

УДК 544.654.076.324.2

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРЕНИЯ Al_2O_3 В РАСПЛАВЕ $KF-AlF_3$ © 2020 г. П. С. Першин^{a, *}, А. В. Суздальцев^a, Ю. П. Зайков^{a, b}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: pspershin@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 28.06.2020 г.

После доработки 18.07.2020 г.

Принята к публикации 24.07.2020 г.

Расплавы на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$ являются перспективными средами для электролитического получения алюминия в энергоэффективных электролизерах нового поколения. В настоящей работе методами циклической вольтамперометрии и карботермического восстановления проб расплава на анализаторе LECO изучен процесс растворения Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3$ с мольным отношением $[KF]/[AlF_3] = 1.5$ моль/моль при температуре $785^\circ C$. Для измерений использована конструкция измерительной ячейки в составе стеклоуглеродного рабочего электрода, газового CO/CO_2 электрода сравнения и графитового противозэлектрода. В ходе измерений фиксировали пиковое значение отклика тока на вольтамперограммах в зависимости от скорости развертки потенциала, времени растворения очередной навески глинозема и содержания глинозема в расплаве. Показано, что пиковое значение отклика тока линейно зависит от содержания Al_2O_3 в исследуемом расплаве, при этом скорость растворения оксида составила от $2.4 \cdot 10^{-3}$ до $5.45 \cdot 10^{-5}$ моль/с в зависимости от его содержания в расплаве. На основании анализа полученных результатов показана принципиальная возможность оперативного неразрушающего контроля содержания глинозема (Al_2O_3) при электролизе расплавов на основе системы $KF-AlF_3-Al_2O_3$, включающая фиксацию пикового значения отклика тока на вольтамперной зависимости и определение по эмпирической зависимости текущего содержания глинозема в расплаве.

Ключевые слова: электролиз алюминия, глинозем, $KF-AlF_3-Al_2O_3$, растворение, скорость растворения, вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0235010620060092

ВВЕДЕНИЕ

Основным способом промышленного производства алюминия уже более ста лет является электролиз криолит-глиноземного расплава. При этом концентрация глинозема в электролите является одним из ключевых технологических параметров электролиза, поскольку именно оно оказывает существенное влияние на основные физико-химические свойства криолит-глиноземного расплава [1].

В настоящее время в ходе электролиза для введения глинозема в электролизную ванну используется система автоматизированного питания глиноземом (АПГ), основным регулирующим параметром которой является напряжение на ванне, в т.ч. определяемое содержанием глинозема (растворенного и нерастворенного) в криолит-глиноземном расплаве [1–3]. Недостаток такой регулировки заключается в том, что увеличение напряжения на ванне может быть вызвано как снижением содержания глинозема в расплаве, так и увеличением выше 3–4 мас. %. В результате, регулировка

питания ванны глиноземом по напряжению становится неэффективна, и некорректный режим работы АПГ приводит к ухудшению технологических показателей процесса (снижение катодного выхода по току, повышение напряжения, повышение удельного расхода электроэнергии и др.) и снижению срока службы электролизера. В связи с этим разработка методов оперативного контроля содержания глинозема в электролизерах является важной и актуальной задачей, в т.ч. для разработки комплексных математических моделей растворения и распределения глинозема в них.

Поскольку в настоящее время ведется активная разработка новых эффективных технологий и электролизеров производства для алюминия [4–6], задача изучения растворения глинозема (Al_2O_3) в криолит-глиноземном расплаве и новых легкоплавких электролитах с целью оперативного контроля его содержания при электролизе становится еще более актуальной. Из анализа литературных источников следует, что содержание глинозема может быть наиболее точно и быстро определено посредством сочетания двух методик:

– измерение непосредственно в электролизере свойства или параметра исследуемой системы, надежно и обоснованно коррелирующего с содержанием растворенного в расплаве глинозема;

– анализ физико-химическими методами отобранных из электролизера образцов расплава.

Для исследования растворимости и кинетики растворения оксидов во фторидных расплавах известны следующие методы:

- потенциометрия (по ЭДС концентрационного элемента) [2, 6–8];
- метод вращающегося дискового электрода [9];
- вольтамперометрия (по пику анодного тока) [10–12];
- хронопотенциометрия (по переходному времени) [13, 14];
- термоанализ (по температуре ликвидуса) [3, 15];
- импедансометрия (по электропроводности расплава) [16, 17];
- стационарная поляризация (по анодному перенапряжению) [18, 19];
- оптический метод (по изменению структуры расплава) [20];
- визуальный метод (по наличию в расплаве взвеси глинозема) [8, 21, 22].

Целью настоящей работы является изучение некоторых закономерностей растворения Al_2O_3 в расплаве $KF-AlF_3$ с использованием метода циклической вольтамперометрии и изучение возможности оперативного контроля содержания глинозема в исследуемых расплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса растворения Al_2O_3 провели в расплаве $KF-AlF_3$ с мольным отношением $[KF]/[AlF_3] = 1.5$ моль/моль и разным содержанием оксида на воздухе при температуре $785^\circ C$. Расплав был приготовлен по ранее описанной методике [23] из индивидуальных солей: фторид калия (KF) и фторид алюминия (AlF_3) – марки х. ч. (Вектон, Россия). В качестве кислородсодержащей добавки использовали оксид алюминия марки х. ч. (Реахим, Россия).

Измерения были проведены в трехэлектродной электрохимической ячейке, схема которой представлена на рис. 1. В качестве рабочего электрода был использован погруженный в расплав стеклоуглеродный (СУ) стержень (4), экранированный спеченным нитридом бора (Унихим, Россия). Роль вспомогательного электрода выполнял графитовый тигель с исследуемым расплавом. В качестве электрода сравнения (2) был использован газовый электрод CO/CO_2 [24], размещенный в тигле из пористого графита. Рабочий электрод периодически извлекали из расплава для шлифовки и обновления поверхности.

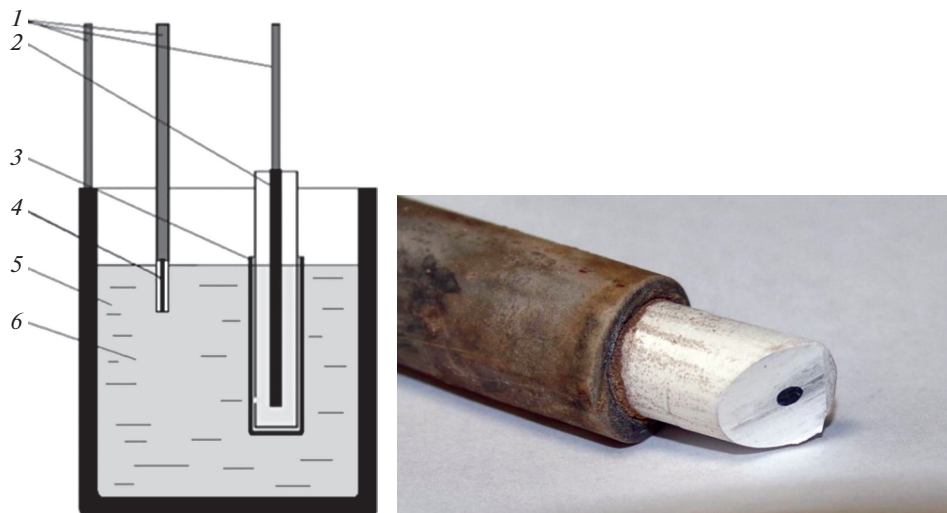


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки и фотография рабочего электрода: 1 – стальные токоподводы; 2 – газовый электрод CO/CO_2 ; 3 – пористый графитовый тигель; 4 – рабочий торцевой электрод (CV-стержень, экранированный нитридом бора); 5 – исследуемый расплав; 6 – графитовый тигель (противоэлектрод).

Электрохимические измерения проводили с использованием “PGSTAT AutoLab 320N” и ПО “NOVA 1.11” (Metrohm, Нидарланды). Вольтамперограммы были получены при скоростях развертки потенциала от 1 до 20 В/с. Для компенсации омического падения напряжения IR использовали процедуру I-Interrupt.

Температуру печи и расплава задавали и контролировали при помощи термопар Pt/Pt–Rh, терморегулятора “Варта ТП-703” и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, USA).

Для анализа состава расплава в ходе измерений отбирали пробы расплава массой 0.2–0.3 г при помощи никелевой ложки. До анализа пробы хранили в герметичном сухом боксе с инертной атмосферой. Содержание глинозема в образцах определяли путем карботермического сжигания образцов с последующей фиксацией поглощения инфракрасного излучения в потоке отходящего инертного газа на анализаторе ОН 836 (LECO, США). Элементный состав расплавов определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометра “iCAP 6300 Duo” (Thermo scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Вольтамперные измерения. На рис. 2 представлены вольтамперограммы, полученные в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с 2.36 мас. % Al_2O_3 . При развертке потенциала в анодную сторону при потенциале 1.5–1.6 В наблюдается пик, связанный с окислением ионов кислорода, входящих в состав электроактивных оксидно-фторидных анионных группировок. Резкий спад тока до значений 0.03–0.04 А при дальнейшей поляризации рабочего электрода связан с истощением прианодного слоя по кислородсодержащим ионам и наступлением “анодного эффекта” [10, 11]. Подобные вольтамперограммы были получены авторами работы [11] при исследовании кинетики анодного процесса на графите в легкоплавких расплавах $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3] = 1.2$ моль/моль).

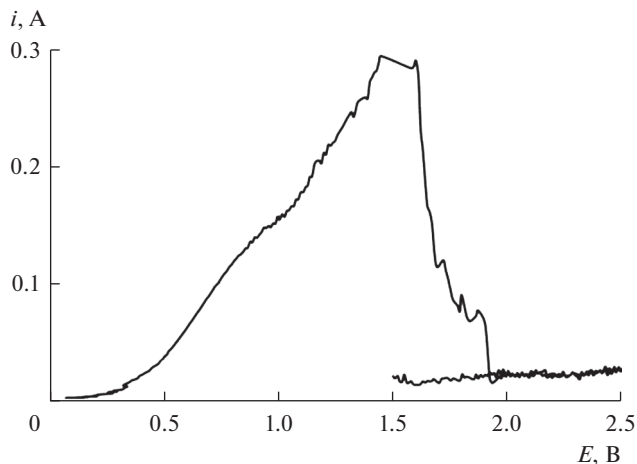


Рис. 2. Вольтамперограмма, полученная в расплаве KF-AlF_3 ($\text{KO} = 1.5$) с 2.36 мас. % Al_2O_3 при температуре 785°C и скорости развертки 1 В/с.

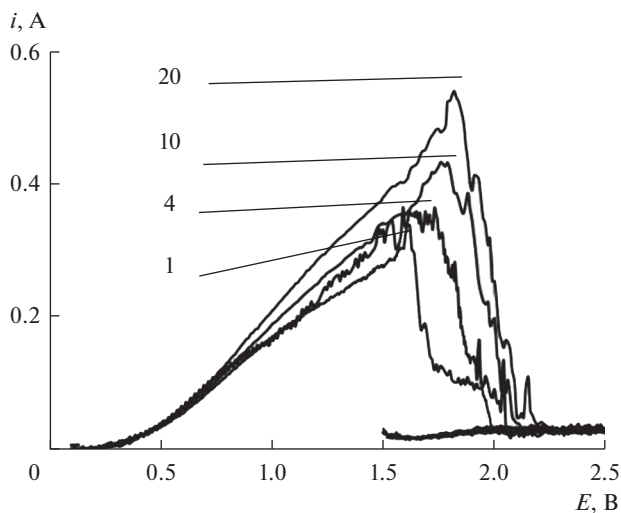


Рис. 3. Вольтамперограммы, полученные в расплаве KF-AlF_3 с 3.15 мас. % Al_2O_3 при температуре 785°C и скорости развертки 1–20 В/с.

На рис. 3 представлены вольтамперограммы, полученные в расплаве KF-AlF_3 с 3.15 мас. % Al_2O_3 в зависимости от скорости развертки потенциала. Видно, что пик на вольтамперограммах формируются уже при скорости развертки потенциала 1 В/с, а повышение скорости развертки потенциала приводит к росту пикового значения отклика тока. Зависимость тока пика от квадратного корня величины скорости развертки (рис. 4) линейна, при этом ее экстраполяция не пересекает начало координат, что указывает на смешанный характер затруднений исследуемого процесса.

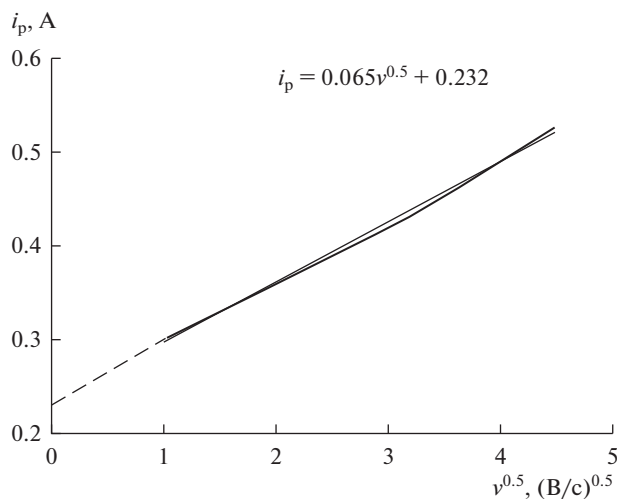


Рис. 4. Зависимость тока пика от квадратного корня скорости развертки потенциала в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с 3.15 мас. % Al_2O_3 при температуре 785°C .

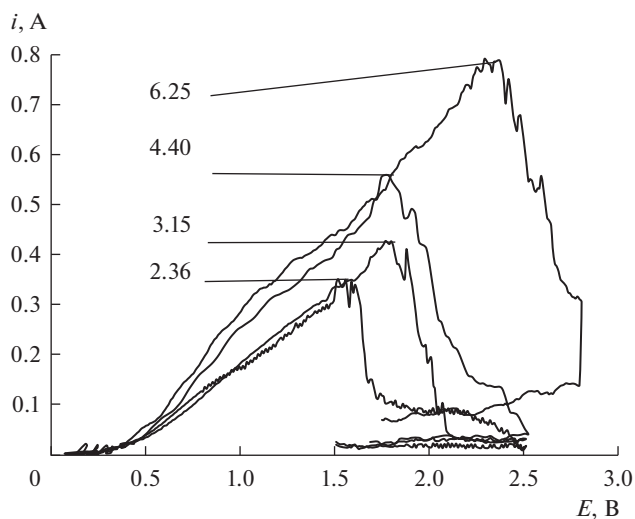


Рис. 5. Вольтамперограммы полученные в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ при температуре 785°C и скорости развертки 1 В/с в зависимости от концентрации Al_2O_3 .

Оценка содержания Al_2O_3 . На рис. 5 представлены вольтамперограммы, полученные в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с разным содержанием Al_2O_3 , а на рис. 6 – эмпирическая зависимость пиковых значений отклика тока от содержания Al_2O_3 в расплаве. Видно, что с ростом содержания Al_2O_3 в расплаве пиковые значения отклика линейно повышаются. Следовательно, полученная эмпирическая зависимость может быть использована для оперативного неразрушающего контроля содержания Al_2O_3 при электролизе рас-

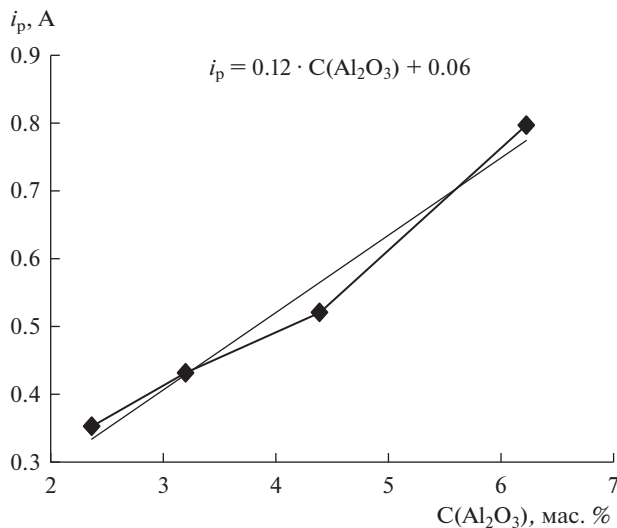


Рис. 6. Зависимость концентрации Al₂O₃ в расплаве KF–AlF₃–Al₂O₃ (KO = 1.5) при температуре 785°C.

плавов на основе системы KF–AlF₃–Al₂O₃, включающая фиксацию пикового значения отклика тока на вольтамперной зависимости и определение по предварительно полученной эмпирической зависимости текущего содержания Al₂O₃ в расплаве.

Практически в ходе подобного контроля может быть определена динамика изменения содержания Al₂O₃, а соответственно и корректность работы автоматической подачи Al₂O₃ в электролизер.

Оценка скорости растворения Al₂O₃. Помимо определения текущего содержания Al₂O₃ была проверена применимость метода для оценки скорости растворения Al₂O₃ в расплаве KF–AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5 моль/моль) с разным содержанием Al₂O₃ при температуре 785°C. Для этого после загрузки очередной порции оксида в расплав производили фиксацию вольтамперных зависимостей во времени.

Для дальнейших измерений была выбрана скорость развертки потенциала 1 В/с. Первый набор вольтамперограмм фиксировали сразу после загрузки Al₂O₃ в расплав, затем по одному измерению через каждые 30 с до окончания роста тока анодного пика. Пример набора таких измерений приведен на рис. 7. Видно, что пиковое значение отклика тока растет со временем после загрузки оксида, причем прирост тока максимален в первые 0–5 с, а затем замедляется. В условиях приведенного примера нарастание тока практически прекратилось после 180–300 с, что указывает на полное растворение навески.

Стоит отметить, что при визуальном наблюдении растворение Al₂O₃ в расплаве KF–AlF₃–Al₂O₃ при температуре 785°C протекает значительно быстрее: после введения навеска Al₂O₃ находится на поверхности расплава 1–5 с, после чего растворяется в объеме расплава в течение 5–10 с.

Однако распределение растворенного Al₂O₃ по объему электролита и диффузия электроактивных ионов к поверхности электрода занимает более продолжительное время, что и было получено в ходе регистрации вольтамперограмм. Исходя из полученных данных, были оценены скорости растворения Al₂O₃ в расплаве KF–AlF₃ с разным исходным содержанием Al₂O₃ при температуре 785°C. Для этого изменение мо-

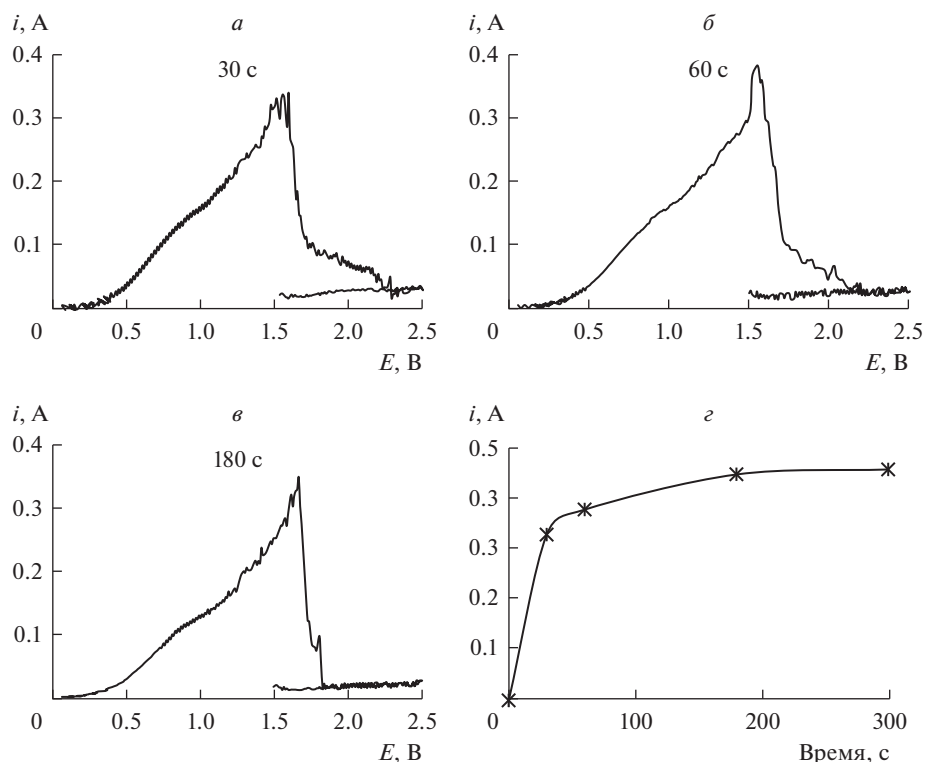


Рис. 7. Вольтамперограммы, полученные в расплаве $KF-AlF_3$ при изменении содержания Al_2O_3 в расплаве с 2.36 до 3.15 мас. % после 30 (а), 60 (б) и 180 с (в). Изменение пикового значения отклика тока на вольтамперограммах, полученных на СУ-аноде в расплаве $KF-AlF_3$ при изменении содержания Al_2O_3 в расплаве с 2.36 до 3.15 мас. % во времени (г).

лей Al_2O_3 в расплаве (по данным анализатора LECO) делили на время растворения навесок.

В целом можно отметить, что по аналогичным схемам может быть систематически изучен процесс растворения Al_2O_3 в исследуемых легкоплавких расплавах в зависимости от изменения прочих условий эксперимента.

Таблица 1. Скорости растворения глинозема Al_2O_3 в расплаве $[KF]/[AlF_3] = 1.5$ моль/моль при температуре $785^\circ C$

Изменение Al_2O_3 в расплаве		Скорость растворения, моль/с	
мас. %	мол. %	за первые 30 с	интегральная
2.36–3.15	1.61–2.16	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$5.45 \cdot 10^{-5}$
3.15–4.40	2.16–3.02	$5.9 \cdot 10^{-4}$	
4.40–6.25	3.02–4.32	$3.1 \cdot 10^{-4}$	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической вольтамперометрии и карботермического восстановления проб на анализаторе LECO изучен процесс растворения глинозема в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с мольным отношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$ моль/моль при температуре 785°C .

Показано, что значение тока пика на полученных вольтамперограммах линейно зависит от содержания Al_2O_3 в исследуемом расплаве, при этом была оценена скорость растворения глинозема, которая составила от $2.4 \cdot 10^{-3}$ до $5.45 \cdot 10^{-5}$ моль/с.

Согласно зависимости тока пика на полученных вольтамперограммах в зависимости от концентрации растворенного Al_2O_3 в расплаве построена градуировочная зависимость. Однако данная зависимость может применяться для конкретного состава расплава, температуры процесса и скорости развертки потенциала.

На основании анализа полученных результатов показана принципиальная возможность оперативного неразрушающего контроля содержания Al_2O_3 при электролизе расплавов на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, включающая фиксацию пикового значения отклика тока на вольтамперной зависимости и определение по эмпирической зависимости текущего содержания глинозема в расплаве.

Авторы выражают благодарность О.Б. Павленко за проведение анализов образцов на LECO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. *Металлургия алюминия*. Новосибирск: Наука, 1999.
2. Bracamonte L., Nilsen K., Rosenkilde Ch., Sandes E. Alumina concentration measurements in cryolite melts // *TMS: Light Metals*. 2020. P. 600–607.
3. Skybakmoen E., Solheim A., Sterten A. // *Met. & Mat. Trans. B*. 1997. **27**. P. 81–86.
4. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krumdick G.K., Pomykala Jr. J.A. New opportunities for aluminium electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system // *TMS: Light Metals*. 2004. P. 321–326.
5. Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В., Поляков П.В., Зайков Ю.П. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*. 2017. № 3. С. 205–213.
6. Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Padamata S.K., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Electrolysis of low-temperature suspensions: an update // *TMS: Light Metals*. 2020. P. 626–636.
7. Васюнина Н.В., Васюнина И.П., Михалев Ю.Г., Виноградов А.М. Растворимость и скорость растворения глинозема в кислых криолитоглиноземных расплавах // *Изв. ВУЗов. Цвет. Мет.* 2009. **4**. С. 24–28.
8. Frolov A.V., Gusev A.O., Zaikov Yu.P., Khramov A.P., Shurov N.I., Tkacheva O.Yu., Apisarov A.P., Kovrov V.A. Modified alumina-cryolite bath with high electrical conductivity and dissolution rate of alumina // *TMS: Light Metals*. 2007. P. 571–576.
9. Frazer E.J., Thonstad J. // *Met. & Mat. Trans. B*. 2010. **41**. P. 543–548.
10. Richards N.E., Rolseth S., Thonstad J., Haverkamp R.G. Electrochemical analysis of alumina dissolved in cryolite melts // *TMS: Light metals*. 1995. P. 391–404.
11. Haverkamp R.G., Rolseth S., Thonstad J., Gudbrandsen H. Voltammetry and electrode reactions in AlF_3 -rich electrolyte // *TMS: Light Metals*. 2001. P. 481–486.
12. Nikolaev A.Yu., Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. // *J. El. Chem. Soc.* 2020 (в печати).
13. Jain R.K., Gaur H.C., Frazer E.J., Welch B.J. // *J. El. Analyt. Chem.* 1977. **78**. P. 1–30.
14. Некрасов В.Н., Лимановская О.В., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П., Храмов А.П. Хронопотенциометрия на углеродном аноде в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*. 2011. № 2. С. 18–29.
15. Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Электропроводность расплавленной системы $[(\text{KF}-\text{AlF}_3)-\text{NaF}]-\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Расплавы*. 2009. № 2. С. 23–28.
16. Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Zakiryanova I.D., Apisarov A.A., Dedyukhin A.E., Zaikov Yu.P. // *J. Mol. Liq.* 2017. **231**. P. 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.021>
17. Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Padamata S.K., Yushkova O.V. // *Cer. Inter.* 2020. **46B**. № 8. P. 11539–11548. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.180>

18. Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Shurov N.I. Effect of the cationic composition of cryolite-alumina melts on the anodic overvoltage // *Rus. J. El. Chem.* 2007. 43. P. 909–919.
19. Суздальцев А.В., Некрасов В.Н., Зайков Ю.П., Храмов А.П., Лимановская О.В. Анодная поляризация на стеклоуглероде в низкоплавких калиевых криолит-глиноземных расплавах // *Расплавы*. 2009. № 4. С. 41–51.
20. Kan H.-M., Zhang N., Wang X. // *J. Cent. South Univ.* 2012. 19. P. 897–902.
21. Исаева Л.А., Браславский А.Б., Поляков П.В. // *Изв. ВУЗов. Цвет. Мет.* 2009. 6. С. 35–41.
22. Welch B.J., Kuschel G.I. // *JOM*. 2007. 5. P. 50–54.
23. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур $\text{Al}-\text{Sc}$ в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // *Расплавы*. 2020. № 2. С. 155–165.
24. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°C // *Электрохимия*. 2012. 48. № 12. С. 1251–1263.

THE STUDY OF Al_2O_3 DISSOLUTION IN $\text{KF}-\text{AlF}_3$ MELT

P. S. Pershin¹, A. V. Suzdaltsev¹, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹*Institute of high-temperature electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Based on the $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ system melts are perspective media for the electrolytic production of aluminum in energy-efficient new-generation electrolyzers. In the present paper the dissolution process of Al_2O_3 in $\text{KF}-\text{AlF}_3$ melt with cryolite ratio $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.5$ mol/mol at the temperature of 785°C was studied using cyclic voltammetry and calorimetric recovery of melt samples on the LECO analyzer. For the measurements the construction of the electrochemical cell including glassy-carbon working electrode, gaseous CO/CO_2 reference electrode and graphite counter electrode was used. During the measurements the peak value of the current response on voltammograms was established depending on the potential sweep rate, the time of dissolution of alumina sample and the content of alumina in the melt. It is shown that the current peak value depends linearly on the content of Al_2O_3 in the studied melt, while the dissolution rate of the alumina was from $2.4 \cdot 10^{-3}$ до $5.45 \cdot 10^{-5}$ mol/s depending on its concentration in the melt. Based on the analysis of the obtained results, the principal possibility of operational non-destructive control of the alumina (Al_2O_3) content during the electrolysis of the $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ -based melts system, including the fixing of the current peak value on the voltage and determining the current (in real time regime) content of alumina in the melt from the empirical dependence is shown.

Keywords: aluminum electrolysis, alumina, $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, dissolution, dissolution rate, voltammetry

REFERENCES

1. Borisoglebskii Yu.V., Galevskii G.V., Kulagin N.M., Mintsis M.Ya. *Metallurgiya alyuminiya* [Metallurgy of aluminum]. Novosibirsk: Nauka, 1999. [In Russian].
2. Bracamonte L., Nilsen K., Rosenkilde Ch., Sandes E. Alumina concentration measurements in cryolite melts // *TMS: Light Metals*. 2020. P. 600–607.
3. Skybakmoen E., Solheim A., Sterten A. // *Met. & Mat. Trans. B*. 1997. 27. P. 81–86.
4. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krumdick G.K., Pomykala Jr. J.A. New opportunities for aluminium electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system // *TMS: Light Metals*. 2004. P. 321–326.
5. Nikolaev A.Yu., Yasinskii A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. *Elektroliz alyuminiya v rasplavakh i suspenziyakh $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$* [Electrolysis of aluminum in melts and suspensions $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$] // *Rasplavy*. 2017. № 3. P. 205–213. [In Russian].
6. Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Padamata S.K., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Electrolysis of low-temperature suspensions: an update. *TMS: Light Metals*. 2020. P. 626–636.
7. Vasyunina N.V., Vasyunina I.P., Mikhalev Yu.G., Vinogradov A.M. *Rastvorimost' i skorost' rastvoreniya glinozema v kislykh kriolitoglynozemykh rasplavakh* [Solubility and dissolution rate of alumina in acidic cryolite-alumina melts] // *Izv. VUZov. Tsvet. Met.* 2009. 4. P. 24–28. [In Russian].

8. Frolov A.V., Gusev A.O., Zaikov Yu.P., Khramov A.P., Shurov N.I., Tkacheva O.Yu., Apisarov A.P., Kovrov V.A. Modified alumina-cryolite bath with high electrical conductivity and dissolution rate of alumina // TMS: Light Metals. 2007. P. 571–576.
9. Frazer E.J., Thonstad J. // Met. & Mat. Trans. B. 2010. **41**. P. 543–548.
10. Richards N.E., Rolseth S., Thonstad J., Haverkamp R.G. Electrochemical analysis of alumina dissolved in cryolite melts // TMS: Light metals. 1995. P. 391–404.
11. Haverkamp R.G., Rolseth S., Thonstad J., Gudbrandsen H. Voltammetry and electrode reactions in AlF_3 -rich electrolyte // TMS: Light Metals. 2001. P. 481–486.
12. Nikolaev A.Yu., Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. // J. El. Chem. Soc. 2020. (in print).
13. Jain R.K., Gaur H.C., Frazer E.J., Welch B.J. // J. El. Analyt. Chem. 1977. **78**. P. 1–30.
14. Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P., Khramov A.P. Khronopotentsiometriya na uglerodnom anode v rasplavakh $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [Carbon anode chronopotentiometry in $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melts] // Rasplavy. 2011. № 2. P. 18–29. [In Russian].
15. Dedyukhin A.E., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Elektroprovodnost' rasplavlennoy sistemy $[(\text{KF}-\text{AlF}_3)-\text{NaF}]-\text{Al}_2\text{O}_3$ [The electrical conductivity of the molten system $[(\text{KF}-\text{AlF}_3)-\text{NaF}]-\text{Al}_2\text{O}_3$] // Rasplavy. 2009. № 2. P. 23–28. [In Russian].
16. Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Zakiryanova I.D., Apisarov A.A., Dedyukhin A.E., Zaikov Yu.P. // J. Mol. Liq. 2017. **231**. P. 149–153.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.021>
17. Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Padamata S.K., Yushkova O.V. // Cer. Inter. 2020. **46B**. № 8. P. 11539–11548.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.180>
18. Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Shurov N.I. // Rus. J. El. Chem. 2007. **43**. P. 909–919.
19. Suzdaltsev A.V., Nekrasov V.N., Zaikov Yu.P., Khramov A.P., Limanovskaya O.V. Anodnaya polarizatsiya na stekloglugerode v nizkoplavkikh kaliyevykh kriolit-glinozemnykh rasplavakh [Anodic polarization on glassy carbon in low-melting potassium cryolite-alumina melts] // Rasplavy. 2009. № 4. P. 41–51. [In Russian].
20. Kan H.-M., Zhang N., Wang X. // J. Cent. South Univ. 2012. **19**. P. 897–902.
21. Isaeva L.A., Braslavskii A.B., Polyakov P.V. // Izv. VUZov. Tsvet. Met. 2009. **6**. P. 35–41. [In Russian].
22. Welch B.J., Kuschel G.I. // JOM. 2007. **5**. P. 50–54.
23. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur $\text{Al}-\text{Sc}$ v oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh [A new method for the synthesis of $\text{Al}-\text{Sc}$ ligatures in oxide fluoride and fluoride] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
24. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Uglerodnyy elektrod dlya elektrokhimicheskikh issledovaniy v kriolit-glinozomnykh rasplavakh pri 700–960°C [Carbon electrode for electrochemical studies in cryolite-alumina melts at 700–960°C] // Elektrokimiya. 2012. **48**. № 12. P. 1251–1263. [In Russian].