

*На правах рукописи*

**Поляков Андрей Александрович**



**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА ПО  
ПОВЕРХНОСТИ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНИЯ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия чёрных,  
цветных и редких металлов*

**Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2022

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

**Научный руководитель:**

доктор технических наук

*Горланов Евгений Сергеевич*

**Официальные оппоненты:**

*Цымбулов Леонид Борисович*

доктор технических наук, профессор, общество с ограниченной ответственностью «Институт Гипроникель», департамент по исследованиям и разработкам, директор департамента;

*Фёдорова Елена Николаевна*

кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», кафедра прикладной механики, доцент;

**Ведущая организация** – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», город Екатеринбург.

Защита состоится 28 сентября 2022 г. в 10:00 мин. на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 28 июля 2022г

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета

БОДУЭН  
Анна Ярославовна

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

Способ электролитического получения алюминия Эру-Холла существует уже более 130 лет и остается единственным способом, реализованным в промышленном масштабе. Первые электролизеры работали при силе тока 4000 А, а расход электроэнергии составлял 42 кВт·ч на кг алюминия. Совершенствование конструкции электролизёров, внедрение автоматизированных систем контроля и мониторинга показателей процесса позволило значительно повысить технико-экономические показатели электролиза, при этом сам электролитический процесс остается практически тем же. В настоящее время эволюция производства первичного алюминия обусловлена повышением мощности электролизеров, однако потенциал развития этого направления не является безграничным. С учетом возросшего внимания мирового сообщества к экологическим проблемам, связанным с техногенными выбросами парниковых газов, продолжаются попытки разработки полноценной безуглеродной технологии с вертикальными малорасходуемыми анодами и смачиваемыми катодами. К преимуществам такой технологии можно отнести: повышенную экологическую безопасность - продуктом анодного процесса является кислород, применения вертикальных электродов - повышение удельной производительности электролизеров за счет увеличения площади рабочей поверхности электродов, и использование малорасходуемых анодов – ликвидация производства углеродных анодов, снижение трудозатрат, связанных с заменами анодов. Для успешной реализации технологии с вертикальными электродами и во избежание загрязнения алюминия металлическими примесями необходимо добиться приемлемой скорости коррозии анодного материала, которая, по оценкам, составляет менее 10 мм в год, а также обеспечить хорошую смачиваемость катодов алюминием. Разработка новых технических решений, направленных на создание технологии с малорасходуемыми электродами, как, например, совершенствование систем питания электролизеров глиноземом, снижение тепловых потерь и их утилизации, улучшение

смачиваемости катодов, обладают не меньшей актуальностью и для технологии Эру-Холлу.

#### **Степень разработанности темы исследования**

Большой вклад в развитие теории и практики электролитического производства первичного алюминия внесли известные российские учёные и специалисты А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова, М. Б. Раппопорт, Ю. В. Баймаков, М. М. Ветюков, А. А. Костюков, А. М. Цыплаков, Ю. В. Борисоглебский, П. В. Поляков, Н. А. Калужский, М. Я. Минцис, В.М. Сизяков, В. А. Крюковский, Г. А. Сиразутдинов, Ю. П. Зайков, а также зарубежные ученые Н. Kvande, Н. Grotheim, Н. Oye, М. Sorlie, В. Welch, J. Thonstad, А. Tabereaux, G. Tasy, Wang X и др.

Несмотря на большое количество исследований, посвященных теории и практики электролиза криолитоглиноземных расплавов, вопросы распределения плотности тока и потенциала по поверхности электродов, как одной из ключевых электрохимических характеристик процесса остаются до конца не проработанными. В этой связи актуальным представляется разработка и научное обоснование технических решений, обеспечивающих равномерное распределение плотности тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов для стабилизации электролитического процесса получения алюминия.

#### **Цель**

Разработка технических решений, обеспечивающих повышение стабильности электролиза криолитоглиноземных расплавов с применением вертикальных электродов.

#### **Идея работы**

Для повышения стабильности электролиза криолитоглиноземных расплавов необходимо использование вертикальных электродов эллиптической формы, обеспечивающих возможность равномерного распределения тока и потенциала по поверхности электродов.

#### **Задачи исследования**

- Анализ литературных источников отечественных и зарубежных авторов, патентный поиск существующих технических решений, направленных на создание технологии с

малорасходуемыми электродами, решение основных проблем, связанных с эксплуатацией вертикальных электродов.

- Разработка аналитических моделей распределения тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов.

- Обоснование выбора методики и оборудования для постановки лабораторных экспериментов.

- Проведение экспериментальных исследований и обработка результатов экспериментов и получение зависимостей и данных на их основе. Теоретическое обоснование полученных экспериментальных данных и формирование рекомендаций для организации электролитического производства алюминия с вертикальными электродами.

- Оценка экономической эффективности внедрения вертикальных электродов в промышленный процесс с учетом предлагаемых технических решений

#### **Объект**

Технология электролитического получения алюминия с вертикальными электродами.

#### **Предмет**

Распределение тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов.

#### **Научная новизна**

1. Разработана аналитическая модель третичного распределения тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов.

2. Определена функциональная зависимость распределения тока и потенциала от геометрии электродов и кинетических параметров анодного и катодного процессов.

3. Установленный краевой эффект геометрии электродов повышает неравномерность распределение тока на 50 % относительно центральных областей электрода.

4. Экспериментально установлено влияние исходной геометрии электродов и неравномерного распределения тока на стабильность электролитического процесса, повышенную коррозию материала анода, солевую пассивацию катода.

5. Предложены механизмы ускоренной коррозии анода и пассивации катода.

6. Установлено, что использование электродов с эллиптической геометрией минимизирует влияние неравномерного распределения тока и обеспечивает стабильный электролитический процесс.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Разработана аналитическая модель третичного распределения тока, обеспечивающая возможность расчета распределения тока применительно к системам электролитического получения алюминия.

2. Предложен способ организации электролиза с применением вертикальных электродов с эллиптической формой, обеспечивающей наиболее равномерное распределение тока по поверхности электродов.

3. Научные и практические результаты используются сотрудниками ООО «ЭКСПЕРТ-АЛ» при разработке мероприятий по увеличению срока службы обожженных анодов действующих алюминиевых электролизеров Казахстанского алюминиевого завода, а также могут быть использованы в учебном процессе с их включением в лекционные курсы и лабораторные практикумы по дисциплинам «Металлургия легких металлов», при подготовке специалистов по направлению «Металлургия».

#### **Методология и методы исследований**

В работе использованы теоретические и экспериментальные методы исследования, включая термодинамический и кинетический анализ систем и протекающих в них процессов. Исследование объекта исследования и его подсистем выполнялось с применением известных отраслевых методик и лабораторных практик, а также высокотехнологичных методов лазерного микроанализа частиц, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, оптической микроскопии. При выполнении экспериментальных исследований применялось физическое моделирование технологических процессов и систем.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Аналитические модели распределения тока и потенциала для систем электролитического производства алюминия позволяют установить функциональную зависимость распределения тока по поверхности вертикальных электродов от геометрии электродов и кинетических параметров анодного и катодного процессов.

2. Использование вертикальных электродов эллиптической формы позволяет стабилизировать электролитический процесс, уменьшить коррозию малорасходуемых анодов, снизить риск солевой пассивации катодов, что позволит повысить технико-экономические показатели электролитического производства алюминия с малорасходуемыми электродами.

**Степень достоверности результатов исследования** обусловлена их соответствием известным тенденциям развития производства алюминия, ранее полученным результатам и разработкам, а также доказывается с позиций современной теории металлургических процессов и высокотемпературной электрохимии, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: X Международный конгресс «Цветные Металлы и Минералы» в 2019 году в г. Красноярске ; Международный конкурс докладов молодых ученых Young Person's World Lecture Competition, проводимого британским институтом Institute of Materials, Minerals and Mining; XVIII Международный форум-конкурс для студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования».

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе объекта и предмета исследования, разработке методических и методологических подходов для проведения теоретических и экспериментальных исследований, организации и проведении экспериментальных работ, обработку и обобщение полученных результатов, а также их апробацию и подготовку материалов к публикации.

### **Публикации**

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 7 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях

из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 5 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получена заявка на патент.

#### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 116 наименований, двух приложений. Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 14 таблиц.

#### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, д.т.н. Горланову Евгению Сергеевичу, заведующему кафедрой металлургии Бричкину Вячеславу Николаевичу и искреннюю признательность сотрудникам кафедры металлургии и Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор состояния электролитического производства алюминия и его перспективные направления развития. Обсуждаются проблемы повышения энергоэффективности и стабильности электролиза с применением малорасходуемых и углеродных анодов. В конце главы сформулированы цель и основные задачи научного исследования.

**Во второй главе** приведено научное обоснование распределения тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов при электролитическом получении алюминия, характеристика и особенности распределения плотности тока и электродного потенциала применительно к

электролизу криолитоглиноземных расплавов. Описана разработка аналитической модели распределения тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов. В конце главы сформулированы задачи экспериментальных исследований.

**В третьей главе** приведены экспериментальные исследования влияния распределения тока и на стабильность электролиза криолитоглиноземных расплавов с вертикальными электродами, разработка методики экспериментов и организации лабораторной электролитической ячейки. Представлены результаты экспериментов и их обсуждение

**В четвёртой главе** выполнена экономическая оценка внедрения вертикальных малорасходуемых электродов эллиптической формы в производственный процесс, рассчитан экономический эффект от предполагаемого внедрения результатов исследования.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

**1. Аналитические модели распределения тока и потенциала для систем электролитического производства алюминия позволяют установить функциональную зависимость распределения тока по поверхности вертикальных электродов от геометрии электродов и кинетических параметров анодного и катодного процессов.**

При рассмотрении любой электрохимической системы, в общем случае, локальная плотность тока меняется вдоль поверхности электрода. Подобным образом разница потенциалов у поверхности раздела фаз электрод-раствор может зависеть от конкретного положения на поверхности электрода. Например, плотность тока на вершинах ребристой поверхности электрода превышает таковую во впадинах. Подобным образом на краях электрода, который не полностью заполняет поперечное сечение электрохимической ячейки, локальная плотность тока будет выше в сравнении с центральной частью поверхности электрода. Неравномерное распределение тока по поверхности происходит по причине увеличенной площади поперечного сечения электролита, подходящего к «краевым» локациям. Таким образом, локальное

сопротивление для протекания тока от анода к катоду на краях поверхности будет ниже.

Распределение потенциала и, в еще большей степени, распределение тока имеют большое значение для технических применений электрохимии. При электролитическом получении алюминия углеродные аноды расходуются с большей скоростью по ребрам периметра, что меняет реальную интегральную плотность тока и межэлектродное расстояние, увеличивает расход электрода. Аналогично, на малорасходуемых анодах наблюдаемая коррозия происходит быстрее в местах локализации плотности тока. Подобная неравномерность распределения тока также относится к перфорированным и решетчатым электродам, чья поверхностная структура характеризуется наличием выступов, швов, углов, ребер и т.д.

Расчет распределения тока и потенциала для конкретной реальной электрохимической системы является сложной физико-математической задачей. Методы решений уравнений распределения тока и потенциала для электрохимических систем принято делить на 3 категории: аналитические, аналоговые и численные методы. Использование моделей с простой геометрией позволяет получать аналитические решения. Одним из аналитических методов является метод конформных отображений. В качестве одной из возможных простых геометрий системы используется бесконечная полоса с заданной шириной  $2L$  ( $-L < x < L$ ). Такая геометрия может быть использована в качестве приближения для гладкой поверхности вертикального электрода алюминиевого электролизера.

При рассмотрении конкретной системы влиянием того или иного фактора допустимо пренебречь. В зависимости от кинетики процесса, характеризующейся наличием затруднений, вызванных электродными реакциями или/и градиентами концентрации, выделяют 3 основных типа РТ.

Самым простым типом распределения является первичное распределение, когда нет влияния перенапряжения. В растворе отсутствуют градиенты концентрации, и кинетика реакции не влияет на процесс, поэтому разность потенциалов на электроде постоянна, а

сторона двойного слоя со стороны раствора также является эквипотенциальной поверхностью. Этот тип распределения характеризуется наиболее неравномерным распределением тока. При вторичном распределении тока следует учитывать активационное перенапряжение. Третичное распределение тока устанавливается, когда в системе существуют градиенты концентрации. В этом случае следует учитывать перенапряжение концентрации и перенапряжение активации. В целом перенапряжение оказывает выравнивающее действие на распределение тока. Его можно рассматривать как дополнительное сопротивление, последовательное с поверхностью электрода.

Так как системы электролитического получения алюминия, как и большинство электрохимических систем, соответствуют третичному распределению тока, следует учитывать поляризуемость электродов, которая включает в себя активационное и диффузионное перенапряжения, согласно (1) и (2):

$$\beta_p = \frac{R \cdot T}{pnF \cdot i_a}, \quad (1)$$

$$\beta_{dif} = \frac{R \cdot T}{\alpha nF \cdot i_d}, \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К),

$T$  – температура, К,

$p$  – порядок электрохимической реакции,

$n$  – число электронов, участвующих в реакции,

$F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль,

$i_a$  – геометрическая плотность тока, А/см<sup>2</sup>,

$i_d$  – предельная плотность тока, А/см<sup>2</sup>.

Таким образом, для расчета распределения тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов с учетом типа распределения тока приняты к использованию следующие зависимости соответственно (3) и (4):

$$i_s^3 = \frac{k}{\pi - \frac{f(x) \cdot \rho_{эл-г} \cdot l_x}{\beta_3}}, \quad (3)$$

$$E_a = E_a^{rev} + \eta_p^a + \eta_{dif}^a \quad (4)$$

где  $\rho_{эл-т}$  – сопротивление электролита, Ом·см,

$l_x$  – межэлектродное расстояние, см,

$\beta_3$  – поляризуемость третичного распределения тока, Ом·см<sup>2</sup>,

$f(x) = (1+x/L) \cdot \ln(1+x/L) + (1-x/L) \cdot \ln(1-x/L) - 2$ ,

$E_a$  – электродный потенциал, В,

$E_a^{rev}$  – равновесный потенциал, В,

$\eta_p^a$  – активационное перенапряжение, В,

$\eta_{dif}^a$  – диффузионное перенапряжения, В,

Константа  $k$  вычисляется по значениям  $i_s^3$ ,  $f(x)$  и  $\beta_3$  в центральной точке электрода ( $x = 0$ );

При расчете использовались следующие параметры криолитоглиноземного расплава: расплав представляет собой многокомпонентную систему NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с криолитовым отношением (мольное отношение фторида натрия к фториду алюминия) 2,3 при 960°C. Концентрация глинозема принималась равной  $5,8 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> (5 % масс), коэффициент диффузии  $D$  составлял  $2,7 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.  $\beta_3$  рассчитывали, используя  $\alpha$ ,  $p$  и  $n$ , которые соответствуют диффузионной и активационной стадиям электродных процессов. Межэлектродное расстояние  $l_x$  задавалось 3,5 см, сопротивление электролита  $\rho_{эл-т} = 0,5$  Ом·см.

Результаты расчетов распределения тока и потенциала по поверхности малорасходуемого анода представлены на рисунке 1:

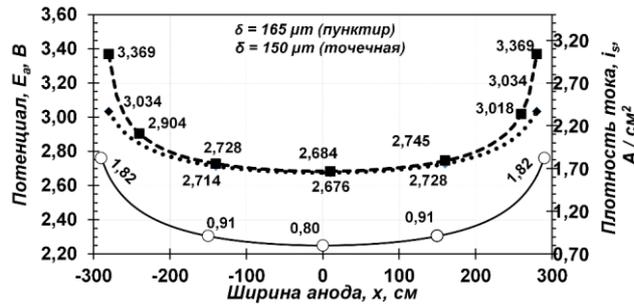
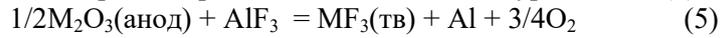


Рисунок 1 - Третичное распределение тока (сплошные линии) и потенциала при толщине диффузионного слоя  $\delta = 150 \mu\text{m}$  (точечная линия),  $\delta = 165 \mu\text{m}$  (пунктирная линия): на малорасходуемом аноде с гладкой поверхностью

Повышенная плотность тока на краях малорасходуемого анода предполагает ускоренное потребление кислородсодержащих ионов в этих локальных областях. Если электролит обедняется по глинозему, оксидный слой «инертного» анода может начать разлагаться с образованием кислородсодержащих ионов, согласно уравнению (5):



Таким образом, неравномерное распределение тока из-за «краевого эффекта» может инициировать нестабильность процесса для малорасходуемых электродов. Причем эта неравномерность усугубляется изменением состава электролита и условий перемешивания. Об этом можно судить по изменению толщины диффузионного слоя. Согласно рисунку 1, из-за небольшого изменения от 150 до 165 мкм потенциал анода на краях увеличивается примерно на 300 мВ.

Синусоидальным профилем электрода моделировали отдельный участок общей поверхности анода. Эта модель представляет особый интерес, поскольку позволяет оценить влияние дефектов структуры поверхности на распределение тока и потенциала. Для расчета распределения тока по шероховатой поверхности  $i_{ss}$  используется уравнение (6):

$$i_{ss} = i_A \left[ 1 + \frac{\left(\frac{2\pi}{L_{sin}}\right) (\rho_{эл-т} - \rho_{эл-д})}{\rho_{эл-т} + \rho_{эл-д} + \left(\frac{2\pi}{L_{sin}}\right) \beta} \cdot A \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{L_{sin}}\right) \right], \quad (6)$$

- где  $i_A$  – средняя анодная плотность тока, А/см<sup>2</sup>;
- $\rho_{эл-т}$  – сопротивление электролита, Ом·см;
- $\rho_{эл-д}$  – сопротивление электрода, Ом·см;
- $L_{sin}$  – расстояние между двумя соседними гребнями, см;
- $\beta$  – поляризуемость, Ом·см<sup>2</sup>,
- $A$  – высота гребня, см.

На рисунке 2 показано распределение тока и потенциала по шероховатой поверхности малорасходуемого анода.



Рисунок 2 - Распределение тока (сплошная линия) и потенциала (пунктирная линия) по поверхности малорасходуемого анода при  $\delta = 251 \mu\text{м}$

Рассчитанные значения локального анодного потенциала (вблизи гребней) соответствуют стандартному потенциалу выделения фтора (7):

$$2\text{F}^- - 2\text{e} = \text{F}_2(\text{г}) \quad (7)$$

Как было показано, аноды прямоугольной формы и неоднородность структуры их поверхности сильно нарушают равномерное распределение тока и потенциала по поверхности анода. Более того, химическая и физическая неоднородность поверхности будет постепенно увеличиваться в ходе электролиза из-за изменений в структуре и составе анодного оксидного слоя. Необходимо принять меры для уменьшения неоднородности поверхности перед электролизом, так как это влечет к дестабилизации электролиза, повышенной скорости коррозии электродных материалов с последующим загрязнением катодного алюминия металлическими примесями.

Особенности распределения тока и потенциала по анодам с гладкой поверхностью, описанные выше, справедливы и для перфорированных и решетчатых поверхностей анодов. Локальная плотность тока по краям и углам рассматриваемой поверхности будет выше, чем в центральных частях поверхности электрода, и потому эти области в основном будут подвергаться более быстрой электрохимической коррозии и/или пассивации.

**2. Использование вертикальных электродов эллиптической формы позволяет стабилизировать электролитический процесс, уменьшить коррозию малорасходуемых анодов, снизить риск солевой пассивации катодов, что позволит повысить технико-экономические показатели электролитического производства алюминия с малорасходуемыми электродами.**

Экспериментальное исследование распределения тока обладает определенной спецификой организации электролитического процесса – необходимо учитывать влияние граничных условий на распределение тока. Задание граничных условий для электрохимической ячейки с криолитоглиноземным расплавом является непростой задачей, требующей использования реактора с непроводящими стенками и стойкого к агрессивному воздействию расплава.

Предварительным этапом экспериментальных исследований стало проведение электролиза с использованием электрохимической ячейки, работающей в условиях водных растворов. Изначальная геометрия электродов была прямоугольной, производился периодический барботаж раствора. По результатам экспериментальных исследований, проведенных с использованием водной модели можно сделать вывод, что использование эллиптической формы в качестве исходной геометрии электродов обеспечивает более равномерное распределение тока. Полученные результаты согласуются с аналитическими моделями.

Для хорошей воспроизводимости экспериментальных данных расположение электродов относительно графитового тигля задавалось одним и тем же. Так образом, граничные условия сохранялись одинаковыми для каждого отдельного эксперимента.

В каждом эксперименте в качестве катода использовался электрод из того же материала, что и анод. Стоит отметить, что металлический катод является компромиссным вариантом и не может рассматриваться в качестве актуального и перспективного варианта для производства первичного алюминия. Однако, для целей настоящего исследования, посвященного распределению тока по поверхности вертикальных электродов, металлический катод

обладает лучшей смачиваемостью алюминием по сравнению с тем же углеродом.

Параметры экспериментов задавались в соответствии с промышленными значениями температуры, плотности тока, состава электролита и т.д.

В качестве вертикальных электродов использовались металлические пластины прямоугольной и эллиптической формы. Материалами для электродов служили: сталь 10Х18Н10Т, медь марки М1 и сплав Cu-Ni-Fe. Подвод тока к электродам осуществлялся с помощью штырей из нержавеющей стали. Электроды крепились к токоподводам резьбовым соединением.

На рисунке 3 представлена схема электролитической ячейки с вертикальными эллиптическими электродами:

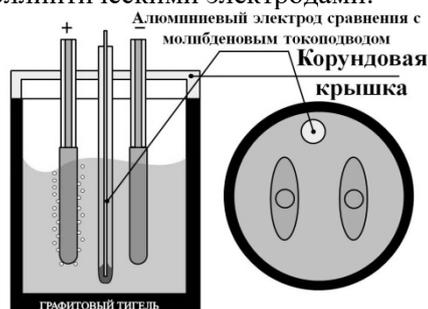


Рисунок 3 – схема ячейки с эллиптическими электродами

На рисунке 4 представлена экспериментальная зависимость напряжения ячейки и анодного потенциала от времени электролиза для электродов прямоугольной формы. Согласно кривой напряжения, процесс характеризуется высокой нестабильностью процесса. Для того, чтобы оценить, является ли причиной дестабилизации электродный процесс и какой именно, в расплав погружался алюминиевый электрод сравнения. Очевидно, что динамика кривой анодного потенциала повторяет скачки напряжения ячейки, что свидетельствует о процессах пассивации на аноде. Вероятнее всего пассивация происходит по причине локальной концентрации тока на углах и ребрах поверхности электрода, при этом создаются условия для протекания реакции (7) или реакций образования фторидов металлов (5)

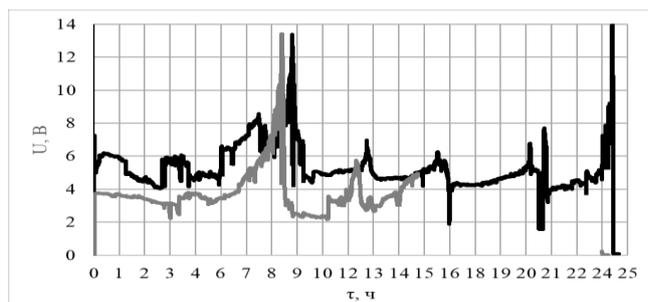


Рисунок 4 – зависимость напряжения ячейки (черная линия) и анодного потенциала (серая линия) от времени электролиза для прямоугольных электродов

На рисунке 5 представлена аналогичная зависимость, но только для электродов эллиптической формы. Наблюдается стабильный электролитический процесс, отсутствуют осцилляции напряжения ячейки.

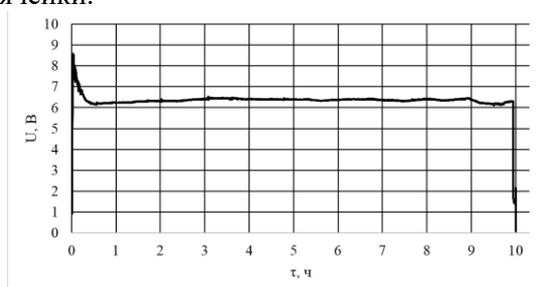


Рисунок 5 - зависимость напряжения ячейки от времени электролиза для эллиптических электродов

В таблице 1 приведена сравнительная характеристика результатов серии экспериментов со стальными электродами прямоугольной и эллиптической формы. Согласно результатам проведенной серии экспериментов со стальными электродами, использование эллиптических электродов значительно повышает стабильность электролитического процесса, снижает скорость коррозии малорасходуемых анодов и снижает риск солевой пассивации катодов.

Таблица 1 – результаты серии экспериментов со стальными электродами прямоугольной и эллиптической формы

Геометрия электрода	Скачки напряжения относительно стационарного значения $\Delta U$ , В	Относительная убыль массы анода, $\Delta m$ , %	Наличие катодного осадка (солевая пассивация)
Прямоуг.	5	25,1	+
Прямоуг.	3,5	18,3	+
Прямоуг.	20	22,3	+
Прямоуг.	8	12,3	+
Прямоуг.	8	16,9	+
Эллипс	<1	8,0	+
Эллипс	<0,5	5,2	-
Эллипс	<0,5	3	-
Эллипс	1	3,9	-
Эллипс	<1	5	-
Средние значения по прямоугольным электродам	8,9	18,94	+
Средние значения по эллиптическим электродам	0,8	6,42	-

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалифицированной работой, в которой предлагается решение важной и актуальной научно-технической задачи – повышение стабильности электролиза криолитоглиноземных расплавов с вертикальными электродами.

1. В результате теоретических и экспериментальных исследований разработаны технические решения, обеспечивающие повышение стабильности электролиза криолитоглиноземных расплавов за счет равномерного распределения плотности тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов.

2. Разработана аналитическая модель третичного распределения тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов, позволяющая установить функциональную зависимость распределения тока от геометрии вертикальных электродов и кинетических параметров анодного и катодного процессов.

3. Экспериментально установлено влияние исходной геометрии электродов и неравномерного распределения тока на стабильность электролитического процесса. Дестабилизация электролиза обусловлена повышенной коррозией материала малорасходуемого анода, а также солевой пассивацией катода. Предложены механизмы ускоренной коррозии анода и пассивации катода.

4. Использование электродов с эллиптической геометрией минимизирует влияние неравномерного распределения тока и обеспечивает стабильное напряжение системы, снижает скорость коррозии малорасходуемых анодов, снижает риск солевой пассивации катодов.

5. В зависимости от граничных условий и междуполусного расстояния в электролизере внедрение вертикальных электродов эллиптической формы позволяет увеличить производительность не менее чем в 6 раз по сравнению с традиционной технологией Эру-Холла, в основе которой лежит использование горизонтальных электродов.

6. В качестве дальнейшего развития темы распределения тока и потенциала перспективным представляется изучение распределения тока в легкоплавких электролитах систем  $\text{KF-AlF}_3\text{-NaF-Al}_2\text{O}_3$ , как одной из альтернатив при применении малорасходуемых электродов. Большой интерес представляет комбинированные исследования распределения тока с получением поляризационных зависимостей для электродов с разной геометрией.

#### **СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*Публикации в изданиях из перечня ВАК:*

1. Горланов, Е.С. К вопросу о применении твердых электродов для электролиза криолитоглиноземных расплавов. Часть

3. Распределение электрического поля на электродах / Е.С. Горланов, **А.А. Поляков**. // «Вестник Иркутского государственного технического университета». – 2021. – № 25(2). – С. 27-32.

2. Горланов, Е.С. Электролитическое производство алюминия. Обзор. Часть 1. Традиционные направления развития / Е.С. Горланов, В.Н. Бричкин, **А.А. Поляков**. // Цветные металлы. – 2020. – №2. – С. 36-41.

*Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систем цитирования Scopus:*

3. Mikhalev, Y.G. Spikes generation on anode of aluminum reduction cell / Mikhalev Y.G., Polyakov P.V., Yasinskiy A.S., **Polyakov A.A.** // Tsvetnye Metally. – 2018. – №9. – P. 43-48.

4. Zavadyak, A. Transfer processes in the bath of high amperage reduction cell / A. Zavadyak, P. Polyakov, A. Yasinskiy, I. Puzanov, Y. Mikhalev, S. Shakhrai, N. Sharypov, O. Yushkova, **A. Polyakov** // Light Metals. – 2019. – P. 773-777.

5. Polyakov, P. Anode overvoltages on the industrial carbon blocks / P. Polyakov, A. Yasinskiy, **A. Polyakov**, A. Zavadyak, Y. Mikhalev, I. Puzanov // Light Metals. – 2019. – P. 811-816.

6. Gorlanov, E.S. Electrolytic production of aluminium. Review. Part 2. Development prospects / Gorlanov E.S., Kawalla R., **Polyakov A.A.** // Tsvetnye Metally – 2020. – V. 2020. - № 10. – P. 42-49.

7. **Polyakov, A.A.** Analytical Modeling of Current and Potential Distribution over Carbon and Low-Consumable Anodes during Aluminum Reduction Process / **A.A. Polyakov**, E.S. Gorlanov, E.A. Mushihin // J. Electrochem. Soc. – 2022. – № 169(5). – 053502.

*Патенты:*

8. Заявка на изобретение № 2022118534. Способ получения композитного углеродсодержащего материала: заявл. 07.07.2022 / **А.А. Поляков**, Е.С. Горланов, И.Н. Пягай, В.А. Рудко, Е.А. Мушихин; заявитель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет».