /30		* ¹
	E4		973	4.87	24	* ¹ /40	1.5	1.5
	E5		1003	4.61	24	* ¹ /40	3.5	3.5
	E6		973	4.75	56	35/40		4.4
II 1023 К (750 °С) τ = 2 ч	EAL11		973	3.60	48	55/50	0.72	0.9
	EAL24		973	3.31	32	62/66	0.3	0.3
	E25		973	3.60	70	51/57		0.5
	E26		973	3.55	80	55/54		0.7
	E29		973	3.47	30	60/64		0.8
E30		973	3.67	62	62/* ²		1.8	
III 1023 К (750 °С) τ = 2 ч	EAL12		1023	3.41	48	55/50	0.35	0.4
	EAL38		1023	3.38	46	62/60	0.15	0.15
	EAL17	2	1023	3.42	11	50/50		0.4
	EAL19	2	1023	3.42	56	62/67	0.94	0.9
	E9	4	1023	3.5	24	65/80	0.8	0.8
IV 1023 К (750 °С) Поверх- ность анода защищена покрытием	EAL44 (i _a =0.4 А/см ²)		1023	3.33	51	72/80	0.10	0.4
	EAL43 (i _a =0.5 А/см ²) * ³		1023	3.46	76	50/60	0.3	0.65
	EAL45 (i _a =0.6 А/см ²)		1023	3.60	56	78/78	0.42	0.4

*¹ не измерялось

*² масса алюминия не определялась, поскольку анод упал в расплав вследствие разрушения токоподвода в месте контакта с анодом.

*³ Анодная плотность тока 0.5 А/см² была только в течение первых 24 часов электролиза, затем она была увеличена до 0.63 А/см².

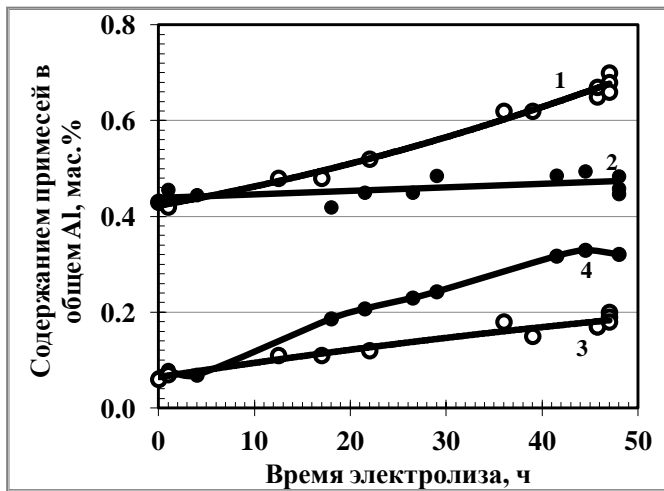


Рисунок 14. Содержание примесей в общем Al. Fe: 1 – $T=1023\text{ K}$ ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2 – $T=973\text{ K}$ ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$); Cu: 3 – $T=1023\text{ K}$ ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$); 4 – $T=973\text{ K}$ ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$)

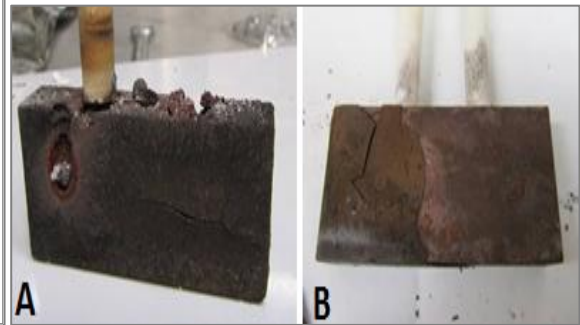


Рисунок 15. Анод (алюминиевая бронза) после 48 ч электролиза в $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$: А) $T=973\text{ K}$ ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$); В) $T=1023\text{ K}$ ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Такое явление встречалось только во время электролиза при 973 K ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) и, вероятно, связано с повышенной вязкостью расплавленного алюминия вблизи его температуры плавления. Тем не менее, концентрация Cu не в общем, а в непосредственно получаемом Al достигает постоянного значения, примерно, к 15-20 часу электролиза: уровень Cu в Al стабилизируется в области 0.3-0.8 мас.%, как показано на Рисунке 16. Повышенное содержание примесей в алюминии, зафиксированное в первые часы электролиза, связано с растворением черного оксидного налета, образовавшегося на поверхности анода во время плавления электролита. Если поверхность анодов защищали от воздействия паров, то в первые часы электролиза получаемый металл не содержал примесей (Рисунок 17). Однако и в этом случае содержание Cu в получаемом Al постепенно достигает постоянного значения – 0.4 мас.%.

Процесс формирования анодного оксидного слоя проходит в течение первых суток электролиза. Установившаяся постоянная величина концентрации Cu в получаемом Al является характеристикой материала анода при данных условиях электролиза. Защитные свойства анодного оксидного слоя, образующегося в результате выделения O_2 во время электролиза, определяются процессами его образования (окисления) и растворения (коррозии). Между скоростью растворения анодной пленки и скоростью восстановления алюминия устанавливается баланс, определяющийся величиной ВТ.

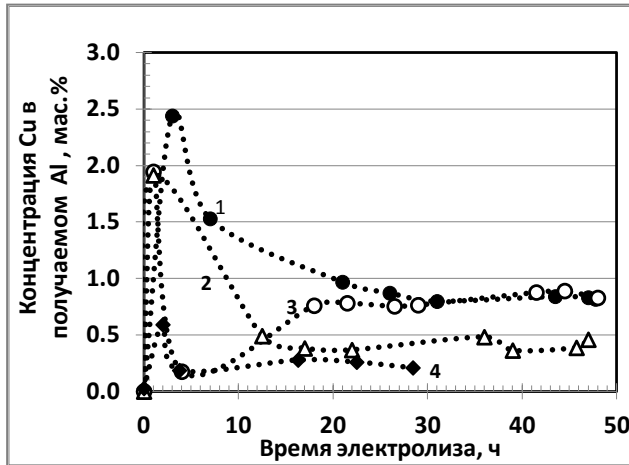


Рисунок 16 - Концентрация Cu в получаемом Al в электролитах: 1 - $\text{KF-NaF}(2\text{мас.}\%)\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T=1023\text{ K}(750^\circ\text{C})$; 2 - $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T=1023(750^\circ\text{C})$; 3 - $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T=973\text{ K}(700^\circ\text{C})$; 4 - $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T=973\text{ K}(700^\circ\text{C})$. (Опыты группы II и III (Таблица 2)).

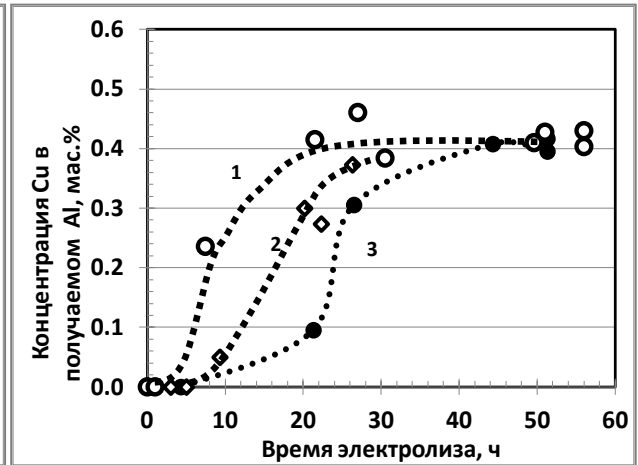


Рисунок 17 - Концентрация Cu в получаемом Al в $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $1023\text{ K}(750^\circ\text{C})$ и различной анодной плотности тока (A/cm^2): 1 – 0.6; 2 – 0.5; 3 – 0.4. (Опыты группы IV (Таблица 2)).

Электролиз расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($KO=1.3$) в ячейках на 100 А проводили при температуре $1023\text{ K}(750^\circ\text{C})$ (Рисунок 18). Напряжение было устойчивым, и его небольшая флуктуация связана только с колебанием температуры. Содержание Cu в получаемом Al достигло постоянного значения к 50-у часу электролиза. Алюминий не добавлялся в электролизер перед опытом. Концентрация Cu в полученном Al составила 0.1-0.2 мас. %.

Толщина оксидной анодной пленки увеличивается в зависимости от времени электролиза и к 50-у часу электролиза достигает величины 0.6-0.7 мм (Рисунок 19). РФА анодного слоя показал, что со стороны электролита анодная пленка состоит из Cu_2O (со следами CuO) и K_3AlF_6 , а сторона, обращенная к поверхности анода, содержит Cu, Cu_2O и KAlF_4 , что указывает на проникновение электролита через анодный слой к поверхности анода.

В третьем параграфе второй главы систематизируются причины нарушений устойчивого хода электролиза, возникающие в ходе электролизных испытаний новых материалов инертных анодов, которые можно идентифицировать по характеру отклонения величины напряжения от постоянного значения.

Катодные процессы. Влияние фторида натрия. Пассивация катодов,

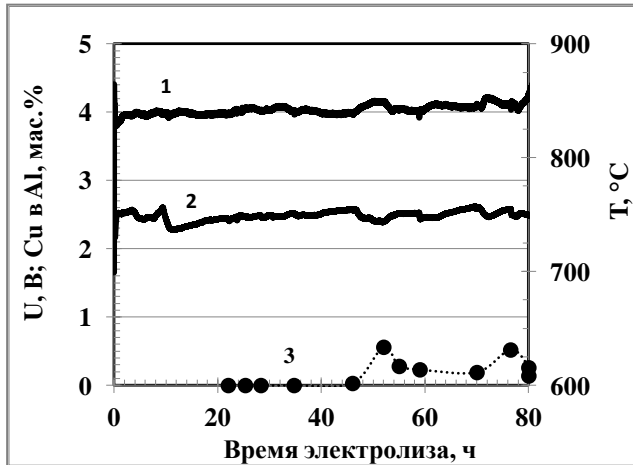


Рисунок 18 - Параметры 100 А электролиза в $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{KO}=1.3$): 1 – напряжение (U); 2 – температура; 3 – концентрация Си в получаемом Al.

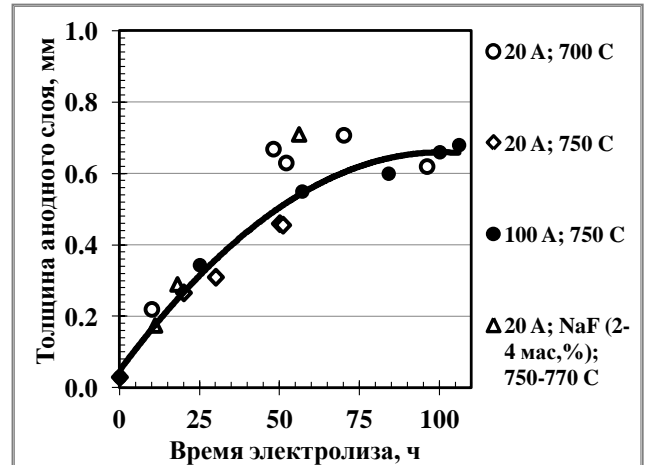


Рисунок 19 - Толщина оксидного слоя, образовавшегося на анодах за время 20 и 100 А электролиза при одинаковой плотности тока и МПР

связанная с намораживанием электролита на их поверхности и образованием так называемых коржей, характерна, прежде всего, для электролиза расплавов, содержащих NaF. Добавки NaF в калиевый криолит резко повышают температуру ликвидуса. Кроме того, катодное восстановление Al приводит к появлению избыточной концентрации F^- в прикатодном слое электролита, то есть к локальному повышению КО и, следовательно, температуры ликвидуса. Во время пассивации катода происходит значительное повышение напряжения, и прекращается выделение кислорода на аноде. Она может быть исправлена в ходе электролиза небольшим повышением температуры. Рекомендуемая рабочая температура электролиза в электролитах $\text{KF-NaF}(2 \text{ мас. \%})\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-NaF}(4 \text{ мас. \%})\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 1023 и 1043 К (750 и 770°C).

Анодные процессы. Коррозия. Пассивация. При исследовании условий электролиза и подборе операционных параметров, некоторые опыты сопровождались как коррозией, так и пассивацией анодов.

Например, целью опыта, параметры которого приведены на Рисунке 20, было исследование влияния плотности тока. Очевидно, что i_a была завышенной, что отрицательно сказалось на ходе процесса: после 55-го часа электролиза и напряжение на ванне, и E_a упали. Вид анода после опыта показан на Рисунке 21. Постепенное и неуклонное падение напряжения ниже его рабочего значения является показателем протекающего процесса коррозии анода.

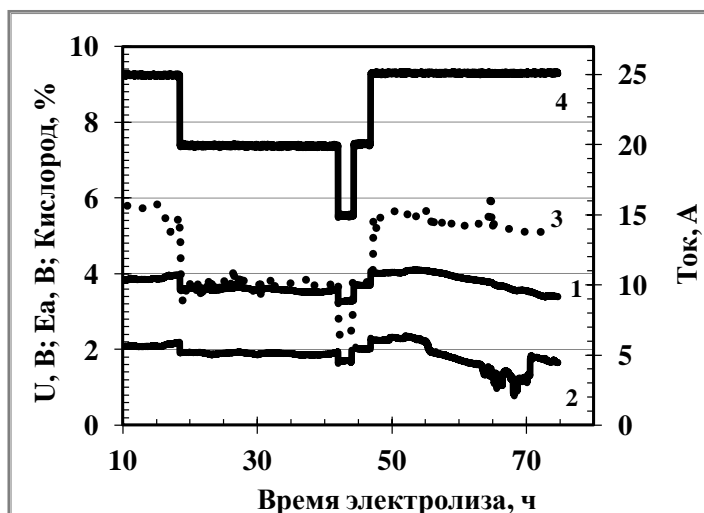


Рисунок 20 - Падение напряжения и «потенциала» анода вследствие коррозии анода во время электролиза $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1003 К (730°C): 1 – напряжение, 2 – «потенциал» анода, 3 – кислород в выходящем газе, 4 – ток

Напряжение постепенно увеличивается в случае пассивации анода, то есть образования плохопроводящего оксидного слоя. Пример такого опыта показан на Рисунке 22. Анод после опыта был покрыт плотным оксидным слоем (Рисунок 23), который даже не растрескался при охлаждении. Образование такого анодного покрытия было объяснено плохим качеством электролита: KF содержал около 30 мас.% кислорода. Тем не менее, процесс разложения глинозема проходил: наблюдалось стабильное выделение кислорода, и в результате полученный Al содержал только 0.14 мас.% Cu.

Неправильное положение анода при проведении электролиза в ячейке с вертикальными электродами можно определить по аномальному поведению напряжения. Если анод помещен слишком глубоко, то образующаяся масса Al на дне, имеющая сферическую форму, может задевать анод и разрушать его вследствие сплавообразования Cu-Al. Об этом свидетельствуют краткие падения напряжения в момент контакта анода с алюминием.

Если анод не полностью опущен в электролит, напряжение неустойчиво и медленно растет. Пример такого опыта приведен на Рисунке 24. Граница погружения анода хорошо видна (Рисунок 25), и покрытие опущенной в электролит части анода более рыхлое и толстое, что случается при повышенной плотности тока и активном выделении кислорода. Постепенное нарастание



Рисунок 21 - Прокорродировавший анод после электролиза в $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1003 К (730°C).

толщины анодного покрытия послужило причиной медленного увеличения напряжения. Электролиз также осложняется тем, что непогруженная в расплав часть анода постепенно покрывается падающим сверху глиноземом. Это приводит к образованию глиноземного краста на поверхности анода и затрудняет выделение из расплава кислорода.

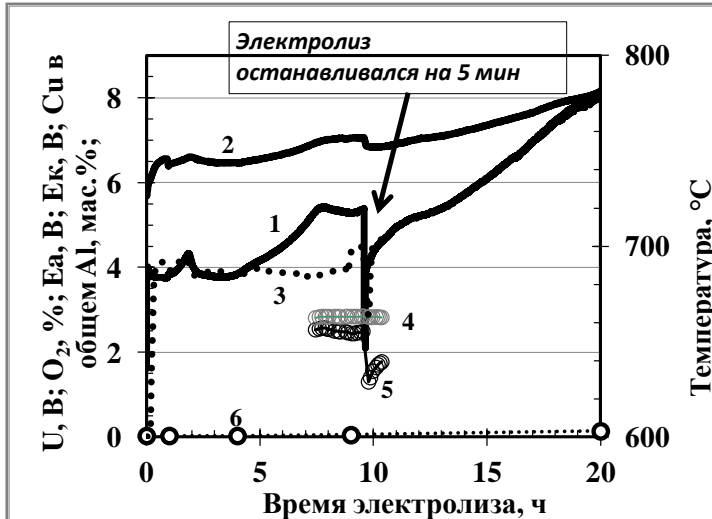


Рисунок 22 - Увеличение напряжения вследствие анодной пассивации в течение электролиза $\text{KF-AlF}_3\text{-NaF(2мас.%)}\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 – напряжение, 2 - температура, 3 – O_2 в выходящем газе, 4 – «потенциал» катода, 5 – «потенциал» анода, 6 – Cu в Al

Рисунок 23- Анод покрыт плотным оксидным слоем после электролиза в $\text{KF-AlF}_3\text{-NaF(2 мас.%)}\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1023 К (750°C)

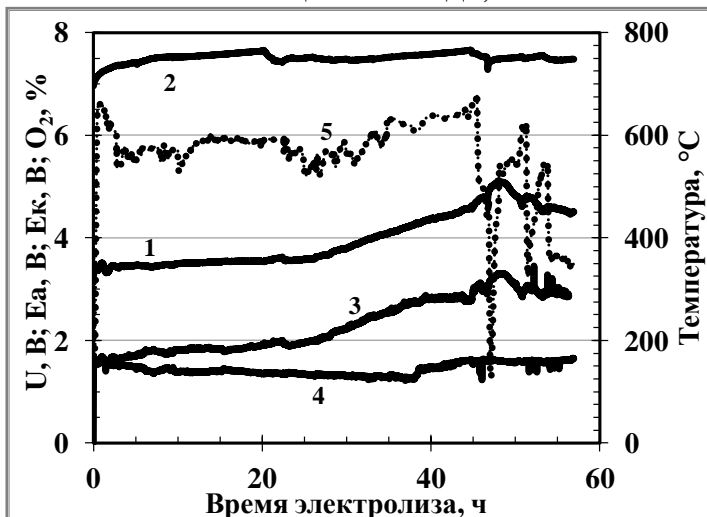


Рисунок 24 - Анод не полностью погружен в электролит во время электролиза $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1023 К (750°C): 1 – напряжение, 2 – температура, 3 - «потенциал» анода, 4 - «потенциал» катода, 5 – кислород в выходящем газе



Рисунок 25 - Не полностью погруженный анод после электролиза

Несоответствие размеров электролизера и электродов параметрам электролиза может привести к саморазогреву электролита, что влияет на ход процесса. Например, в ячейках на 100 А самопроизвольно повышалась температура, которую корректировали терморегулятором, но флуктуация температуры приводила к флуктуации напряжения (Рисунок 26 А и В).

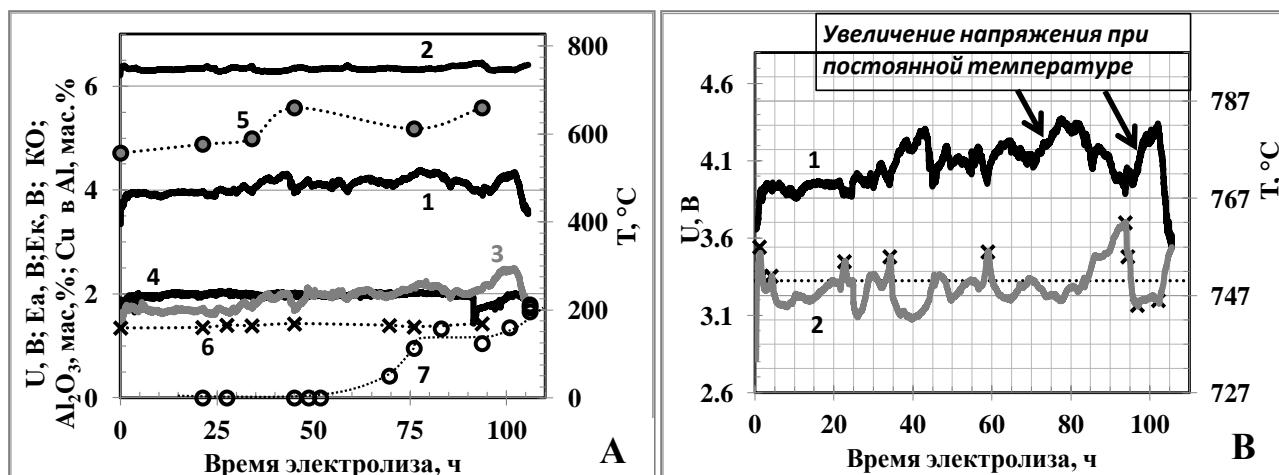


Рисунок 26 - А) Параметры 100 А электролиза в $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 – напряжение, 2 – температура, 3 - «потенциал» анода, 4 - «потенциал» катода, 5 – концентрация глинозема в электролите, 6 – KO, 7 – концентрация Cu в получаемом Al; В) Увеличенный график изменения напряжения и температуры. Крестиками отмечено время корректировки температуры.

В целом, в этом опыте электролиз протекал устойчиво в течение первых 60-и часов. Концентрация глинозема в ванне составила в среднем 5.5 мас.%; KO не менялось в течение электролиза; загрязнение получаемого Al медью минимально; кривые напряжения и «потенциала» анода имеют подобный вид, что указывает на то, что величина напряжения определяется, главным образом, анодными процессами. «Потенциал» катода не меняется, однако, около 90-го часа на кривой заметно падение, которое связано с касанием катода расплава алюминия на дне контейнера. После охлаждения электролизера было обнаружено, что катод находится в контакте с алюминием (Рисунок 27). Около 70-го и 90-го часа электролиза на кривой напряжения есть два участка, на которых напряжение растет, а температура не меняется (Рисунок 26 В), что, вероятно, связано с обнаруженными на аноде после электролиза каплями алюминия (Рисунок 28). Это произошло вследствие того, что размер электролизера не позволял проводить длительный опыт: образующийся на дне контейнера Al занял почти все рабочее пространство.

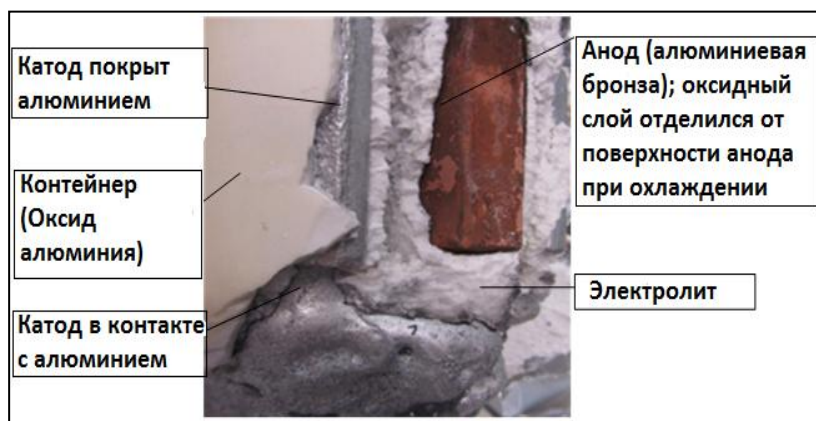


Рисунок 27- Электроды, электролит и алюминий, замороженные в электролизере, после 110 ч 100 А электролиза



Рисунок 28 - Анод после 100 А электролиза. На поверхности – две Al капли

На основании результатов испытаний в лабораторных ячейках была разработана *методика тестирования* инертных анодов в условиях низкотемпературного электролиза, основные положения которой сводятся к регистрации напряжения с частотой 1 измерение в минуту (рекомендуется); измерению концентрации кислорода в газовом пространстве электролизера; контролю динамики загрязнения алюминия продуктами коррозии анода; защите поверхности анода от окисления перед электролизом; применению электродов сравнения.

В третьем параграфе второй главы приводятся результаты, полученные в электролизере с вертикальными электродами на 1000 А в электролите $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{KO}=1.3$) при плотности тока 0.5 А/см^2 , температуре 1023 К (750°C) и межполюсном расстоянии 2.2 см. Электролизер содержал систему электродов, состоящую из трех металлических анодов (алюминиевая бронза) и трех смачиваемых катодов. Электролизная ванна состояла из внешнего контейнера, изготовленного из нержавеющей стали, и внутренней футеровки, материалом для которой служил нитрид бора (BN). Ванна покрывалась крышкой с отверстиями для токоподводов, термопары и трубок для питания ванны глиноземом и входящего и выходящего газов. Инертный газ – азот – продувался через электролизер со скоростью 10 л/мин. Параметры 1000 А электролиза показаны на Рисунке 29. При нагрузке 1000 А напряжение на электродах установилось 4 В с осцилляцией 0.15 В. Напряжение оставалось постоянным и стабильным в течение всего опыта. Самопроизвольного нагрева электролизера,

как это происходило в 100 А ячейках, не наблюдалось. Каждое повышение тока (в начале процесса) сопровождалось увеличением концентрации кислорода в выходящем газе. Около 3-го часа электролиза концентрация кислорода резко упала вследствие уменьшения температуры. Но с установлением постоянной температуры, содержание кислорода стабилизировалось, что указывает на ровное течение электролиза.



Рисунок 29 - Параметры 1000 А электролиза:
1 – напряжение, 2 – температура, 3 –
содержание кислорода в выходящем газе



Рисунок 30 - Остывающие
электроды в момент опускания
на подставку

После эксперимента аноды были покрыты плотным оксидным слоем, толщиной 0.49 мм (Рисунок 30). Изменений геометрических размеров анодов или следов алюминия на их поверхности не обнаружено. Криолитовое отношение оставалось постоянным в течение всего процесса. Концентрация натрия в электролите составляла 0.16 ± 0.02 мас.% и не изменилась к концу опыта. Катоды, расположенные между анодами, имели гладкую ровную поверхность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан оригинальный способ измерения электропроводности, основанный на комбинированном использовании ячеек с капилляром и с параллельными электродами и усовершенствованы методики определения температуры ликвидуса высоко агрессивных фторидных расплавов, а также

растворимости глинозема в них, позволившие получить надежные и самосогласованные данные, необходимые для создания низкотемпературной технологии получения алюминия.

2. Установлены и описаны общими регрессионными уравнениями основные закономерности влияния состава на величины температуры ликвидуса, электропроводности, растворимости оксида алюминия в расплавах литиевых, натриевых и калиевых криолитов и их смесях с низким криолитовым отношением (1.3-1.7) при температурах 973-1073 К (700-800°C):

- замена катионов натрия до 30 мол.% катионами калия в расплаве натриевого криолита снижает температуру ликвидуса при любых криолитовых отношениях; добавление примерно такого же количества фторида натрия к калиевому криолиту вызывает увеличение температуры первичной кристаллизации при КО меньше 1.7, но понижает ее, если КО лежит в интервале 1.8-3.0; добавки фторида лития до 13 мол.% к расплаву KF-AlF₃ повышают температуру ликвидуса, а на смеси KF-NaF-AlF₃ оказывают противоположное действие;

- увеличение криолитового отношения и температуры приводит к повышению растворимости глинозема во всех исследуемых расплавах, при этом область гомогенности в системах KF-AlF₃-Al₂O₃ и NaF-AlF₃-Al₂O₃ смещается в сторону высоких температур по мере роста КО, а в смесях KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃ сужается при увеличении содержания фторида натрия; замена 10 мол.% катионов калия в криолите катионами натрия и лития уменьшает растворимость оксида алюминия от 4.76 до 4.0 и 3.4 мол.% соответственно при 973 К (800°C);

- добавки оксида алюминия в количестве 1.5-2.0 мас.% в электролиты KF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃ уменьшают электропроводность более резко, чем последующие, такой тенденции не наблюдается в расплавах, содержащих LiF.

- при одновременном присутствии в расплавах (KF-NaF-AlF₃)-CaF₂, (KF-LiF-AlF₃)-CaF₂ ионов калия и кальция происходит существенное повышение температуры ликвидуса, падение электропроводности, уменьшение растворимости оксида алюминия в результате образования комплексных ионных группировок типа CaAl₂F₉⁻, CaF₃⁻.

3. Обнаруженные закономерности изменения физико-химических свойств расплавов в зависимости от состава объяснены на основе представлений о структуре расплавленных электролитов и взаимодействии заряженных частиц с различным ионным потенциалом:

- введение в калийсодержащий криолит ионов натрия и лития, имеющих больший ионный потенциал, усиливает взаимодействие между заряженными частицами, что приводит к уменьшению электропроводности расплавов и растворимости в них оксида алюминия;

- присутствие в расплавах катионов кальция с большим, чем у катионов щелочных металлов, ионным потенциалом вызывает усложнение структуры комплексов, уменьшение электропроводности и растворимости Al_2O_3 , причем этот эффект тем заметнее, чем выше содержание фторида калия;

- в калиевых и калий-натриевых криолитовых расплавах в присутствии оксида алюминия происходит увеличение вклада анионных группировок $Al_2OF_6^{2-}$, $Al_2O_2F_4^{2-}$ в электропроводность.

4. На основании выявленных закономерностей определены составы электролитов, перспективные для низкотемпературного электролитического получения алюминия - это расплавы $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$, содержащие 12 мас.% NaF , с криолитовым отношением 1.3-1.5 и температурой ликвидуса ниже 1073 К (800°C), способные растворить не менее 5 мас.% глинозема. Для повышения электропроводности рекомендуются добавки LiF в количестве не более 3 мас.%.

5. Разработана методика проведения низкотемпературного электролиза в лабораторных ячейках с вертикально расположенными инертными металлическими анодами и смачивающимися катодами. Определена стратегия питания ванны глиноземом, основанная на определении *in situ* выхода по току по кислороду.

6. Проведен анализ особенностей низкотемпературного электролиза в лабораторных ячейках с вертикально расположенными инертными металлическими анодами (алюминиевая бронза) и смачивающимися катодами (на основе диборида титана):

- показано, что в течение 100 часов электролиза криолитовое отношение практически не меняется, концентрация глинозема во всех исследуемых электролитах близка к насыщению (4.5-5.5 мас.% при температуре 973-1023 К); на аноде образуется защитный оксидный слой, состоящий в основном из оксида меди Cu_2O ; в условиях устойчивого электролиза содержание примесей (меди) в алюминии является постоянной величиной при данном выходе по току (концентрация меди в алюминии, полученном в электролизерах на 100 А с выходом по току 80%, составила 0.1-0.2 мас.%);

- установлено, что нарушения устойчивого хода электролиза возникают чаще всего в результате образования тугоплавких соединений на катоде или плохо проводящего оксидного слоя на аноде, при этом особого внимания и дальнейшего изучения требует предупреждение коррозии анода, связанной с попаданием на него капель диспергированного в расплаве алюминия.

7. Определены основные параметры низкотемпературного электролиза в электролизерах с вертикально расположенными инертными анодами и смачиваемыми катодами в электролитах на основе калиевого криолита в лабораторных ячейках на 20 и 100 А: напряжение 3.3-4.0 В; температура 1023-1093 К (750-770°C), анодная плотность тока 0.45-0.5 А/см², межполюсное расстояние – 2.0-2.2 см.

8. Разработана методика тестирования новых материалов инертных анодов в условиях низкотемпературного электролиза в лабораторных условиях, которая основана на регистрации напряжения на ванне с высокой частотой измерений и на анализе динамики изменения содержания как кислорода в выходящем газе, так и примесей продуктов коррозии анода в получаемом алюминии.

9. Впервые в мире успешно проведен низкотемпературный электролиз глинозема в крупнолабораторном электролизере на 1000 А с вертикально расположенными металлическими анодами и смачиваемыми катодами в калиевом криолите с $\text{KO}=1.3$ при температуре 1023 К (750°C).

Цитируемая литература

1. Grjotheim, K. Equilibrium studies in the systems K_3AlF_6 - Na_3AlF_6 and K_3AlF_6 - Rb_3AlF_6 / K. Grjotheim, J. L. Holm, S. A. Mikhael // *Acta Chemica Scandinavica*. - 1973. – V. 27. - № 4. - P. 1299-1306.
2. Danielik, V. Phase diagram of the system KF - NaF - AlF_3 / V. Danielik, J. Gabcova // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2004. - V. 76. - P.763-766.
3. Fellner, P. Transport numbers in the molten systems / P. Fellner, J. Hives, J. Thonstad // *Light Metals*. – 2011. - P. 513-516.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Auguste, F. The dissociation of fluoroaluminates in $FLiNaK$ and CsF - KF molten mixtures: a Raman spectroscopic and solubility study / F. Auguste, H. Mediaas, **О. Tkacheva**, T. Ostvold, B. Gilbert//*Inorganic Chemistry*. - 2003. – V. 42(20). - P. 6338-6344.
2. Kryukovsky, V. Electrical conductivity of low melting cryolite melts / V. Kryukovsky, A. Frolov, **О. Tkacheva**, A. Redkin, Yu. Zaikov, V. Khokhlov, A. Apisarov // *Light metals*. - 2006. - V. 2. - P. 409-413.
3. Аписаров, А.П. Электропроводность криолит-глиноземных расплавов с добавками LiF и KF / А. П. Аписаров, **О. Ю. Ткачева**, Ю. П. Зайков, Н. Г. Молчанова // *Расплавы*. - 2006. - №4. – С.45-50.
4. Аписаров, А.П. Физико-химические свойства расплавленных систем Li_3AlF_6 - Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - MgF_2 - CaF_2 с различным содержанием K_3AlF_6 / А. П. Аписаров, **О. Ю. Ткачева**, Ю. П. Зайков, Н. Л. Опарина // *Расплавы*. – 2006. - № 6. – С. 36-40.
5. Аписаров, А.П. Электропроводность низкотемпературного расплавленного электролита KF - AlF_3 с добавками LiF и Al_2O_3 / А. П. Аписаров, В. А. Крюковский, Ю. П. Зайков, А. А. Редькин, **О. Ю. Ткачева**, В.А. Хохлов // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43. – №8. – С. 916-920.
6. Frolov, A. Modified alumina-cryolite bath with high electrical conductivity and dissolution rate of alumina / A. Frolov, A. Gusev, Yu. Zaikov, A. Khramov, N. Shurov, **О. Tkacheva**, A. Apisarov, V. Kovrov // *Light metals*. - 2007. - P. 571-577.
7. Redkin, A. Modeling of cryolite-alumina melts properties and experimental investigation of low melting electrolytes / A. Redkin, **О. Tkacheva**, Yu. Zaikov, A. Apisarov // *Light metals*. - 2007. – P. 513-517.
8. Redkin, A. Empirical Evaluation of the Cryolite Melts Properties / A. Redkin, **О. Tkacheva**, Yu. Zaikov, Eu. Filatov // *ECS Transactions*. – 2007. - V.3 (35). – P. 153-162.
9. Zaikov, Yu. Electrolysis of aluminum in the low melting electrolytes based on potassium cryolite / Yu. Zaikov, A. Khramov, V. Kovrov, V. Kryukovsky, A. Apisarov, O. Chemesov, N. Shurov, **О. Tkacheva** // *Light metals*. - 2008. - P.505-508.

10. Dedyukhin, A. Influence of CaF_2 on the properties of the low-temperature electrolyte based on the KF-AlF_3 (CR=1,3) system / A. Dedyukhin, A. Apisarov, **О. Tkacheva**, A.Redkin, Yu. Zaikov // Light metals. - 2008. - P. 505-508.
11. Redkin, A. Electrical conductivity of molten electrolytes for light metal production/A. Redkin, **О. Tkacheva**, A. Shuryghin // Light metals. - 2008. – P. 505-508.
12. Дедюхин, А.Е. Влияние NaF на электропроводность и температуру ликвидуса расплавленной системы KF-AlF_3 / А.Е. Дедюхин, А.П. Аписаров, **О.Ю. Ткачева**, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков, А.В. Фролов, А.О. Гусев // Расплавы. – 2008. - № 4. – С. 44-50.
13. Dedyukhin, A. A physical model of molten salts data / A. Redkin, **О. Tkacheva**, Yu. Zaikov, A. Shurygin // Z. Naturforsch. - 2008. – V. 63a. - P. 462-466.
14. Dedyukhin, A. Physical-chemical properties of the KF-NaF-AlF_3 molten system with low cryolite ratio / A. Dedyukhin, A. Apisarov, A. Redkin, **О. Tkacheva**, Yu. Zaikov, E.Nikolaeva, P. Tinghaev // Light Metals. – 2009. - P. 401-403.
15. Дедюхин, А. Е. Электропроводность расплавленной системы $[(\text{KF-AlF}_3)\text{-NaF}]\text{-Al}_2\text{O}_3$. / А. Е. Дедюхин, А. П. Аписаров, **О. Ю. Ткачева**, А. А. Редькин, Ю. П. Зайков, А. В. Фролов, А. О. Гусев // Расплавы. – 2009. - № 2, - С.18-22.
16. Дедюхин, А. Е. Растворимость Al_2O_3 в расплавленной системе KF-NaF-AlF_3 / А. Е. Дедюхин, А. П. Аписаров, **О. Ю. Ткачева**, А. А. Редькин, Ю. П. Зайков, А. В. Фролов, А. О. Гусев // Расплавы. - 2009. - № 2. - С. 23-28.
17. Dedyukhin, A. Electrical conductivity of the $(\text{KF-AlF}_3)\text{-NaF-LiF}$ molten system with Al_2O_3 additions at low cryolite ratio / A. Dedyukhin, A. Apisarov, **О. Tkacheva**, A. Redkin, Yu. Zaikov, A. Frolov, A. Gusev // ECS Transactions. -2009. – V. 16 (49). - P.317-324.
18. Apisarov, A. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio/A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P.Tin'ghaev, **О. Tkacheva**, A. Redkin, Yu. Zaikov // Light Metals. - 2010. - P. 395-398.
19. Николаева, Е. В. Температура ликвидуса и растворимость глинозема в расплавленной смеси NaF-KF-AlF_3 / Е. В. Николаева, А. А. Редькин, П. Е. Тиньгаев, А. П. Аписаров, А. Е. Дедюхин, **О. Ю. Ткачева**, Ю. П. Зайков // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - N. 2. - С. 212-216.
20. Аписаров, А.П. Физико-химические свойства расплавленных электролитов KF-NaF-AlF_3 / А. П. Аписаров, А. Е. Дедюхин, А. А. Редькин, **О. Ю. Ткачева**, Ю. П. Зайков // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – №. 6. – С. 672–678.
21. Redkin, A. Electrical conductivity of molten fluoride-oxide melts / A. Redkin, **О. Tkacheva** // J. Chem. Eng. Data. – 2010. –V. 55. - P.1930-1939.
22. Apisarov, A. Liquidus Temperatures of Cryolite Melts With Low Cryolite Ratio / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P. Tinghaev, **О. Tkacheva**, A. Redkin, Yu. Zaikov // Metallurgical and material Transaction B. – 2011. -V.42. - P. 236-242.

23. Apisarov, A. Reduction of the operating temperature of aluminum electrolysis: low temperature electrolyte / A. Apisarov, J. Barreiro, A. Dedyukhin, L. Galan, A. Redkin, **O. Tkacheva**, Yu. Zaikov // Light metals. - 2012. – P. 783-786.

24. Tkacheva, O. Operating parameters of aluminum electrolysis in KF-AlF₃ based electrolytes / **O. Tkacheva**, J. Hryn, J. Spangenberg, B. Davis, T. Alcorn // Light Metals. – 2012. - P. 675-680.

25. Redkin, A. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum // A. Redkin, A. Apisarov, A. Dedyukhin, V. Kovrov, Yu. Zaikov, **O. Tkacheva**, J. Hryn // ECS Transactions. - 2012. – V. 50. - № 11. - P. 205-213.

26. Hryn, J. Initial 1000 A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite-based electrolyte / J. Hryn, **O. Tkacheva**, J. Spangenberg // Light metals. – 2013. - P. 1289-1294.

27. Pat. 2 379 434 B2 Espana, C25C 3/18. Composicion de electrolito para la obtencion de aluminio metalico / L.-D. Galan, Barreiro G. J., A.P. Apisarov, A.E. Dedyukhin, A.A. Redkin, **O.Y. Tkacheva**, Y.P. Zaykov; Asturiana de Aleaciones (Asturias, ES) and Institute of High Temperature electrochemistry, Russian Academy of Science. Ural division. – № 201001262; заявл. 01.10.10; опубли. 06.09.2012. – 10 p.

28. Kryukovsky, V. Study of physical-chemical properties of potassium cryolite as a basic component of electrolyte for aluminum production / V. Kryukovsky, A. Frolov, **O. Tkacheva**, A. Redkin, Yu. Zaikov, V. Khokhlov, A. Apisarov // Proceedings of 12 International Conference “Aluminum of Siberia 2006”, Krasnoyarsk. – 2006. P. 46-49.

29. Redkin, A. Modeling physical properties of molten fluoride–oxide melts / A. Redkin, **O. Tkacheva**, Yu. Zaikov, A. Dedyukhin // Proceedings of the first International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies, Ariel, Israel, MMT-2008, Sep. 08 – 12. – 2008. - P.(1-57:1-63).

30. Дедюхин, А.Е. Изучение свойств низкоплавких криолит-глиноземных расплавов как сред для электролитического получения алюминия // А. Е. Дедюхин, А. П. Аписаров, **О. Ю. Ткачева**, А. А. Редькин, Ю. П. Зайков / Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»: МиШР 2008. Екатеринбург. 22-26 сент. - 2008. - С. 171-174.

31. Tkacheva, O. The aluminum oxide solubility in the KF-NaF-AlF₃ melts / **O. Tkacheva**, Yu. Zaikov, A. Apisarov, A. Dedyukhin, A. Redkin // Proceedings of the eight Israeli-Russian bi-national workshop 2009 “The optimization of the composition, structure and properties of the metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials”, Israel, June 29-July 03. – 2009. – P. 175-182.

32. Apisarov, A. The properties of the low-melting electrolytes based on the KF-NaF-AlF₃ system / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, A. Redkin, P. Tinghaev, **O. Tkacheva**, Yu. Zaikov // Proceedings of the First International

Congress “Non-ferrous metals of Siberia, 2009” Krasnoyarsk, Russia, September 8-10. – 2009. - P. 203-208.

33. Тиньгаев, П.Е. Расплавы (KF-AlF₃)-NaF-CaF₂ как перспективные электролиты для низкотемпературного электролиза алюминия / П. Е. Тиньгаев, А. Е. Дедюхин, А.П. Аписаров, **О.Ю. Ткачева**, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков, Е.В. Николаева // Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов: труды Всероссийской конференции с элементами научной школы. Имет УрО РАН. Екатеринбург. 24-27 ноября. - 2009. - С. 197-202.

34. Дедюхин, А.Е. Низкотемпературный электролиз алюминия. Выбор перспективных электролитов / А.Е. Дедюхин, А.П. Аписаров, **О.Ю. Ткачева**, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков // Материалы Международной научно-технической конференции «Металлургия легких и тугоплавких металлов». 28-29 ноября. 2008 г. Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург. – 2009. - С. 113-118.

35. Dedyukhin, A. Alumina solubility and electrical conductivity in potassium cryolites with low CR / A. Dedyukhin, A. Apisarov, **O. Tkatcheva**, Yu. Zaikov, A. Redkin // In book “Molten Salts and Ionic liquids: Never the twain?” Edited by M. Gaune-Escard and K. Seddon. John Wiley & Sons. – 2010. - P. 75-84.

36. Аписаров, А.П. Электролиты для низкотемпературного электролиза алюминия /А. П. Аписаров, А. Е. Дедюхин, А. А. Редькин, П. Е. Тиньгаев, **О. Ю. Ткачева**, Ю. П. Зайков // Второй Международный конгресс «Цветные металлы-2010». Сборник трудов, раздел VI «Получение алюминия», Красноярск. 2-4 сентября.- 2010. – С. 555-558.

37. Tkacheva, O. Aluminum electrolysis in an inert anode cell / **O. Tkacheva**, J. Spangenberg, B. Davis, J. Hryn // Proceedings of the International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology (MS9), Trondheim, Norway, June 5 – 9. - 2011. - P.186-195.