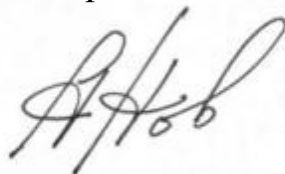


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

*На правах рукописи*

Поляков Андрей Александрович



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

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук  
Горланов Е.С.

Санкт-Петербург – 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ И ЕГО ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ.....</b>	<b>11</b>
1.1 Развитие классической технологии электролиза.....	11
1.2 Перспективные направления развития электролитического получения алюминия .....	22
1.2.1 Инертные или смачиваемые катоды .....	22
1.2.2 Инертные аноды.....	23
1.2.3 Проблемы инертных электродов .....	26
1.2.4 Новые направления энергосберегающих технологий.....	29
1.2.4.1 Энергосбережение и утилизация «бросовой энергии» .....	29
1.2.4.2 Новое направление в технологии энергосберегающих электролизеров .	31
1.2.5 2D- и 3D- производительность алюминиевых электролизеров .....	33
1.3 Выводы по главе 1.....	35
<b>ГЛАВА 2 НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА ПО ПОВЕРХНОСТИ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНИЯ.....</b>	<b>38</b>
2.1 Краткое изложение теории распределения тока и потенциала .....	38
2.2 Теоретическое обоснование аналитической модели распределения тока и потенциала в условиях электролитического получения алюминия.....	42
2.2.1 Уравнения распределения тока и виды геометрических аппроксимаций ....	42
2.2.2 Модельные представления об анодном процессе.....	45
2.2.3 Модельные представления о катодном процессе .....	48
2.2.4 Последовательность аналитических расчетов .....	48

2.2.5	Результаты аналитического моделирования и их обсуждение .....	49
2.2.5.1	Электроды с гладкой поверхностью .....	50
2.2.5.2	Электроды с синусоидальным профилем .....	53
2.3	Выводы по главе 2.....	59
<b>ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА КГР С ВЕРТИКАЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ .....</b>		<b>61</b>
3.1	Разработка методологии экспериментальных исследований распределения тока и потенциала.....	61
3.2	Методика экспериментальных исследований.....	64
3.2.1	Методика исследований с использованием водной модели.....	64
3.2.2	Методика экспериментальных исследований распределения тока в условиях криолитоглиноземного расплава .....	66
3.2.3	Последовательность подготовки, запуска и ведение лабораторного электролиза с криолитоглиноземными расплавами .....	69
3.2.3.1	Предварительная подготовка .....	69
3.2.3.2	Сборка электрохимической ячейки и запуск электролиза.....	70
3.3	Экспериментальное исследование влияния распределения тока и потенциала на электролитический процесс.....	71
3.3.1	Экспериментальные исследования с водной моделью .....	71
3.3.2	Экспериментальные исследования с применением вертикальных электродов в криолитоглиноземных расплавах .....	79
3.3.2.1	Электролиз с электродами прямоугольной формы .....	80
3.3.2.2	Электролиз с электродами эллиптической формы.....	94
3.3.2.3	Обобщение результатов экспериментов с прямоугольными и эллиптическими электродами.....	99
3.4	Выводы по главе 3.....	103

<b>ГЛАВА 4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВНЕДРЕНИЯ ВЕРТИКАЛЬНЫХ МАЛОРАСХОДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ФОРМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ПРОЦЕСС .....</b>	<b>104</b>
4.1 Постановка задачи для расчетов.....	104
4.2 Расчет экономического эффекта при замене горизонтальных электродов на вертикальные .....	104
4.3 Расчет экономического эффекта от повышения чистоты получаемого алюминия за счет использования эллиптических электродов .....	110
4.4 Выводы по главе 4.....	112
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>114</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>118</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Заявка на патент .....</b>	<b>131</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о внедрении результатов исследования .....</b>	<b>132</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **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. Tacy, 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 аналитической математической модели распределения тока и потенциала на основании теории распределения тока и теории электролиза криолитоглиноземных расплавов
- 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, получение зависимостей и данных на их основе. Теоретическое обоснование полученных экспериментальных данных и формирование рекомендаций для организации электролитического процесса получения алюминия
- 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» (приложение Б) 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 доказываемая с позиций современной теории металлургических процессов и высокотемпературной электрохимии, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: XVIII Международный форум-конкурс для студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», 16-28 мая 2022 г. на базе Горного университета,

Международный форум-конкурс докладов Молодых Ученых, проводимого институтом ИОМЗ, Великобритания, 12 ноября 2020 г.

**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, обработке 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 1 заявка на патент (приложение А).

### **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» Горного университета за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

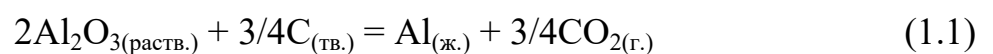
# ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ И ЕГО ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

## 1.1 Развитие классической технологии электролиза

Алюминий является третьим самым распространенным химическим элементом, уступая только кислороду и кремнию. Его содержание в земной коре составляет 7.3 мас. %. Благодаря высокому сродству алюминия к кислороду, в природе металл не обнаружен в элементарном виде.

Метод электролитического получения алюминия Эру-Холла существует уже более 130 лет и остается единственной технологией, реализованной в промышленном масштабе. В 1886 году 23 апреля француз Поль Эру и 9 июля американец Чарльз Холл независимо друг от друга подали заявки на регистрацию своих патентов по производству алюминия электролизом криолитоглиноземного расплава [77, 81]. Важно отметить, что Холл и Эру не были первооткрывателями электролитического способа получения алюминия с применением расплавов натриевого криолита. В 1883 году американский инженер Чарльз Брэдли подал заявку на регистрацию своего патента по электролитическому получению алюминия, однако из-за того, что патентное ведомство отклоняло его заявку, а также из-за длительных судебных тяжб с компанией Pittsburg Reduction Co., автор первого патента так и не получил должного признания [57, 91].

В отличие от непрерывного совершенствования конструкции электролизера и рабочих процедур на протяжении всего существования технологии Эру-Холла, сам электролитический процесс остается практически тем же, что и 130 лет назад. Суммарная реакция процесса может быть записана следующим образом (1.1):



Мировой спрос на алюминий постоянно растет, увеличивая темпы его производства. По данным Международного института алюминия в 2021 году было произведено более 65 млн. тонн первичного алюминия, что почти на 50 % больше, чем 10 лет назад. Растущий спрос на алюминий требует увеличения поставок сырья, а именно глинозема, нефтяного кокса и связующего пека для углеродных материалов. Большое внимание уделяется альтернативным технологиям производства глинозема [21, 22, 46] и получению высококачественного сырья для производства углеродных анодов и катодов. Последнее особенно актуально в связи с постепенным снижением качества получаемого нефтяного кокса [47, 49, 50, 98]. Вопросы утилизации вторичного алюминия остаются актуальными [13, 95].

Затраты на получение алюминия формируют не только прибыль на его последующее производство, но и определяют техническое и технологическое развитие отрасли. По данным аналитического агентства CRU Aluminium (UK), расходы на глинозем составляют ~28 % общих затрат и практически не имеют перспектив на их уменьшение. Капитальные затраты, расходы на углерод (~15 %) и заработная плата могут быть уменьшены за счет оптимизации технологических параметров и материального обеспечения, автоматизации процессов, а также увеличения мощности электролизеров. Но основным источником снижения себестоимости алюминия остается уменьшение удельного расхода электроэнергии, которые в среднем по промышленности составляют 32 % общих затрат на производство (CRU Aluminium). Эта общеизвестная статистика и перспектива уменьшения себестоимости алюминия до настоящего времени определяют направления развития всей отрасли.

Первые промышленные алюминиевые электролизеры Эру (Heroult) на заводе в Нейгаузене (Швейцария) и конструкции Холла (Hall) в Питтсбурге (США, Пенсильвания) требовали свыше 40 кВт·ч/кг полученного алюминия и имели выход по току в пределах от 75 до 78 % [61]. Вся дальнейшая история развития алюминиевой промышленности свидетельствует о непрерывном

снижении расхода электроэнергии на осуществление процесса электролиза. На рисунке 1.1 представлена динамика изменения расхода электроэнергии за период с 1900 по 2000 годы [36].

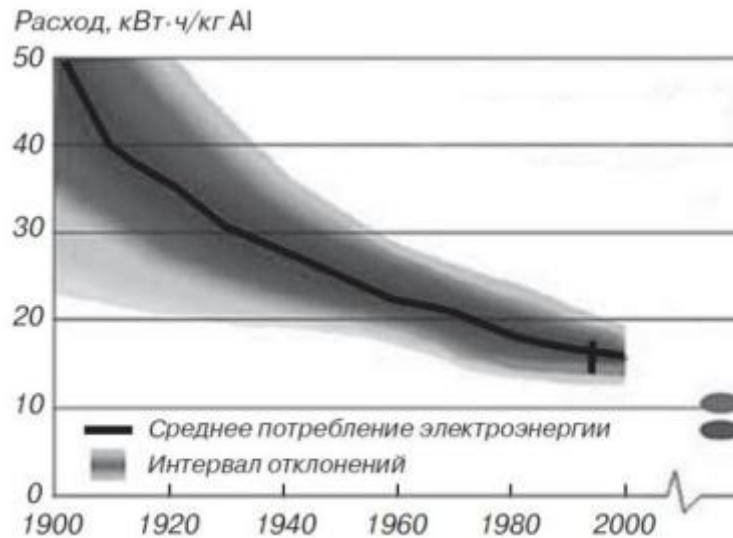


Рисунок 1.1 - Расход электроэнергии на производство алюминия в 1900–2000 гг. [61]

В течение XX века удельный расход электроэнергии снизился до 13–15 кВт·ч/кг Al, а выход по току на новых сериях постоянно повышался и остановился на уровне  $95 \pm 1$  %. К началу 2000-х гг. наиболее эффективным производством первичного алюминия в мире становится разработанная компанией «Пешине» (Pechiney) технология AP35 в Квебеке (Канада) [109]. При силе тока в серии 325 кА на этом заводе компании «Алкоа» (Alcoa) в 1997 г. был зарегистрирован выход по току 96 %, что обеспечило удельное энергопотребление 13 кВт·ч/кг Al и расход углерода 397 кг/т Al. Наиболее крупными и самыми производительными электролизерами становятся три демонстрационных электролизера «Пешине» AP50 [35, 109], фотографии которых представлены на рисунке 1.2. Эти электролизеры при силе тока 500 кА с напряжением 4,27 В и производительностью 3825 кг/сут имели выход по току 95 % и энергопотребление 13,4 кВт·ч/кг Al. Утверждается, что по сравнению с электролизерами AP30 применение электролизера AP50 снижает на 15 % объем

инвестиций, на 10 % эксплуатационные расходы, но при этом его производительность в пересчете на одного рабочего возрастает на 36 %.

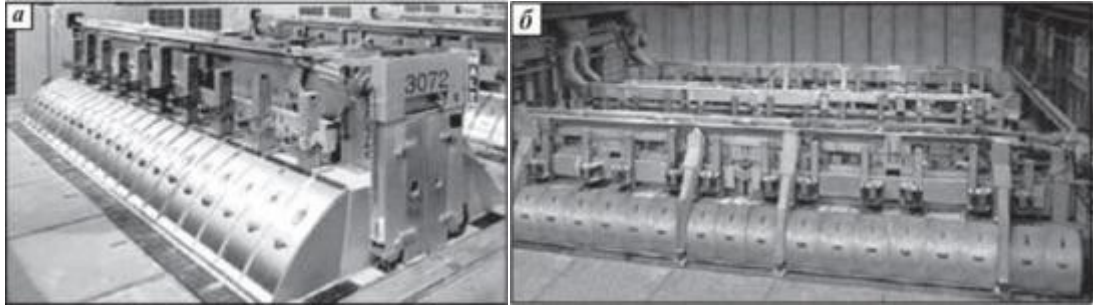


Рисунок 1.2 - Электролизеры проекта Reshiney A P30 (а) и AP50 (б) [109]

Именно поэтому увеличение единичной мощности электролизеров, как эффективное технологическое решение, получает дальнейшее развитие. В 2005 г. консультант Alcan International по математическому моделированию представляет проект электролизера на 740 кА [44]. Он утверждает, что какие-либо ограничения на размер электролизеров отсутствуют при условии соблюдения энергетического баланса. В течение 2013–2014 гг. ОК РУСАЛ начата реализация программы, направленной на повышение эффективности производства алюминия на заводах компании [20, 71, 87]. Специалисты инженерно-технологического центра ОК РУСАЛ спроектировали и в 2016 г. запустили 8 пилотных электролизеров RA-550, один из которых показан на рисунке 1.3, на Саяногорском алюминиевом заводе. Капитальные расходы проекта составили менее 3000 долл. США за тонну алюминия [70, 113]. Уникальный дизайн ошиновки с двусторонним токоподводом без компенсационной петли обеспечил высокую магнитогидродинамическую (МГД) стабильность электролиза при уровне металла ~10 см. Это позволило вести процесс при междуполюсном расстоянии (МПР) 3 см и иметь потребляемую мощность на уровне 12 кВт·ч/кг Al. В настоящее время прототипы электролизеров проходят испытания.

Высокая стоимость энергии в Китайской Народной Республике определяет примерно 40 % затрат по этой статье в структуре себестоимости алюминия, что сделало необходимым поиск путей снижения энергопотребления, с одной стороны, а с другой — разработку проектов электролизеров повышенной

мощности при участии научно-исследовательских институтов и ведущих алюминиевых компаний Китая. Интенсивная работа в этом направлении стартовала в 1987–1993 гг. с четырех электролизеров на 186 кА, установленных на алюминиевом заводе Guizhou [111].



Рисунок 1.3 - Электролизеры PA-550 [70]

К 1996 г. ведущими научными центрами КНР развита технология с применением электролизеров на 280 кА при показателях выхода по току 93,4 % и удельного расхода электроэнергии 13,13 кВт·ч/кг Al. На этой базе построены и введены в эксплуатацию ванны на 320 кА. В 2007– 2009 гг. развивается технология электролизеров 400 кА с рабочим напряжением 3,85 В и удельным расходом электроэнергии 12,326 кВт·ч/кг Al (рисунок 1.4). В августе 2008 г. первая серия электролизеров NEUI 400 кА производительностью 230 тыс. т/год была введена в эксплуатацию в Henan Zhongfu Industry Co. Ltd. [41]. В 2011 г. на алюминиевом заводе Liancheng [104] пущена первая линия SAMISY 500 кА, в 2012 г. — 12 пилотных электролизеров SAMISY 600 кА на Liancheng Smelter [102]. В 2014 г. введена в эксплуатацию первая линия NEUI 600 кА мощностью 300 тыс. т/год в Weiqiao Smelter (рисунок 1.5). В направлении дальнейшего увеличения единичной мощности электролизеров работают и в компании Chinalco, которая на опытном участке испытывает электролизеры SY 600 [102, 116].

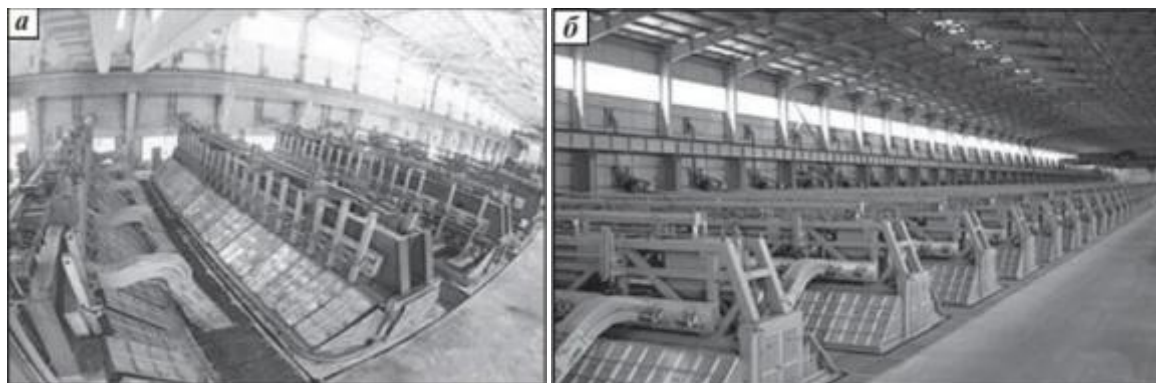


Рисунок 1.4 - Серии электролизеров на 280 (а) и 400 кА (б) на заводе Henan Zhongfu Industry Co. Ltd [41]



Рисунок 1.5 - Электролизеры NEUI 600 кА на алюминиевом заводе Shandong Weiqiao [102]

Сообщается, что электролизеры работают с напряжением 3,78 В и удельным энергопотреблением 12,136 кВт·ч/кг Al. В 2015 г. подключена первая линия SY 660 кА мощностью 350 тыс. т/год на заводе Shandong Xinfu Smelter (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 - Электролизеры SY 660 на алюминиевом заводе Shandong Xinfu [116]



Еще две серии с этими электролизерами были пущены в 2016 г. В 2013 г. на заводе Arvida Aluminum компании Rio Tinto Alcan (RTA) введены в эксплуатацию 38 электролизеров серии AP 60 (рисунок 1.7) [48].



Рисунок 1.7 - Опытная серия электролизеров AP 60 [48]

В таблице 1.1 представлены достигнутые в ходе испытаний значения по основным технологическим показателям (август 2014 г.) [48].

Одновременно на платформе AP60 отрабатывается новый проект электролизера APXe на силу тока  $\sim 500$  кА с энергопотреблением  $\sim 12$  кВт·ч/кг Al [112]. Чтобы достичь заявленного расхода электроэнергии и приблизиться к показателям Chinalco, в проекте AP60 подлежали изменению конструкции анодного массива, катода и футеровки, было предусмотрено внешнее охлаждение катодного кожуха и специальная организация газового потока.

Таблица 1.1 – результаты испытаний электролизеров серии AP 60 [48]

Производительность, кг Al/сут	4407
Сила тока, кА	570,7
Выход по току, %	95,9
Расход энергии, кВт·ч/кг Al	13,090
Расход анода нетто, кг/т Al	408
Частота анодных эффектов, ед./сут	0,02

Долгосрочные перспективы производства алюминия с удельным расходом электроэнергии 10 кВт·ч/кг без эмиссии CO<sub>2</sub> были определены Hydro Aluminium и

являются одним из краеугольных камней программы технологического развития компании. На данном этапе совершенствуют технологию электролизера HAL4e на силу тока 450 кА (рисунок 1.8) [31].

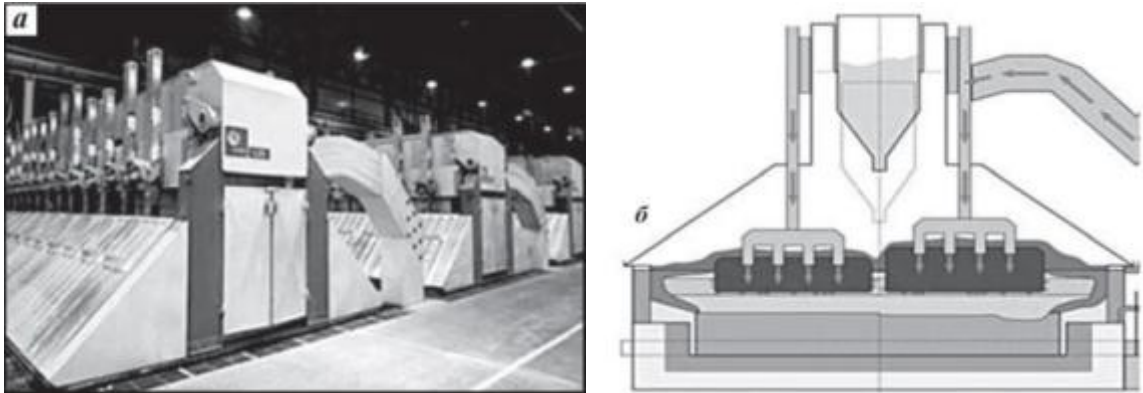


Рисунок 1.8 - Электролизер HAL4e [31]

Применяют стратегию «погони за милливольтами» и удаления узких мест, которая включает совершенствование конструкции анодных кронштейнов, катода, системы шин и контактов, снижения анодного перенапряжения, минимизацию МПР. Для этого применены обновленная конструкция углеродного катода и оригинальные медные вставки при заделке блюмсов в катодные блоки. Достигнут расход электроэнергии 12,3 кВт·ч/кг Al.

С использованием ключевых элементов технологии HAL4e разрабатывают технологию Hal4e Ultra на 415 кА для достижения удельного расхода электроэнергии ниже 12 кВт·ч/кг [97]. Первые испытания данной технологии под рабочим названием Halsee проводили в 2012 г. в течение 6 месяцев и показали возможность работы с расходом энергии 12,1 кВт·ч/кг Al (рисунок 1.9).



Рисунок 1.9 - Электролизер Halsee с потреблением энергии 12,1 кВт·ч/кг Al [97]

В 2014 г. в течение 6 месяцев были проведены первые испытания электролизера HAL4e Ultra на 415 кА, которые продемонстрировали возможность работы при напряжении 3,75 В с расходом энергии 11,9 кВт·ч/кг Al (рисунок 1.10).

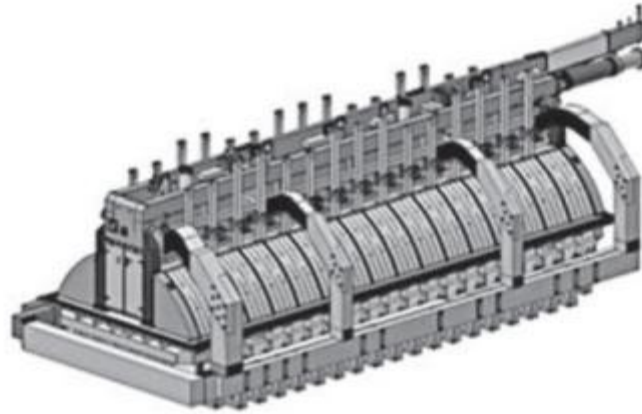


Рисунок 1.10 - Проект электролизера HAL4e Ultra с потреблением энергии 11,9 кВт·ч/кг Al [67]

В планах компании создать участок Karmøy Technology Pilot (КТП) с 60 электролизерами. Снижение расхода электроэнергии от 13 до 12 кВт·ч/кг Al потребовало от специалистов Hydro Aluminium не только оптимизации и стабилизации технологии компьютерного управления, комплектования футеровки и анодов лучшими материалами, но и применения специальной технологии утилизации тепла от бортовых стенок катода [67]. Эта технология развивалась компанией Hydro Aluminium с момента запуска проекта HAL230 в Хойангере (Нюангер) в 1980 г., и к настоящему времени и внедрена на всех норвежских заводах.

Таким образом, с 1990-х г. и по настоящее время развитие технологии Эру – Холла происходит по пути увеличения мощности электролизеров с одновременным повышением производительности, выхода по току и снижением удельного энергопотребления (таблица 1.2).

Дальнейшее уменьшение энергопотребления электролизеров, работающих по технологии Эру – Холла, возможно за счет увеличения ширины и теплоизоляции катода, совершенствования ошиновки, минимизации потерь

напряжения в основных конструктивных узлах, обеспечения непрерывного питания глиноземом.

Таблица 1.2 - Основные технологические показатели электролитического производства алюминия в высокоамперных электролизерах на силу тока выше 400 кА

Технология и ее разработчик	Сила тока, кА	Производительность электролизеров по алюминию, т/сут	Выход по току, %	Рабочее напряжение, В	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг Al
SY 400, SAMI [38]	400	3,01	93,4	3,942	12,58
HAL 4e, HYDRO [97]	415	–	–	3,85	12,10
HAL 4e Ultra, HYDRO [31]	415	–	–	3,75	11,90
NEUI 400, NEUI [41]	460	3,48	94	3,90	12,36
SY 500, SAMI [115]	500	3,70	92	3,95	12,79
PA 550, РУСАЛ [70]	550	4,20	94,5	3,80	12,00
SY 600, SAMI [68]	600	4,56	92,8	3,78	12,14
AP 60, RTA [102]	600	4,40	94,6	4,15	13,07
SY 660, SAMI [102]	660	5,00	94,0	3,85	12,21

Компьютерное моделирование электролизера на 530 кА с реализацией указанных подходов показало возможность уменьшения МПР до 2,5 см и снижения удельного расхода электроэнергии до 10 кВт·ч/кг Al [43]. Но такие показатели существуют в данный момент только виртуально. Переход к следующему этапу работ для достижения расхода энергии 11 кВт·ч/кг Al потребовал от проектировщиков Hydro Aluminium закладывать в конструкцию HAL4e Ultra технологию дренированных катодов. Сегодня в результате многих исследований

и испытаний однозначно установлено, что эта технология позволяет уменьшить расход электроэнергии на 17–20 % по сравнению с лучшими достигнутыми показателями [36, 61]. При этом дренированный катод позволяет снизить МПР до 2,0–2,5 см при условии удаления жидкого алюминия с его поверхности (рисунок 1.11). Увеличение выхода по току и снижение удельного энергопотребления актуально не только для новых проектов, но и для действующего парка электролизеров с устаревшей ошиновкой, реконструкция которой для улучшения магнитной компенсации трудное и дорогое мероприятие. Одним из возможных решений этого вопроса может стать применение дренированных катодов, не подверженных воздействию электромагнитных сил или турбулентности, вызываемой газовыми пузырями в электролите. Если на электролизерах старой конструкции с недостаточной магнитной компенсацией установить дренированные катоды, то весьма вероятно увеличение выхода по току до 95 % при удельном расходе 13,2 кВт·ч/кг Al, т. е. достижение показателей, которые практически не уступают лучшим электролизерам с магнитной компенсацией [61].

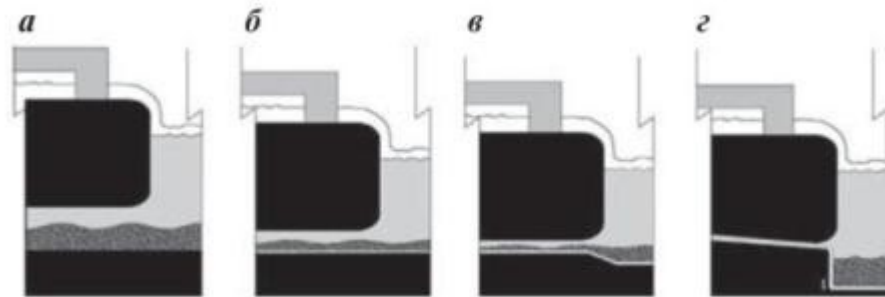


Рисунок 1.11 - Концептуальные схемы электролизеров с дренированным катодом [36]: а —

традиционный электролизер, МПР = 4,5 см;

б — смачиваемый катод с Al-подушкой, МПР = 3,5 см; в — дренированный катод, МПР = 2,5

см; г — дренированный катод, МПР = 2 см

Более того, есть предположения, что с такими катодами станет возможным увеличение выхода по току до 97 % при составе электролита с избытком фтористого алюминия 15 % и температурой процесса на уровне 940 °С [101].

## 1.2 Перспективные направления развития электролитического получения алюминия

### 1.2.1 Инертные или смачиваемые катоды

Впервые заметный интерес к использованию инертных катодных материалов возник в 1950-х гг. после публикации патентов The British Aluminum Company Ltd (BACO), которые стали сигналом ведущим алюминиевым компаниям к интенсивной поисковой и исследовательской работе по замене угольных катодных материалов на более стойкие в агрессивной среде тугоплавкие огнеупорные материалы (RHM) [54, 63, 78, 79, 80, 82, 85, 108]. Многочисленные испытания компактных изделий из диборида титана TiB<sub>2</sub> или композитов на его основе показали их эффективность и в то же время уязвимость, связанную с повышенным трещинообразованием в результате межзеренной коррозии, и относительно быстрый износ. При этом высококачественные, бездефектные и высокоплотные изделия на основе диборида титана растрескивались после 6 месяцев работы в электролизерах. Альтернативой этим дорогостоящим и склонным к растрескиванию материалам и изделиям стали смачиваемые катодные покрытия трех типов:

- композит диборида титана на связке коллоидного раствора оксида алюминия (Tinor™ и Thicknor™) компании Moltech [76, 83, 84];
- покрытие из диборида, получаемое плазменным напылением на углеродную основу по технологии SGLCarbon [62];
- покрытие из диборида титана на углеродсодержащей связке компании Comalco [33].

Последнее направление оказалось наиболее перспективным, его развивала компания Comalco в попытках коммерциализации технологии дренированных катодов на алюминиевых заводах Австралии. Уже в 1998 г. был создан электролизер с дренированным катодом и покрытием, которое является

комбинацией частиц диборида титана и углерода с фенольным связующим на основе смолы [33]. Испытание опытного электролизера на силу тока 92 кА с катодным покрытием этого типа показало его износ на уровне 2–6 мм/год, что означает потенциальный срок службы ~ 2000 дней. Эксплуатация 10 электролизеров данной конструкции установила продолжительность их работы не более 700 дней, а достигнутое в этот период среднее потребление энергии составило 13,3 кВт·ч/кг Al при плотности тока 0,99 А/см<sup>2</sup>. В связи с этим дается сдержанная оценка перспектив развития технологии дренированных катодов из-за их низкой жизнеспособности и возможности промышленного использования только после увеличения экономической эффективности технологии и компенсации операционных рисков [65].

### 1.2.2 Инертные аноды

Аргументы в пользу развития технологии электролиза с инертными анодами [110]:

- сокращение выброса парниковых газов;
- уменьшение капитальных затрат, связанных с расходами на производство углеродных анодов;
- потенциальное повышение производительности на единицу объема ячеек;
- возможное снижение напряжения и энергопотребления.

Концепция инертных анодов для электролиза алюминия впервые была предложена Ч. М. Холлом в знаменитом патенте 1886 г. [81] и продолжена А. И. Беляевым и Я. В. Студенцовым в 1930-х гг. [2, 3, 4]. При этом Ч. Холл пытался использовать медные аноды, а российские исследователи — металлические, оксидные и ферритовые, но было обнаружено, что все испытанные материалы в той или иной степени растворяются в электролите. В дальнейшем материаловедение инертных анодов развивалось по двум направлениям, которые включают разработку компанией Alcoa керметных электродов на основе композиции из металлических и оксидных составляющих (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NiO – Cu – Ag) и создание компанией Moltech металлических анодов на основе сплава Ni с Fe

и введением значительного количества легирующих добавок (Cu, Al, Ti, Y, Mn, Si). По данным компании Alcoa, в 2001 г. прошли испытания трех пилотных электролизеров (рисунок 1.12), которые решали проблемы электродных материалов, возникшие на предыдущих стадиях работы [37]. Одна из них связана с совершенствованием состава керметных анодов на основе композиции  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiO} - \text{Cu}$ , другая — со стабильностью смачивания катода алюминием. По результатам этих испытаний генеральный директор Alcoa А. Белда заявил: «Научно подтверждено — у нас есть инертный анод, но мы не доказали его коммерческие аспекты», что заметно усилило интерес исследовательского и производственного сектора к технологии инертного анода [37].

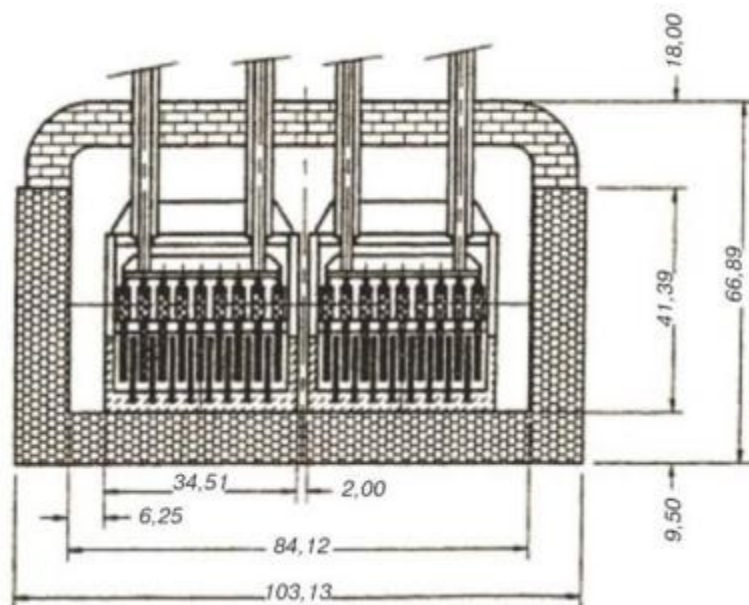


Рисунок 1.12 - Схема электролизера Alcoa с вертикальными электродами [84]

В 2002 г. была представлена оригинальная конструкция анода Veronica (рисунок 1.13) и дренированного катода с покрытием Tinor в электролизере с горизонтальным расположением электродов (рисунок 1.14) [40].





Рисунок 1.13 - Инертный металлический анод Veronica [40]



Рисунок 1.14 - Пилотный электролизер на силу тока 20 кА с дренированным катодом и анодами Veronica [72]

Особое внимание в этой конструкции анода уделено его форме, которая обеспечивает стабильность анода при контроле концентрации оксида алюминия около его поверхности, максимальный контакт высокоглиноземистого электролита с анодом и быстрое удаление кислорода с активной поверхности для снижения анодного перенапряжения [72]. Одним из преимуществ металлического анода Veronica является возможность рекуперировать ~50 % стоимости использованных материалов.

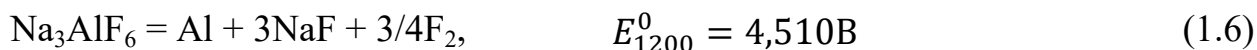
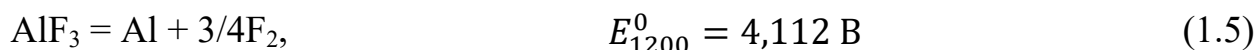
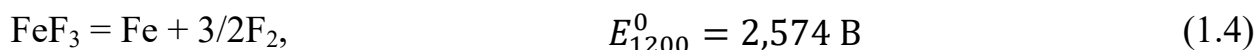
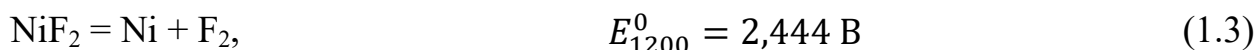
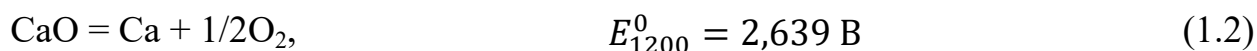
В России работы по технологии инертного анода ведут с 2004 г. при активном участии ОК «РУСАЛ», но информация о полученных результатах ограничена [99]. Более информативный отчет о пятилетней работе по созданию

инертных электродов был выпущен в 2005 г. компанией Northwest Aluminum Technologies, которая разработала оригинальные металлические аноды на основе системы Cu – Ni – Fe и катоды на основе диборида титана [32]. Испытания выполняли с использованием электролизных ячеек, рассчитанных на силу тока 200–5000 А при катодной плотности тока 0,25–1 А/см<sup>2</sup> и длительности экспериментов 5–300 ч. Установлены нарушения работы электродов, связанные с расслоением и растрескиванием катодов, а также коррозия анодов на границе воздух – электролит, но в качестве основной проблемы отмечается образование осадков на поверхности катода в ячейках с любой силой тока. Наиболее вероятная причина этого явления — пористая структура катодов из диборида титана и присутствие оксидов на его поверхности и в объеме. Это позволило сделать вывод о непригодности горячепрессованных катодов из диборида титана для коммерческого использования и необходимости проведения дальнейших работ по созданию катодов, пригодных для длительного использования в сочетании с технологией инертных анодов и низкотемпературных электролитов [32].

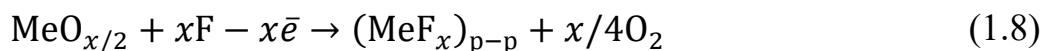
### **1.2.3 Проблемы инертных электродов**

Доказанным преимуществом инертных электродов является возможность уменьшения межполюсного расстояния (МПР) до 2 см, что обеспечивает устойчивое поддержание рабочего напряжения электролиза ~3,85 В и достижение удельного энергопотребления в пределах 9–11 кВт·ч/кг Al [65, 106, 110]. Это достаточно высокие показатели, но к ним уже вплотную подошли современные технологии традиционных электролизеров средней и высокой мощности. Необходимо отметить, что ключевое преимущество электролизеров с инертными электродами заключается в потенциальной возможности более рационального использования объема электролизной ванны за счет вертикального расположения электродов с увеличением реакционной площади и снижением капитальных затрат на производство алюминия. Следует признать, что до настоящего времени эти потенциальные возможности не реализованы в полной мере ни исследовательскими центрами, ни мировыми производителями алюминия, а

связанные с ними вопросы не решены полностью и окончательно. В мае 2018 г. объявлено об очередной попытке заполнить этот пробел длиной порядка 65 лет путем создания ведущими игроками на рынке алюминия Alcoa Corporation и Rio Tinto Aluminum совместного предприятия Elysis (Квебек, Канада) для внедрения экологически чистой технологии инертных электродов [45]. По мнению специалистов Elysis, эта разработка сократит эксплуатационные расходы на 15 % и на столько же увеличит выпуск алюминия, что позволяет планировать внедрение революционной «малоуглеродистой» технологии на заводах Канады к 2024 г. Известно, что заметным препятствием для эффективного протекания электрохимических процессов на катоде и аноде является химическая и физическая неоднородность поликристаллических электродов, вследствие чего постоянный ток неравномерно распределяется по их сечению, концентрируется на участках с наименьшим удельным сопротивлением (выступах, гранях и ребрах кристаллитов), обтекая поры и микротрещины. По всей поверхности электродов возникает высокая флуктуирующая плотность тока, которая с развитием физической микродефектности трансформируется в действительную и превышающую не только расчетную (геометрическую) плотность тока, но и предельную (диффузионную) для разряда алюминия и кислорода. При таких действительных плотностях тока в условиях концентрационной поляризации возрастает вероятность восстановления на катоде наиболее электроотрицательных примесных элементов и компонентов электролита, а на аноде — разряда фтора (1.2 – 1.6):



Интегрированный процесс растворения компонентов анодного тела можно представить уравнениями (1.7) и (1.8):



Подтверждением этого могут служить результаты электролиза расплава в системе  $\text{NaF} - \text{KF} - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и плотности тока  $1,2\text{ A/cm}^2$ . В этих условиях наблюдалась максимальная скорость окисления металлического анода ( $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Ni}$ ), а через 30 ч на поверхности анодов с рыхлым слоем оксидов обнаружены включения фторидов  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$  [19]. В связи с этим авторы сделали предположение, что при дефиците кислорода в прианодном пространстве металлические компоненты анода окисляются с образованием фторидов, растворяющихся в электролите. Заметные нарушения электрохимического осаждения титана, бора и алюминия вследствие концентрационной поляризации были установлены на вертикальных углеродных катодах при расчетной (геометрической) плотности тока  $0,82\text{ A/cm}^2$ , температуре электролита  $\sim 970\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжительности процесса 24 ч [55]. Во всех экспериментах между осажденным слоем алюминия и углеродным катодом формировалась изолирующая прослойка из смеси основных и примесных компонентов электролита с частичной пассивацией поверхности катода. Процессы электролиза проходили нестабильно, были необходимы периодическая очистка катода от осадков или остановка эксперимента, что позволило сделать вывод о существенном влиянии на образование осадков специфических процессов, протекающих на неоднородной поверхности твердых поликристаллических электродов и приводящих к повышенной концентрационной поляризации.

## 1.2.4 Новые направления энергосберегающих технологий

### 1.2.4.1 Энергосбережение и утилизация «бросовой энергии»

Перед алюминиевой промышленностью стоит задача не только снижения количества газообразных и твердых отходов, но и уменьшения эмиссии так называемой «бросовой» энергии, т. е. потерь тепла с конструктивных элементов электролизера, ошиновки и всех видов коммуникаций, которые составляют до 50 % от подводимой энергии на осуществление процесса. Одним из лидеров в этой работе является компания Hydro Aluminium, которая с 1980 г. реализует специальную технологию по утилизации тепла от бортовых стенок катода [67]. В перспективе имеется техническая возможность уменьшения на 60–70 % потерь энергии от боковых стенок и на 30 % общих потерь тепла электролизера [42, 103]. Подобные системы с использованием солевых теплоносителей, имеющих высокую теплоемкость, разрабатывают и в Китае [53]. Объединенная компания «РУСАЛ» с 2011 г. реализует проект «Энергосберегающие конструкции электролизеров», в соответствии с которым увеличивается энергоэффективность электролизеров за счет технологических и конструктивных решений. При этом обращают внимание на эффективность питания электролизеров глиноземом, стабилизацию напряжения, утепление катодного и анодного устройств, снижение потерь напряжения в контактных узлах за счет конструктивных изменений, а пуск 2058 энергоэффективных электролизеров на 140 и 330 кА позволил компании сэкономить примерно 240 ГВт·ч [69]. Фактически по числу электролизеров осуществлена модернизация таких предприятий, как Братский или Красноярский алюминиевые заводы, которые производят ~1 млн т/год алюминия. При удельном расходе электроэнергии 14 000 кВт·ч/т Al на производство этого количества алюминия тратится 14 000 ГВт·ч электроэнергии, примерно половина которой (7000 ГВт·ч) теряется в виде тепловыделений от электролизеров. Это означает, что реализация проекта позволила сэкономить компании ~3,5 % потерь электроэнергии в масштабах годового производства алюминиевого завода. При этом потенциал энергосбережения на металлургических предприятиях России

практически равен объему экспортируемой нефти и почти в 10 раз больше, чем вся энергия, вырабатываемая отечественными АЭС, что составляет  $\sim 3000$  ТВт·ч/год [23]. Макроэкономический эффект от снижения удельной энергоемкости ВВП на 1 % оценивается ростом национального дохода на 0,4 %.

Одним из перспективных направлений в решении проблемы энергетических потерь может быть развитие термоэлектрических генераторов (ТЭГ) на основе полупроводниковых материалов. При этом востребованы сплавы Bi – Sb для холодильных установок, сплавы теллурида свинца для среднетемпературных ТЭГ, арсенид кобальта и сплавы Si – Ge для высокотемпературных генераторов. Лучшие из этих материалов имеют высокую стоимость и обладают эффективностью (добротностью), которая оценивается безразмерной величиной  $ZT \sim 1$ , где  $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / k$  — эффективность термоэлектрического преобразования,  $\alpha$  — коэффициент термоЭДС, В/К;  $k$  — удельная электропроводимость, См/м;  $\sigma$  — удельная теплопроводность, Вт/(м·К);  $T$  — температура, К [27]. Для широкого использования ТЭГ требуются материалы с низкой стоимостью и добротностью  $\sim 3$ , а их свойства не должны значительно изменяться со временем, особенно при работе в условиях высоких температур. В последнее время с этой целью испытывают высокотемпературные соединения титана, такие как бориды TiB<sub>2</sub>, оксиды TiO<sub>x</sub> и бораты TiBO<sub>3</sub> [39, 96]. Ранее использование этих перспективных соединений сдерживалось высокой стоимостью, но имеющиеся достижения в области их низкотемпературного синтеза позволяют рассчитывать на бóльшую доступность таких материалов для изготовления ТЭГ и дальнейшее развитие малозатратных технологий их производства [16, 17, 51]. Движение в этом направлении дает основания оценить эффективность применения ТЭГ на действующих электролизерах.

Например, для электролизера производительностью 823 т/год с расходом электроэнергии 10 866 900 кВт·ч/год (13 200 кВт·ч/т Al) полезные и «бросовые» потери тепла составят по 5 433 450 кВт·ч/год. Частичная конверсия «бросового»

тепла позволяет экономить более 160 000 долл/год при использовании ТЭГ на одном электролизере согласно таблице 1.3.

Для завода с объемом производства 300 тыс. т/год алюминия экономия средств от применения ТЭГ составит ~1,34 млн долл/год.

Таблица 1.3 – Расчет эффективности применения ТЭГ для электролизеров на 300 кА при стоимости электроэнергии 0,022 долл/(кВт·ч)

Параметр	Горячие источники		
	отходящие газы (550 °С)	стенки кожуха (300 °С)	стенки анодного узла (при 150 °С)
Теплосодержание «бросовых» потерь*, кВт·ч/год	378569	652014	570512
Доступно «бросовых» потерь для ТЭГ, %	7,0	12	10,5
Конверсия тепла, кВт·ч/год	37857	65201	57051
Эффективность конверсии ТЭГ, %	10	10	10
Экономия электроэнергии, всего кВт·ч/год	160110		
Экономия, долл/год	3522		
*Доступная для ТЭГ утилизация энергии от общего количества «бросового» тепла.			

#### 1.2.4.2 Новое направление в технологии энергосберегающих электролизеров

Можно считать практически доказанным, что независимо от материала электрода между катодом и алюминием всегда присутствует прослойка электролита толщиной от 50 до 500 мкм (рисунок 1.15) [7]. Этот эффект позволяет организовать процесс электролиза и схему электролитической ячейки так, чтобы между анодом и металлической катодной поверхностью МПР составляло ~5–10 мм, для чего потребуется найти материал со свойствами максимальной

несмачиваемости по отношению к алюминию. В качестве ближайшего кандидата для начала работ в этом направлении можно использовать аноды из углеграфитовых материалов.

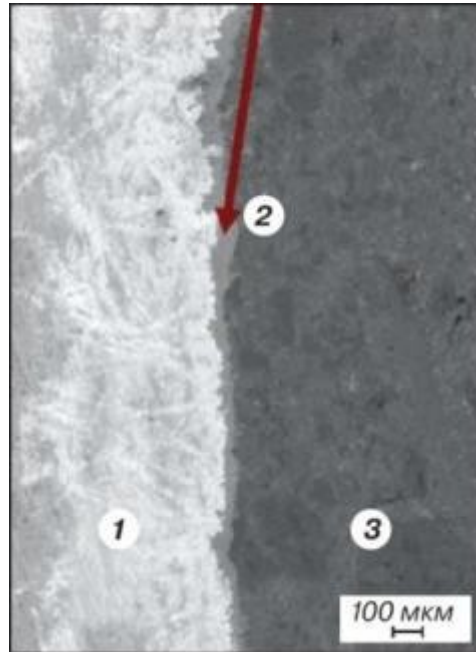


Рисунок 1.15 - Межфазная граница катод – Al (SEM-анализ): 1 — Al; 2 — электролитная прослойка; 3 — углеродный катод [7]

Остаются два вопроса, связанные с обеспечением постоянной концентрации оксида алюминия в МПР и удалением газовой пленки с поверхности анода. При вертикальном расположении электродов непрерывную доставку растворенного глинозема в межполюсный зазор можно осуществлять снизу-вверх с использованием эффекта газлифтинга, а отвод от поверхности анода газовых пузырьков решается использованием анодов с пористой структурой [86].

При успешной реализации этого проекта на электролизерах средней мощности с выходом по току 93,5 % возможно достижение удельного расхода электроэнергии  $\sim 7,635$  кВт·ч/кг Al при рабочем напряжении 2,4 В. При этом годовой расход электроэнергии в сравнении с электролизером на 300 кА (см. таблицу 1.3) уменьшится на 4582016 кВт·ч/год с соответствующей экономией 100804 долл/год. Или для завода с объемом производства 300 тыс. т/год



алюминия ожидаемая экономия средств от применения электролизеров на 300 кА с вертикальным расположением электродов и МПР 1 см составит ~38,3 млн долл/год.

### **1.2.5 2D- и 3D- производительность алюминиевых электролизеров**

Как показано в первой части аналитического обзора (раздел 1.1) настоящей работы, начиная с 1990-х гг. наблюдается непрерывное повышение мощности электролизеров с увеличением силы тока до 550–660 кА. Это преимущественно экстенсивный путь развития технологии электролиза, так как в его основе, с небольшими изменениями, сохраняется величина удельного выхода металла с единицы поверхности катода, обусловленная катодной плотностью тока, которая в этом случае является выражением скорости гетерогенного химического взаимодействия. С этих позиций современная технология отвечает структуре 2D (2-Dimensional), для которой производительность электролизера в условиях постоянной плотности тока является функцией двумерных геометрических размеров катода — 2D-производительность. Согласно экспертным оценкам, существующему опыту проектирования и эксплуатации электролизеров большой мощности, увеличение силы тока и габаритов электролизеров способствует снижению удельных капитальных затрат на строительство, удельного расхода электроэнергии и трудозатрат на обслуживание, а также сокращению вредных выбросов в атмосферу. Эти эффекты в сочетании с повышенным вниманием к компьютерному, техническому и технологическому обеспечению сверхмощных электролизеров обеспечивают системное улучшение ключевых технологических показателей, что позволяет переносить данный опыт и на действующие производственные мощности с достижением соответствующих технических, экономических и экологических показателей. В то же время увеличение силы тока и размера электролизеров приводит к инженерным и эксплуатационным ограничениям. Главное из них — магнитогидродинамическая стабильность (МГДстабильность) расплава алюминия. Это ограничение преодолевается сложной, материалоемкой алюминиевой ошиновкой, которая составляет одну из

основных статей затрат на строительство. Тем не менее МГДстабильность и срок службы балансируют на тонкой грани всего комплекса технологических параметров электролизера [102]:

- более протяженная и тяжелая анодная сверхструктура увеличивает деформацию анодного и катодного узлов;

- повышенное поступление тепла в ванну необходимо принудительно компенсировать рассеиванием тепла от поверхностей катода и верхней структуры анода;

- увеличение силы тока, приводящее к закономерному увеличению потерь напряжения в электролите, анодном и катодном узлах, требует внесения соответствующих конструкционных и технологических изменений для минимизации удельного энергопотребления;

- уменьшенный удельный объем электролита (в расчете на силу тока) требует повышенного внимания к обеспечению питания ванны глиноземом. Для полного представления о серьезности задач, стоящих перед развитием технологии сверхмощных электролизеров, необходимо учитывать результаты модельных инвестиционных расчетов по строительству алюминиевого завода с варьированием капитальных затрат на строительство, трудозатрат на эксплуатацию, ставки дисконтирования и срока службы электролизеров [107]. По результатам расчетов с использованием обширных баз данных за период с 1984 по 2015 г. можно отметить, что повышение инвестиционной привлекательности сверхмощных электролизеров за счет технико-экономических показателей может негативно компенсироваться увеличением ставки дисконтирования и неизбежным уменьшением срока службы. На основании модельных исследований финансово-экономических показателей инвестиционных проектов сделан вывод о неочевидности инвестиционных преимуществ использования электролизеров с большой силой тока при строительстве алюминиевых заводов [107].

Альтернативой существующей тенденции может стать переход к проектированию электролизеров 3D-структуры, для которых производительность

является функцией объема электролитической ячейки — 3D-производительность. Теоретически эта задача решается увеличением реакционной поверхности на единицу объема электролизной ванны, например, ведением катодного процесса в пористой среде. При такой организации электролиза относительно легко решаются вопросы материала анода и отвода анодных газов из межэлектродного пространства, но сложнее обеспечить постоянную концентрацию глинозема в электролите, который находится в объеме пористой среды. Решение этих и других технических и материальных вопросов позволит приблизиться к 3D-технологии электроосаждения с увеличением производительности алюминиевого электролизера на порядок по сравнению с существующим 2D-технологическим процессом. Другими словами, в электролитической ячейке, соизмеримой по объему рабочего пространства с электролизером на 50 кА, предполагаемая производительность может быть, как в высокоамперном электролизере на 400–500 кА. Теоретические разработки в этом направлении ведут и, по-видимому, не только в России, что позволяет рассчитывать в недалекой перспективе на их представление и публичное обсуждение. Однако корректно оценить эффективность предполагаемых технических решений в настоящее время не представляется возможным.

### 1.3 Выводы по главе 1

Современное развитие и совершенствование технологии Эру – Холла происходит по пути создания сверхмощных электролизеров с пропорциональным повышением производительности, а в качестве основного приоритета сохраняется увеличение выхода по току до 96 % и снижение удельного энергопотребления до 12,0–12,5 кВт·ч/кг Al [8].

Дальнейшее снижение удельного расхода электроэнергии до показателей менее 12 кВт·ч/кг Al и увеличение выхода по току на электролизерах традиционных конструкций может быть обеспечено путем принудительного отвода тепла с внешних поверхностей катодного кожуха и реализации технологии

смачиваемого алюминием (дренированного) катода. Однако в случае с технологией дренированного катода критической проблемой остается питание электролита растворенным глиноземом и его равномерный подвод в межэлектродное пространство. С учетом повышения единичной мощности электролизеров и увеличением габаритных размеров обожженных анодов, снижается количество литров электролита на 1 кА нагрузки, что сильно затрудняет процесс доставки ионов кислорода в прианодное пространство. В этой связи, одним из негативных последствий неравномерного растворения глинозема является проблема конусообразования на современных мощных электролизерах [12, 28, 30, 59, 74, 92, 93, 94]. Вышеуказанный аспект свидетельствует об ограниченности потенциала традиционной технологии с горизонтальным расположением электродов в дальнейшем снижении удельного расхода электроэнергии за счет уменьшения МПР.

Несмотря на продолжение работ по технологии инертных электродов, ее промышленная реализация сдерживается достигнутыми показателями по длительности эксплуатации электродов, которые можно объяснить особенностями неравномерного распределения тока и потенциала по поверхности поликристаллических материалов, что вызывает снижение устойчивости материала электродов в криолитоглиноземном расплаве. В качестве эффективных и перспективных направлений развития технологии Эру – Холла можно рассматривать применение термоэлектрических генераторов для снижения тепловых потерь в окружающую среду, ведение процесса при минимальном межполюсном расстоянии с использованием вертикальных несмачиваемых алюминием электродов и переход к 3D-технологии электроосаждения алюминия [9].

На основании результатов выполненного аналитического обзора и анализа состояния электролитического производства алюминия, представляет интерес изучение распределения плотности тока и потенциала по поверхности

малорасходуемых анодов и смачиваемых алюминием катодов при их вертикальном расположении.

## ГЛАВА 2 НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА ПО ПОВЕРХНОСТИ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНИЯ

### 2.1 Краткое изложение теории распределения тока и потенциала

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 краях ребристой поверхности электрода превышает таковую во впадинах (рисунок 2.1) [11, 90]. 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. Разница в локальной плотности тока в вышеуказанных примерах имеет место за счет увеличенной площади поперечного сечения электролита, подходящего к этим «краевым» локациям. Таким образом, локальное сопротивление для протекания тока от анода к катоду на краях поверхности будет ниже согласно рисунку 2.2.

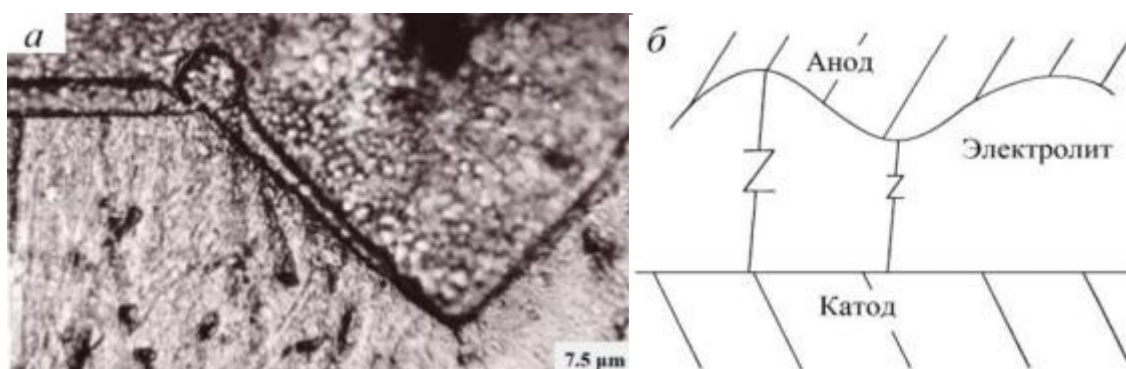


Рисунок 2.1 – Неравномерное распределение тока по поверхности ребристых электродов: а) медное покрытие на зубчатом профиле [11], б) схема неравномерного распределения тока по поверхности синусоидального профиля (разница в сопротивлении электролита представлена в виде резисторов разного размера) [90]

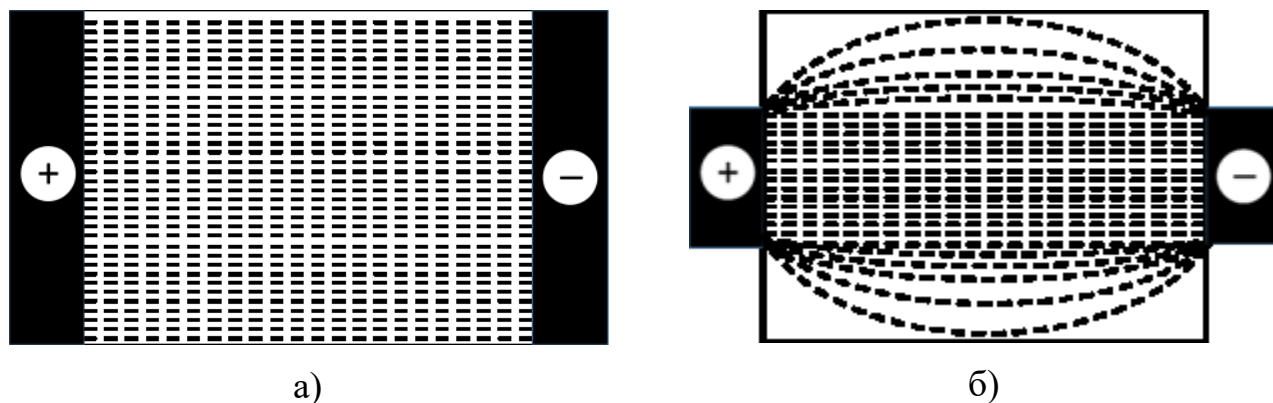


Рисунок 2.2 – Схема распределения линий тока (пунктирные линии) по поверхности электродов в зависимости от площади поперечного сечения электролита: а) электроды занимают все сечение электрохимической ячейки (равномерное распределение тока); б) за счет увеличенного поперечного сечения электролита, ток концентрируется на краях электродов

Распределение потенциала и, в еще большей степени, распределение тока имеют большое значение для технических применений электрохимии. Неравномерное распределение тока приводит к неравномерному распределению толщины осаждаемого покрытия. На рисунке 2.1 а показано поперечное сечение медного осадка на металлической подложке. Аналогичные явления происходят на аноде. Например, при электролитическом получении алюминия углеродные аноды расходуются с большей скоростью по ребрам периметра (рисунок 2.3), 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, трещин и т.д. (рисунок 2.4).

Стоит отметить, что неравномерность распределения тока обуславливается не только физической неоднородностью поверхности, но и химической, вызванной неоднородностью состава поверхностных соединений и примесей.

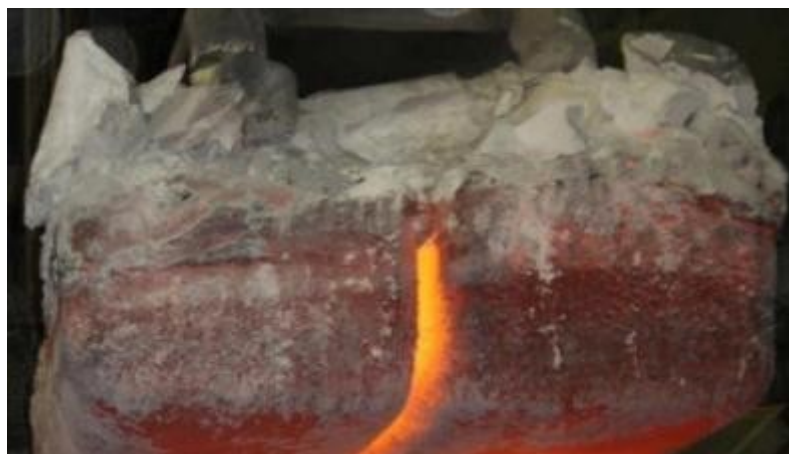


Рисунок 2.3 - Электрохимический локальный износ анодов по ребрам периметра [56]

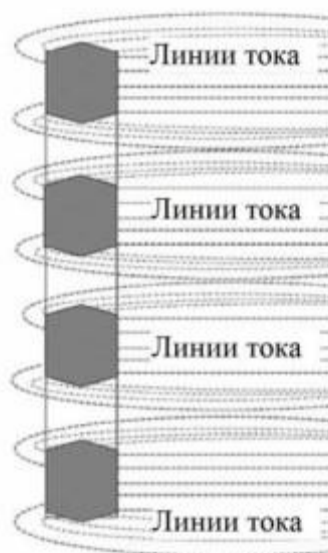


Рисунок 2.4 – Распределение линий тока по поверхности перфорированного электрода

Теории распределение тока и потенциала посвящено большое количество работ. Большинство работ рассматривает РТ и РП для электродов различных геометрических конфигураций, используемых в водных растворах. Подробное описание таких систем представлено в монографиях Дж. Ньюмана, Н. Ибла, Ю. Гамбурга и А. Барабошкина [1, 5, 52, 75].

Наиболее общий теоретический подход к проблеме распределения тока и потенциала начинается с интегрирования основных уравнений переноса массы и заряда [5]. Расчеты распределения тока и потенциала можно рассматривать как частные случаи теории переноса массы и заряда.



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. Применение численных методов требует использования компьютерного программного обеспечения. Использование моделей с простой геометрией позволяет получать аналитические решения. Одним из аналитических методов является метод конформных отображений. Детальное описание метода приведено в [52]. В качестве одной из возможных простых геометрий системы используется бесконечная полоса с заданной шириной  $2L$  ( $-L < x < L$ ) (рисунок 2.5). Такая геометрия может быть использована в качестве приближения для гладкой поверхности вертикального электрода алюминиевого электролизера.

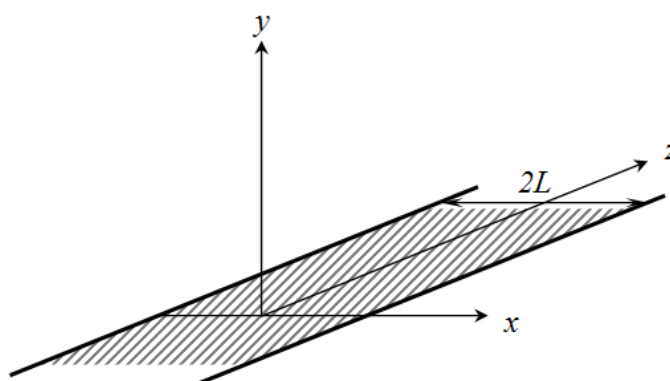


Рисунок 2.5 – Электрод в виде бесконечной полосы с шириной  $2L$

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 [75]. 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.

## 2.2 Теоретическое обоснование аналитической модели распределения тока и потенциала в условиях электролитического получения алюминия

### 2.2.1 Уравнения распределения тока и виды геометрических аппроксимаций

Для электродов с гладкой поверхностью в качестве геометрической аппроксимации поверхности вертикального электрода в процессе электролитического получения алюминия выбрана бесконечная полоса заданной ширины. Решение уравнения Лапласа для геометрической аппроксимации (рисунок 2.5) при первичном распределении тока аналитическим методом конформного отображения дает следующую зависимость (2.1) между локальной плотностью тока и координатой  $x$  [52]:

$$i_S^1 = i_A \left( 1 - \frac{x^2}{L^2} \right)^{-1/2} \quad (2.1)$$

где  $i_A$  – средняя геометрическая плотность тока, А/см<sup>2</sup>;

$x$  – координата, см;

$L$  – половина ширины электрода, см.

Локальная плотность тока  $i_S^1$  в уравнении (2.1) зависит только от геометрии системы и возрастает от центра электрода к его краям, где  $i_S^1$  стремится к

бесконечности. Конечно, в реальных системах ребра всегда имеют определенный радиус, и поэтому локальная плотность тока на ребрах будет конечной.

При рассмотрении вторичного или третичного распределения тока по электродам с гладкой поверхностью следует учитывать поляризуемость  $\beta_{2(3)}$ , сопротивление электролита  $\rho_{эл-т}$  и межэлектродное расстояние  $l_x$  [52] согласно (2.2):

$$i_S^{2(3)} = \frac{k}{\pi - \frac{f(x) \cdot \rho_{эл-т} \cdot l_x}{\beta_{2(3)}}} \quad (2.2)$$

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

$l_x$  – межэлектродное расстояние, см,

$\beta_{2(3)}$  – поляризуемость вторичного или третичного распределения тока, Ом·см<sup>2</sup>,

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

Константа  $k$  вычисляется по значениям  $i_S^{2(3)}$ ,  $f(x)$  и  $\beta_{2(3)}$  в центральной точке электрода ( $x = 0$ ).

Для синусоидального профиля электрода в качестве геометрического аппроксимации была выбрана синусоидальная поверхность, описываемая соотношением (2.3):

$$A_s = A \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{L_{sin}}\right) \quad (2.3)$$

где  $A$  – высота гребня, мкм,

$L_{sin}$  – расстояние между двумя соседними гребнями.

Функция  $A_s$  очень удобна для моделирования поверхностей с разной степенью шероховатости (рисунок 2.6).

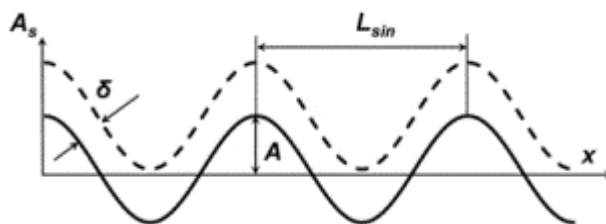


Рисунок 2.6 – Синусоидальный профиль с диффузионным слоем  $\delta$

Совместное решение уравнений Лапласа и синусоидального профиля электрода (2.4) дает распределение тока  $i_{SS}$  по поверхности электрода [1, 52, 75]:

$$i_{SS} = i_A \left[ 1 + \frac{\left(\frac{2\pi}{L_{sin}}\right) (\rho_{эл-т} - \rho_{эл-д})}{\rho_{эл-т} + \rho_{эл-д} + \left(\frac{2\pi}{L_{sin}}\right) \beta} \cdot A \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{L_{sin}}\right) \right] \quad (2.4)$$

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.

Из уравнений (2.2) и (2.4) очевидно, что поляризуемость оказывает существенное влияние на распределение тока по гладким и синусоидальным поверхностям.  $\beta = 0$  соответствует первичному распределению тока,  $0 < \beta < \infty$  предполагает вторичное или третичное распределение тока, а  $\beta = \infty$  соответствует полностью равномерному распределению тока.

$\beta$  является функцией перенапряжения электрода (2.5), поэтому важно правильно определить анодное перенапряжение:

$$\beta = \frac{d\eta}{di} \quad (2.5)$$

Перенапряжение является отклонением электродного потенциала от его равновесного значения (2.6):

$$\eta = E - E^{rev} \quad (2.6)$$

Соотношение (2.5) формально является сопротивлением на квадратный сантиметр площади электрода (Ом·см<sup>2</sup>): мы можем определить его поляризационным сопротивлением  $R$ . Если это сопротивление представляет собой медленную передачу заряда через поверхность раздела, оно связано с кинетикой электрода и его можно назвать сопротивлением перехода  $R_{trans}$ . В случае, когда  $R$

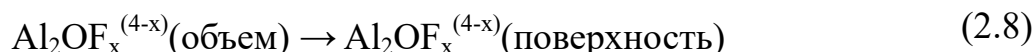
связано с замедленным транспортом ионов через приэлектродный слой, оно оказывается сопротивлением диффузии потенциалопределяющих компонентов  $R_D$ . По сути, перенапряжение играет роль выравнивающей добавки в составе электролита, которые широко применяются в электрометаллургии водных растворов. Эти добавки осаждаются на гребнях шероховатости, увеличивая локальное сопротивление поверхности. Тем самым осуществляется выравнивание распределения тока по катоду. Таким образом, перенапряжение любого типа (разряда-ионизации, диффузии, кристаллизации, замедленной химической реакции и др.) в известных пределах полезно для стабилизации электродных процессов и электролиза в целом. И эти пределы ограничены предельной плотностью тока.

### 2.2.2 Модельные представления об анодном процессе

Анодный процесс на углеродных обожженных анодах связан со значительным активационным перенапряжением порядка 500 мВ при 0,8 А/см<sup>2</sup> [89, 105]. Обычно считается, что такое перенапряжение связано с замедленной гетерогенной химической реакцией разложения поверхностных комплексов  $C_xO$  в соответствии с (2.7):

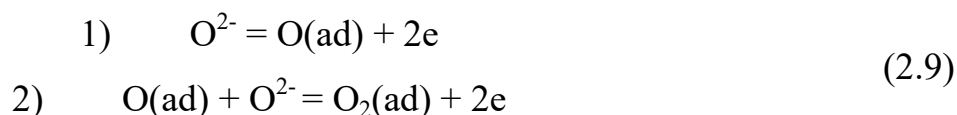


Когда активность оксида алюминия приближается к нулю или система работает вблизи предельной плотности тока, предельным этапом становится диффузионное перенапряжение (2.8):



Анодный процесс на «инертных» (в нашем случае на металлических) анодах существенно отличается. Важно отметить, что термин «инертный» анод является произвольным. В алюминиевой промышленности этот термин связывают с анодом, выделяющим кислород, подложка которого не вовлекается в электрохимический процесс, в отличие от углеродных анодов. Поэтому правильней называть такой тип электрода – малорасходуемым. Малорасходуемый

анод представляет собой металлическое (применяются и другие материалы) тело, покрытое оксидным слоем соответствующего металла. Этот оксидный слой как раз и участвует в электрохимическом процессе. Лимитирующая стадия для процесса с малорасходуемым анодом представляет собой окисление ионов кислорода с образованием адсорбированного газообразного кислорода на поверхности анода в соответствии с (2.9):



Инертный анодный процесс связан с перенапряжением порядка 100-150 мВ [6, 26]. Фактически каждый перспективный материал для «инертных» анодов имеет определенную растворимость в криолитоглиноземном расплаве.

Согласно электрохимической кинетике [25, 26], для гетерогенной реакции соотношение между перенапряжением и плотностью тока описывается (2.10):

$$\eta_p = \frac{RT}{pnF} \ln \left( 1 + \frac{i}{i_0} \right) \quad (2.10)$$

где  $p$  – порядок гетерогенной химической реакции,

$n$  – число электронов, участвующих в реакции,

$i_0$  – плотность тока обмена, А/см<sup>2</sup>.

Токи обмена на анодах обычно невелики – 0,01- 0,05 А/см<sup>2</sup> [105], При  $\frac{i}{i_0} \gg 1$  уравнение (2.10) преобразуется в уравнение Тафеля (2.11):

$$\eta_p^a = -\frac{RT}{pnF} \ln i_0^a + \frac{RT}{pnF} \ln i_s = \frac{RT}{pnF} \ln \frac{i_s}{i_0^a} \quad (2.11)$$

Когда анодная плотность тока приближается к предельной плотности тока, скорость анодного процесса определяется массопереносом, поэтому увеличивается диффузионное перенапряжение. Связь между диффузионным перенапряжением и током определяется с помощью уравнения (2.12):

$$\eta_{dif}^a = \frac{RT}{\alpha_- \cdot n_- \cdot F} \ln \left( 1 - \frac{i_s}{i_{lim}^a} \right) \quad (2.12)$$

где  $i_{lim}^a$  – анодная предельная плотность тока, А/см<sup>2</sup>,

$\alpha_-$  – транспортное число ионов, участвующих в электрохимическом процессе,

$n_-$  – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Согласно уравнению (2.13) предельная плотность тока зависит от концентрации реагирующих частиц:

$$i_d = \frac{nFD C_b}{\delta} \quad (2.13)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>,

$C_b$  – концентрация реагирующих частиц в объеме электролита, моль·см<sup>-3</sup>,

$\delta$  – толщина диффузионного слоя, см.

Когда система приближается к предельной плотности тока, концентрация реагирующих частиц вблизи поверхности электрода становится равной нулю. Потенциал электрода смещается вправо, что сигнализирует о переходе к другой электрохимической реакции.

Таким образом, электродные потенциалы углерода (2.14) и «инертного» анода (2.15) соответственно равны:

$$E_{ca} = E_{ca}^{rev} + \eta_p^{ca} + \eta_{dif}^{ca} \quad (2.14)$$

$$E_{ma} = E_{ma}^{rev} + \eta_p^{ma} + \eta_{dif}^{ma} \quad (2.15)$$

Обратимый потенциал для угольного анода при 960 °С  $E_{ca} = 1,192$  В, а для малорасходуемого анода  $E_{ma} = 2,219$  В с учетом активностей [105].

Приведенные выше модельные представления об анодных процессах на углеродных и металлических анодах соответствуют третичному распределению тока, поскольку они учитывают как активационное, так и диффузионное перенапряжения.

### 2.2.3 Модельные представления о катодном процессе

Хорошо известно – потенциал катода без изменения общего тока резко сдвигается в электроотрицательную сторону до разряда наиболее электроотрицательных примесей, дефицит которых приводит к последующему сдвигу потенциала до значений разложения фона, то есть электролита. Другими словами, лимитирующей стадией катодного процесса является диффузия ионов фторида алюминия к поверхности алюминия и, следовательно, скорость процесса определяется диффузионным перенапряжением (уравнение 2.12). Таким образом, потенциал катода можно выразить через (2.16):

$$E = E_p^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( C_0 - \frac{i_s \cdot \delta}{nFD} \right) \quad (2.16)$$

### 2.2.4 Последовательность аналитических расчетов

На основании модельных представлений электродных процессов электролитического получения алюминия и уравнений распределения тока и потенциала, рассматриваемая система соответствуют третичному распределению тока, поскольку в неё включены как активационное перенапряжение, так и диффузионное перенапряжение. Следовательно, интегрирование уравнений (2.11) и (2.12) дает поляризуемость при активационном и диффузионном перенапряжениях соответственно приводит к зависимостям (2.17 и 2.18):

$$\beta_p = \frac{R \cdot T}{pnF \cdot i_a} \quad (2.17)$$

$$\beta_{dif} = \frac{R \cdot T}{\alpha nF \cdot i_d} \quad (2.18)$$

Таким образом, последовательность аналитических расчетов распределения тока и потенциала по гладким электродам и синусоидальному профилю электрода выглядит следующим образом:



1. Расчеты распределения плотности тока по заданной модели поверхности по уравнениям (2.1), (2.2) и (2.4) с заданной поляризуемостью; важно установить тип распределения: первичное, вторичное или третичное распределение тока.

2. Расчеты распределения потенциала по заданной модели поверхности с использованием рассчитанного распределения тока (уравнение 2.14 - 2.16).

### 2.2.5 Результаты аналитического моделирования и их обсуждение

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 °С. 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>.

Поляризуемость для угольных и «инертных» анодов рассчитывали, используя  $\alpha$ ,  $\rho$  и  $n$ , которые соответствуют диффузионной и активационной стадиям анодных процессов (уравнения 2.7 – 2.8) и литературным данным [105], Межэлектродное расстояние  $l_x$  задавалось 3,5 см, сопротивление электролита  $\rho_{эл-т}$  – 0,5 Ом·см.

Следует отметить, что результаты расчетов не полностью соответствуют реальным системам из-за ряда упрощений:

1. Перенапряжение на угольном аноде рассчитывается на основе одной электрохимической реакции, в то время как фактический анодный процесс не полностью определяется уравнением Тафеля. Согласно многим экспериментальным исследованиям [89, 105], Тафелевская зависимость сохраняется только в определенных диапазонах плотности тока. Это указывает на более сложный механизм, например, совместное выделение различных газов при анодном процессе с использованием угольных анодов: CO, CO<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, COF<sub>2</sub> [14, 34].

2. Конвекция и пузырьковое перенапряжение не учитываются в расчетах. Проведена косвенная оценка ограничений массопереноса путем варьирования толщины диффузионного слоя.

3. Расчеты распределения тока основаны на двухмерных аналитических моделях с простой геометрией, поэтому полученные расчеты распределения не являются абсолютными.

Несмотря на сделанные упрощения, эти расчеты адекватно отражают тенденции распределения тока и потенциала по поверхности электродов при электролитическом получении алюминия. Результаты расчетов полезны для фундаментального понимания электродных процессов и представляют научную значимость для реальных промышленных систем по электролитическому получению алюминия.

#### 2.2.5.1 Электроды с гладкой поверхностью

Первичное распределение тока зависит только от геометрии системы и не зависит от перенапряжения (уравнение 2.1). Поскольку этот вид распределения не соответствует рассматриваемым процессам, результаты первичного распределения, представленные на рисунке 2.7, приведены только для сравнения.

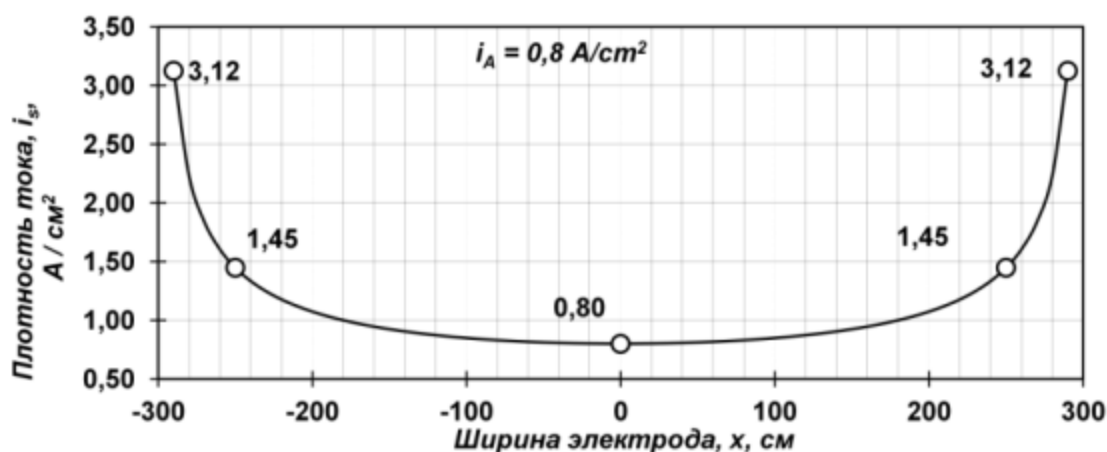


Рисунок 2.7 – Первичное распределение тока по электроду с гладкой поверхностью

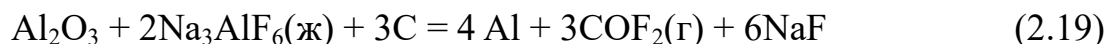
Как показано на рисунке 2.7, распределение тока в центральной части электрода достаточно равномерное. Но резко возрастает к краям. Это самый неравномерный тип распределения тока.

Когда учитываются активационные и диффузионные перенапряжения, наблюдается третичное распределение тока (рисунок 2.8). При той же средней плотности тока  $i_a = 0,8 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$  отношение локальной плотности тока на краях к локальной плотности тока в центре приближается к 2:1. Это распределение гораздо более равномерное по сравнению с первичным распределением ввиду присутствия перенапряжения.

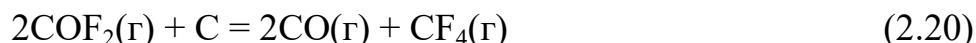
Тем не менее, высокая локальная плотность тока на краях со временем будет приближаться к предельной плотности тока.

Для угольных анодов это может привести к дальнейшему смещению локального анодного потенциала и инициированию новых электрохимических реакций. Каландра [34] в своей работе предлагает механизм электрохимического образования  $\text{COF}_2$ .

Стандартный потенциал образования  $\text{COF}_2$  по реакции (2.19):



составляет 1,861 В при 1233 К. Но  $\text{COF}_2$  термодинамически нестабилен в присутствии углерода и поэтому разлагается по реакции (2.20):



$\Delta G^0_{1233\text{К}} = - 45,77 \text{ кДж}$ . В уравнении (2.20) представлен возможный механизм фонового совместного выделения перфторуглеродов (ПФУ) во время нормального электролиза. Общепринято, что ПФУ пассивирует поверхность анода, что приводит к нестабильности процесса и, как следствие, к переходу системы в состояние анодного эффекта.

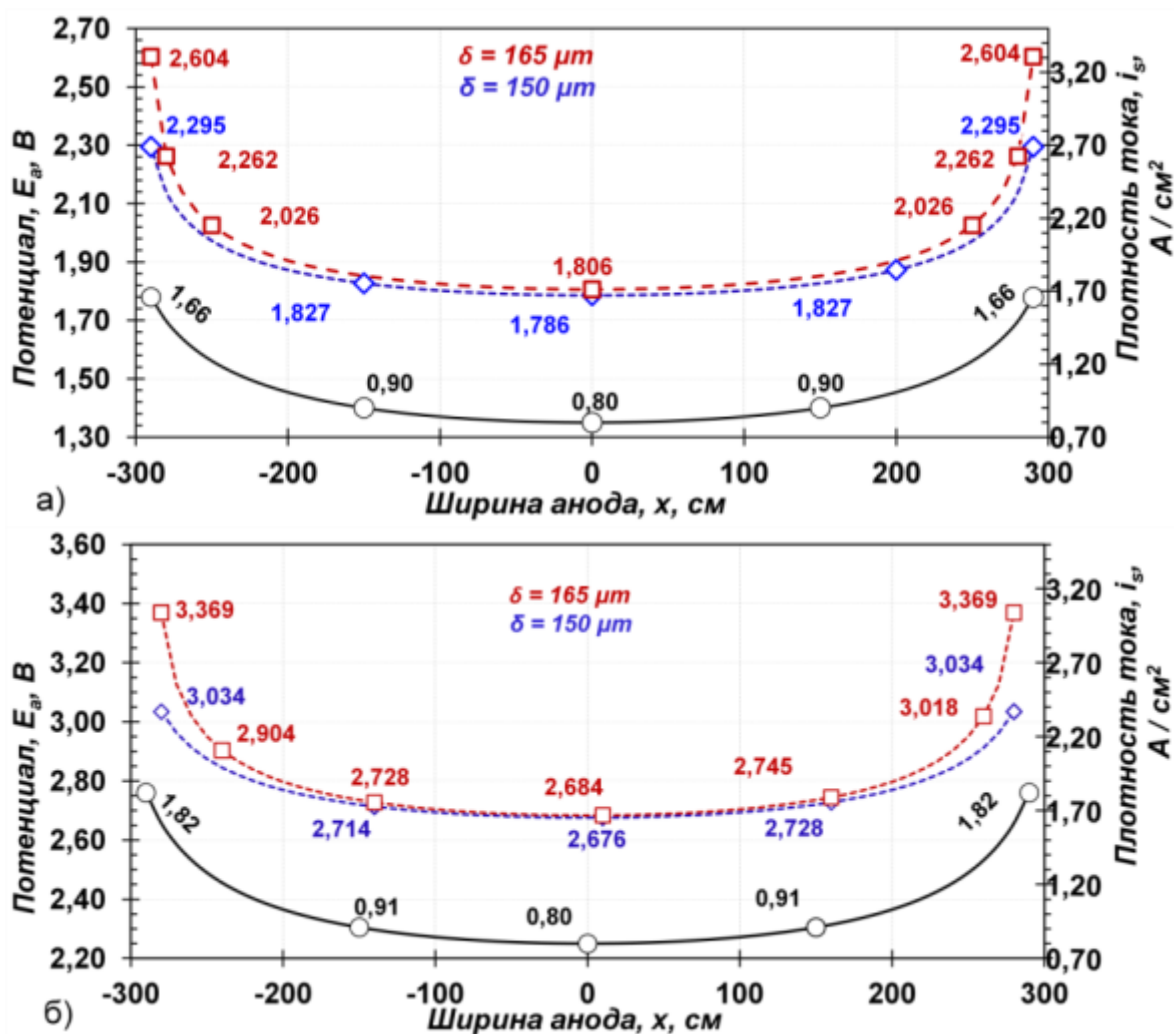
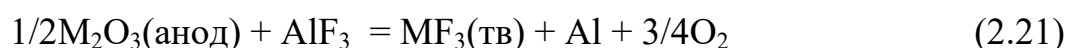


Рисунок 2.8 - Третичное распределение тока (сплошные линии) и потенциала (пунктирные линии) при толщине диффузионного слоя  $\delta = 150 \mu\text{m}$ ,  $\delta = 165 \mu\text{m}$ : а) на угольном аноде с гладкой поверхностью, б) на малорасходуемом аноде с гладкой поверхностью

Повышенная плотность тока на краях «инертного» 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 [105] по реакции (2.21):



Таким образом, неравномерное распределение тока из-за «краевого эффекта» может инициировать нестабильность процесса как для углеродных, так и для «инертных» анодов. Причем эта неравномерность усугубляется изменением состава электролита и условий перемешивания. Об этом можно судить по

изменению толщины диффузионного слоя. Из-за небольшого изменения от 150 до 165 мкм потенциал анода на краях увеличивается примерно на 300 мВ.

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.

#### 2.2.5.2 *Электроды с синусоидальным профилем*

Синусоидальный профиль электрода представляет собой отдельный участок общей поверхности анода. Эта модель представляет особый интерес, поскольку позволяет оценить влияние дефектов структуры поверхности на распределение тока и потенциала. На рисунке 2.9 показано влияние высоты гребня  $A$  на распределение тока и потенциала по поверхности угольного анода.

Видно, что шероховатость поверхности увеличивает неравномерность распределения тока. Большее влияние на распределение тока и потенциала оказало изменение толщины диффузионного слоя. Как упоминалось ранее, толщина диффузионного слоя является показателем условий перемешивания в электролите. Если конвекция в электролите слабая, толщина диффузионного слоя увеличивается. Предельная плотность тока  $i_d$  является функцией толщины диффузионного слоя (уравнение 2.13).

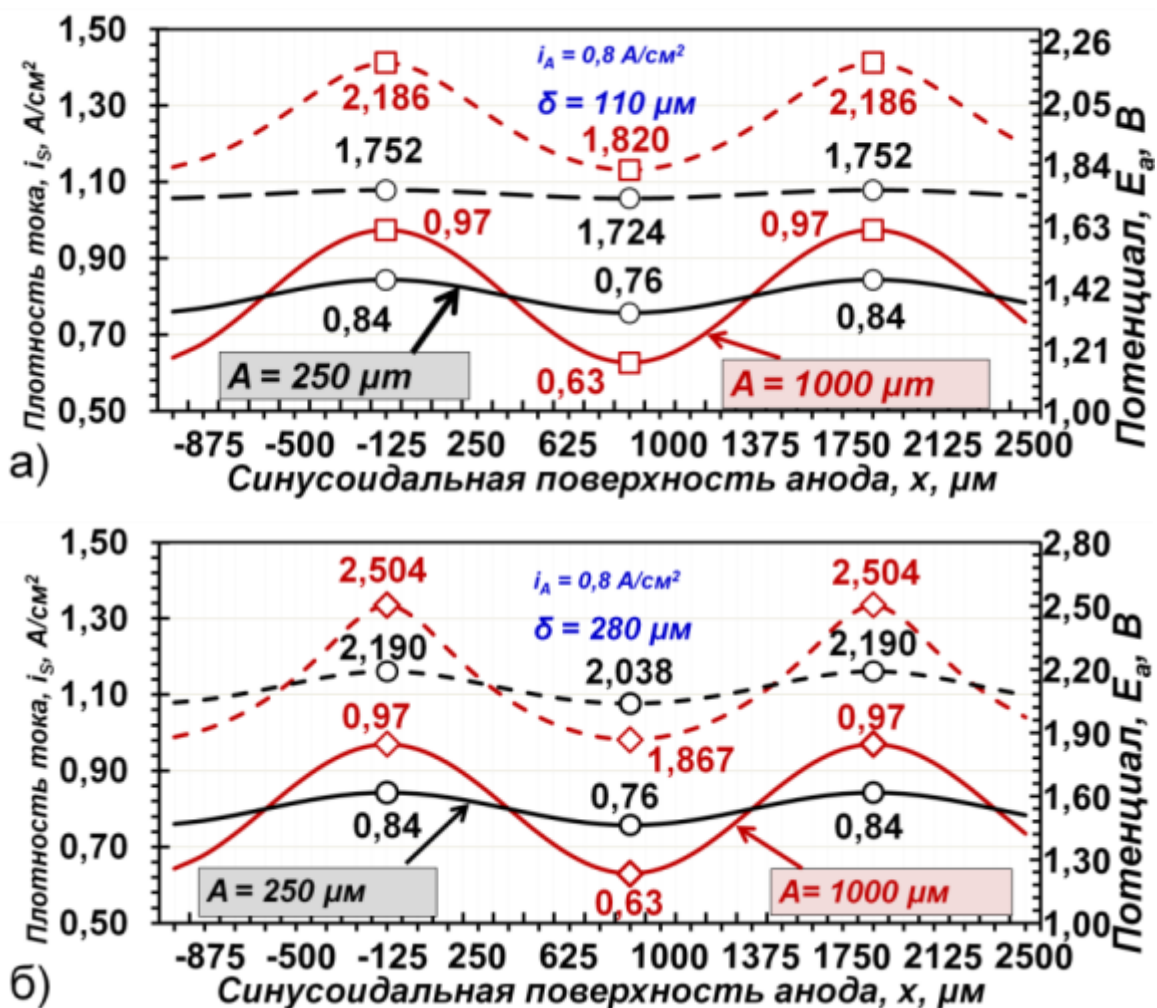
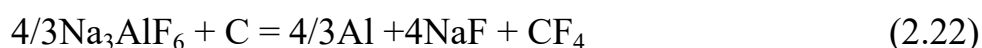


Рисунок 2.9 - Влияние высоты дефекта  $A$  и толщины диффузионного слоя  $\delta$  на распределение тока (сплошные линии) и потенциала (пунктирные линии) по поверхности угольного анода: черные линии ( $A = 250 \mu\text{m}$ ), красные линии ( $A = 1000 \mu\text{m}$ ); а)  $\delta = 110 \mu\text{m}$ , б)  $\delta = 280 \mu\text{m}$

Согласно рисунку 2.9а и 2.9б увеличение диффузионного слоя на 160 мкм соответствует увеличению анодного потенциала на гребнях поверхности примерно на 300 мВ. Этот факт свидетельствует о важности конвекции во время анодного процесса. Плохая конвекция «вынуждает» анод работать при более высоких потенциалах 2,0-2,4 В на гребнях. Эти значения потенциала соответствуют обратимым потенциалам выделения ПФУ. Таким образом, совместное выделение  $\text{CO}_2$  и  $\text{CF}_4$  может происходить вблизи гребней [14, 34] по реакции (2.22):



Со стандартным потенциалом  $E^0 = -2.5$  В.

Если электролиз ведут в легкоплавких электролитах или в суспензиях, то вязкость расплава будет выше по сравнению с промышленными расплавами. Таким образом,  $\delta$  будет выше, что уменьшит предельную плотность тока. В этих условиях для поверхностей с ярко выраженной физической неоднородностью (гребни, ребра, открытые поры, царапины и т. д.) можно было бы ожидать менее равномерного распределение тока и потенциала.

Когда предельная плотность тока на гребнях почти достигнута (рисунок 2.10) из-за достаточно высокого  $\delta$ , величина локального анодного потенциала на гребнях стремится к бесконечности. Это свидетельствует о переходе системы к реакциям с разложения фторидов. Значения рассчитанного распределения потенциала по гребням не являются абсолютными из-за ограничений уравнения (2.12), но, тем не менее, такие высокие значения вполне ожидаемы по эмпирическим данным. Результаты расчетов подтверждают данные о выделении ПФУ при предположительно нормальном электролизе, что свидетельствует о том, что однородное распределение тока и потенциала является важным фактором стабильности электролиза.

Эта ситуация особенно актуальна для анодов, выделяющих кислород. Распределение тока и потенциала менее однородно для инертных анодов из-за более низкой поляризуемости  $\beta$  по сравнению с углеродными анодами.

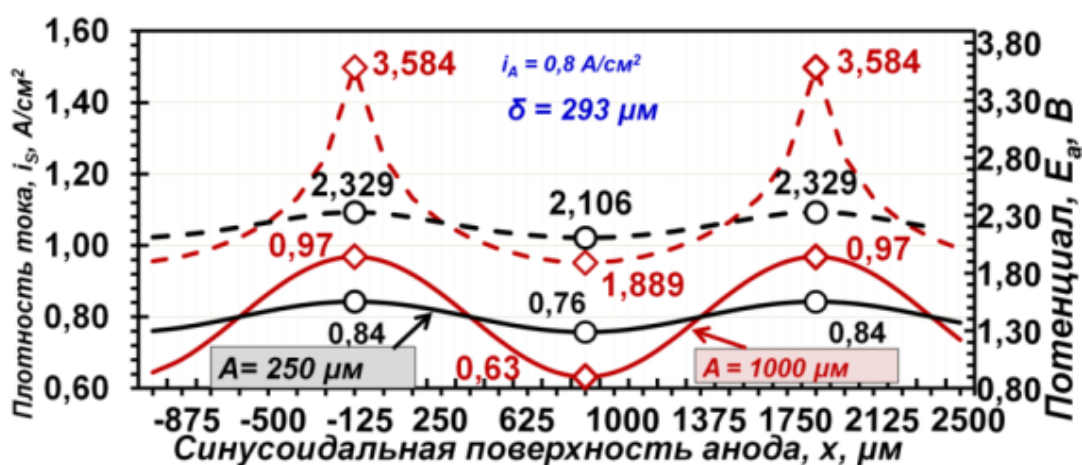


Рисунок 2.10 - Влияние высоты дефекта  $A$  на распределение тока (сплошные линии) и потенциала (пунктирные линии) по поверхности угольного анода: черные линии ( $A = 250$  мкм), красные линии ( $A = 1000$  мкм),  $\delta = 293$  мкм

На рисунке 2.11 показано распределение тока и потенциала на углеродном и инертном аноде. При прочих равных параметрах распределение тока на инертном аноде в два раза менее однородно (имеется в виду разница между значениями на гребнях и углублениях), чем на угольном аноде.

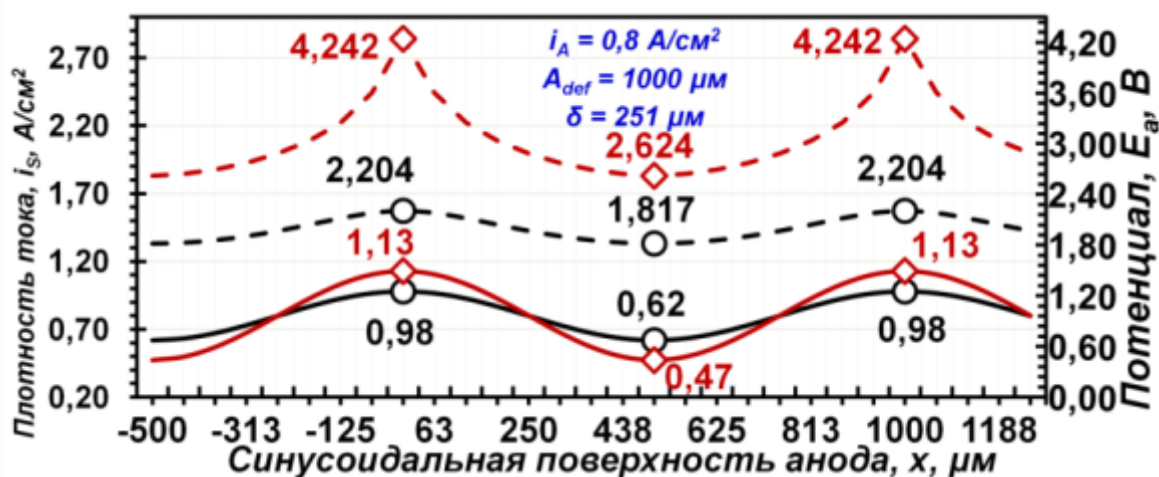


Рисунок 2.11 - Распределение тока (сплошные линии) и потенциала (пунктирные линии) по поверхности угольного (черные линии) и инертного анодов (красные линии);  $\delta = 251 \mu\text{м}$

Очевидно, что для анодов с одинаковой структурой поверхности и одинаковым  $\delta$  предельная плотность тока быстрее достигается инертным анодом. Опять же значения локального анодного потенциала на гребнях не являются абсолютными, но можно с уверенностью сказать, что в этих местах можно ожидать реакции (2.21). Также стоит отметить, что рассчитанные значения локального анодного потенциала (вблизи гребней) на инертном аноде соответствуют стандартному потенциалу выделения фтора [5, 73] согласно реакции (2.23):



Со стандартным потенциалом  $E^0 = -4.067 \text{ В}$ .

На рисунке 2.12 показано влияние толщины диффузионного слоя на распределение тока и потенциала. Важность конвекции и высокой концентрации глинозема очевидна. Видно, что поляризуемость (за счет соответствующего



перенапряжения) выравнивает распределение тока, но даже при 5 % массовой концентрации глинозема и  $\delta = 290$  мкм предельная плотность тока достаточно мала и может быть достигнута вблизи гребней поверхности анодного профиля.

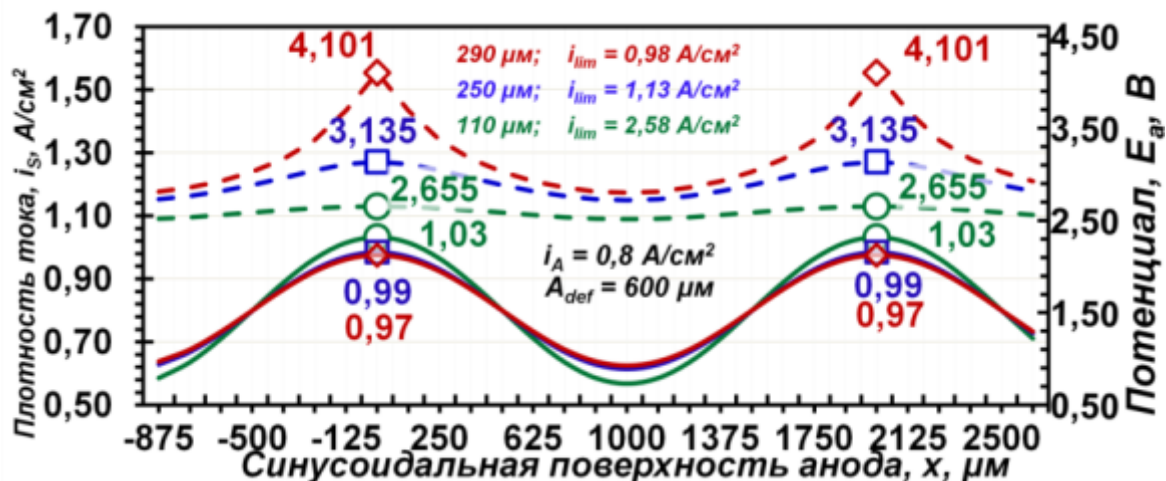


Рисунок 2.12 - Влияние толщины диффузионного слоя на распределение тока (сплошные линии) и потенциала (пунктирные линии) по профилю анода

Результаты по влиянию толщины диффузионного слоя на распределение тока и потенциала представляют интерес для технологий, в которых используются легкоплавкие электролиты или суспензии оксида алюминия. Низкая концентрация глинозема и слабая конвекция (значение  $\delta$ ) будут ограничивающими факторами для увеличения геометрической плотности анодного тока и, следовательно, для достаточной производительности. Предполагая, что вся поверхность гладкая и, следовательно, распределение тока равномерное, рассчитывается влияние толщины диффузионного слоя на потенциал анода (рисунок 2.13). Рассматриваемый процесс подразумевает использование легкоплавкого электролита на основе калиевого криолита ( $KO = 1,5$ ) при температуре процесса 850 °С.

Результаты показывают, что диапазон стабильности для анодного процесса выше при 0,5 А/см<sup>2</sup>. Для увеличения плотности тока необходимо подавать достаточное количество глинозема за счет интенсивного перемешивания электролита.

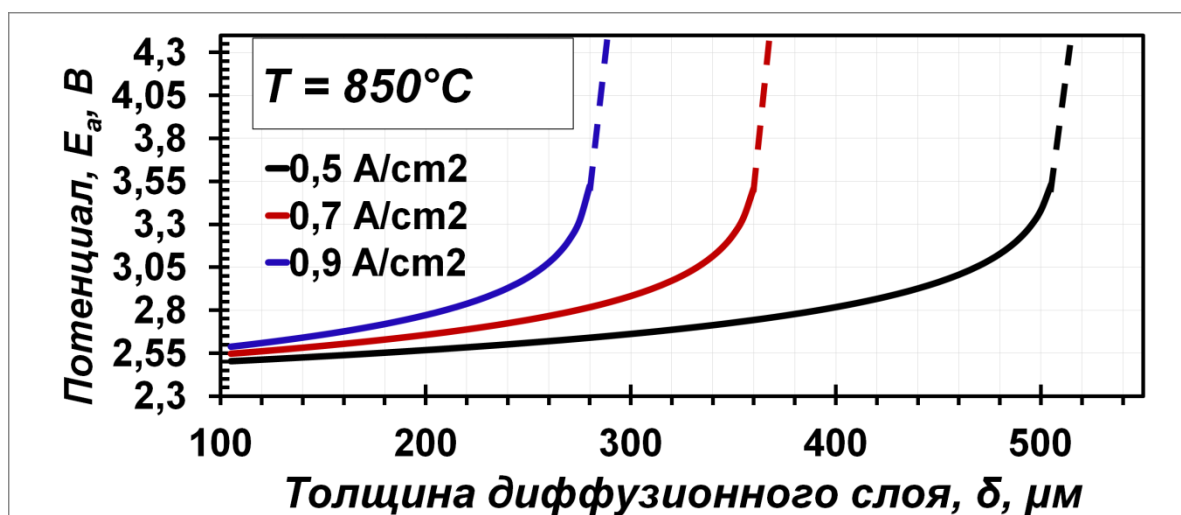


Рисунок 2.13 - Влияние толщины диффузионного слоя на анодный потенциал при разных значениях плотности тока для электродов с гладкой поверхностью

Наблюдаемое стремление анодного потенциала к бесконечности соответствует увеличению диффузионного перенапряжения.

Согласно рисунку 2.13, обеспечение стабильного электролиза с использованием твердых электродов является сложной задачей. Сильное экспоненциальное влияние толщины диффузионного слоя на потенциал анода указывает на важность снижения ограничений массопереноса. Для снижения  $\delta$  необходимо поддерживать хорошие условия перемешивания электролита в анодной области, а именно состав электролита, температуру, физико-химические свойства электролита, высокую концентрацию глинозема (особенно для инертных анодов).

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. Поэтому необходимо принять меры для уменьшения неоднородности поверхности перед электролизом.

### 2.3 Выводы по главе 2

С помощью теории распределения тока и потенциала и аналитического моделирования теоретически установлена функциональная связь между параметрами электролиза, формой анода, параметрами структуры поверхности анода и трендами третичного распределения тока и потенциала:

- Локальная плотность тока на краях (и подобных элементах структуры поверхности, таким как перфорации и решетки) примерно в 2 раза больше, чем на центральной части электрода.

- Увеличение «шероховатости» поверхности анода (исходной или во время электролиза) приведет к более неравномерному распределению тока и потенциала. Увеличивается риск пассивации анода или «катастрофической коррозии».

- Высокая концентрация глинозема является необходимым условием для поддержания высокой предельной плотности тока. Но следует отметить, что высокая концентрация глинозема увеличивает вязкость электролита, что, в свою очередь, может увеличить предельную плотность тока, поэтому необходимо определить оптимальную концентрацию глинозема.

- Анодное перенапряжение и, следовательно, поляризуемость анода положительно влияет на распределение тока и потенциала.

- Плохая конвекция электролита влечет за собой увеличение толщины диффузионного слоя и, следовательно, диффузионного перенапряжения. Несмотря на выравнивающий эффект перенапряжения на распределение тока и потенциала, большая толщина диффузионного слоя приведет к малой предельной плотности тока.

- Увеличение плотности тока требует более сложного контроля физических и химических свойств электролита.

По результатам расчетов указанных выше функциональных зависимостей необходимо определить возможные практические меры по стабилизации электролитического процесса:

1. Устранение «краевого» эффекта: исключить электродные детали, элементы и узлы с острыми кромками и соединениями, использовать электроды эллиптической формы с допустимым межэлектродным расстоянием [18].

2. Применение сложных технологий контроля параметров электролита в прианодной области, включая локальный контроль температуры, анализ состава электролита *in situ* и измерение напряжения в межэлектродном промежутке (применение сканирующих электродов сравнения) [58, 60, 89, 114].

Эти меры могут стать решением для устранения нестабильностей при электролитическом получении алюминия с вертикальными электродами.

На основании результатов полученных аналитических моделей, с учетом разработанных модельных представлений об электродных процессах при электролитическом получении алюминия с вертикальными электродами [88], требуется экспериментальное подтверждение влияния неравномерного распределения тока и потенциала на стабильность электролитического процесса, а также на скорость коррозии малорасходуемых анодов.

### ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА КГР С ВЕРТИКАЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

#### 3.1 Разработка методологии экспериментальных исследований распределения тока и потенциала

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. Необходимо учитывать геометрию, размеры не только электродов, но и самого реактора. Согласно Иблу [5] и теоретическим представлениям о распределении тока, качественным критерием равномерности распределения тока выступает число Вагнера, которое представляет собой соотношение (3.1) поляризуемости  $\beta$ , электрического сопротивления электролита  $\rho_{эл-т}$  и характеристической длины электрода  $L$  (в случае, когда длина электрода многократно превышает междуполосное расстояние):

$$Wa = \frac{\beta}{\rho_{эл-т} \cdot L} = \frac{R_a}{R_e} \quad (3.1)$$

Критерий Вагнера используется при расчете распределения тока и входит в уравнения (2.2) и (2.4).  $Wa = 0$  соответствует первичному, самому неравномерному, распределению тока; при  $Wa = \infty$  распределение тока будет абсолютно равномерным. Уравнение (3.1) также представляет собой отношение поляризационного сопротивления  $R_a$  (Ом·см<sup>2</sup>), вызванное кинетическими затруднениями, к локальному сопротивлению электролита  $R_e$  (Ом·см<sup>2</sup>). Чем выше  $R_e$ , тем более неравномерным будет распределение тока. С другой стороны, чем выше  $R_a$ , тем равномернее будет распределяться ток, несмотря на неравномерную геометрию электрода.

Если приложить вышеуказанные рассуждения о  $R_a$  и  $R_e$  к реальной электрохимической системе, то можно прийти к следующим предпосылкам о равномерности распределения тока по вертикальным электродам:

1. В простейшем случае электроды в электрохимической ячейке расположены таким образом, что не занимают все поперечное сечение ячейки, и, следовательно,  $R_e$  локально будет разным (рисунок 3.1).

2. Исходная геометрия электродов, характеризующаяся наличием острых углов, будет повышать неравномерность распределения тока.

3. Поляризационное сопротивление  $R_a$  до определенной степени будет сглаживать влияние локального сопротивления электролита  $R_e$ .

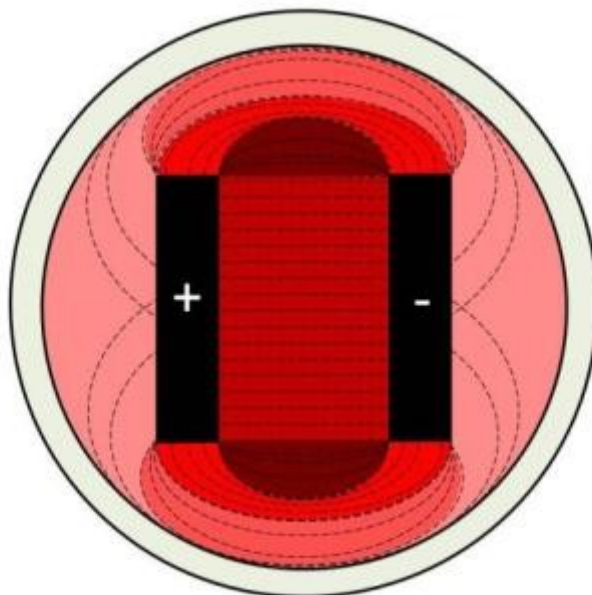


Рисунок 3.1 – схематическое представление распределения линий тока между электродами: цветные области обозначают локальную величину  $R_e$  – чем выше интенсивность цвета, тем меньше  $R_e$

Согласно разработанным аналитическим моделям распределения тока, а также вышеуказанным предпосылкам, при организации лабораторных исследований распределения тока необходимо учитывать:

- Величина  $\beta$  есть функция плотности тока  $i$  и перенапряжения  $\eta$  и до определенной степени оказывает положительное влияние на распределение тока. Однако она не может быть использована в качестве параметра контроля эксперимента ввиду того, что геометрическая плотность тока задается постоянной.

- Для выравнивания распределения тока, вариации локального сопротивления электролита  $R_e$  должны быть сведены к минимуму, т.е. площадь сечения электролита, подходящего к электродам должна быть одинаковой для каждого участка электрода (рисунок 2.2а).

- Использование электродов прямоугольной формы с меньшим поперечным сечением по сравнению с поперечным сечением электролита (см. рисунок 3.1) приводит к увеличению вариаций  $R_e$  и к невозможности организации равномерного распределения тока.

- Согласно соотношению (3.1) увеличение характеристической длины прямоугольного электрода  $L$  будет снижать  $\beta$  и, следовательно, снижать равномерность распределения тока.

Таким образом, в условиях лабораторного эксперимента с учетом данного теоретического обоснования представляет интерес проведение лабораторного электролиза криолитоглиноземного расплава с применением вертикальных металлических электродов двух вариантов геометрий: прямоугольной формы (заведомо неравномерное распределение тока) и эллиптической формы (снижение вариаций  $R_e$ , вызванных неравномерной геометрией).

Ожидается, что с одной стороны, неравномерное распределение тока на прямоугольных электродах приведёт к дестабилизации электролиза, повышенной коррозии малорасходуемых анодов, солевой пассивации катодов за счет изменения криолитового отношения в прикатодном слое электролита. С другой стороны, использование эллиптических электродов позволит добиться более равномерного распределения тока и, следовательно, стабильного процесса

электролитического получения алюминия, более низкой скорости коррозии малорасходуемых анодов.

### 3.2 Методика экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования проводились в два этапа: изучения распределения тока с использованием водной модели и лабораторного электролиза криолитоглиземного расплава.

#### 3.2.1 Методика исследований с использованием водной модели

Для лабораторного моделирования была выбрана двухэлектродная система в водном растворе. В качестве анода и катода использовались пластины, вырезанные из листа катодной меди. Реактором служила ячейка, выполненная из оргстекла. Выбранный состав электролита представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – состав электролита для лабораторной водной модели

Наименование реагента	Концентрация, г/л
$\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	160
$\text{H}_2\text{SO}_4$	180

Объем электролита составлял 0,5 л. Состав электролита подбирался в соответствии с составами промышленных электролитов для электролитического рафинирования меди. Плотность тока также подбиралась в соответствии с промышленными показателями и составила  $0,015 \text{ А/см}^2$ . Соответственно на аноде и катоде протекали электродные реакция (3.1) и (3.2) окисления и восстановления Cu:



Процесс велся при комнатной температуре с осуществлением периодического барботажа для выравнивания концентрации потенциалопределяющих ионов. На рисунке 3.2 представлены фотографии водной электрохимической ячейки.





Рисунок 3.2 – Конструкция ячейки водной модели с использованием медных электродов

Для ведения лабораторного электролитического процесса использовался лабораторный источник тока «LW-K3010D» (30 V/ 10 A). Источник работал в гальваностатическом режиме (Сила тока задавалась на уровне 0,15 A). Для мониторинга процесса в реальном времени, а также для регистрации данных напряжения ячейки использовался двухканальный электронный измеритель ТРМ 200 с протоколом RS-485. Регистрация данных осуществлялась каждые 10 минут. Для записи данных на компьютер использовался преобразователь интерфейса АС-4.

На рисунке 3.3 представлена фотография установки во время функционирования.



Рисунок 3.3 – Фотография установки с ячейкой водной модели

### **3.2.2 Методика экспериментальных исследований распределения тока в условиях криолитоглиноземного расплава**

Экспериментальные исследования распределения тока на вертикальных электродах при электролизе криолитоглиноземных расплавов проводились на основании общепринятых методик и подходов, применяемых при организации лабораторного электролитического процесса в расплавленных солях [14, 105].

В качестве вертикальных электродов использовались металлические пластины прямоугольной и эллиптической формы. Схемы ячеек соответственно представлены на рисунках 3.4 и 3.5. Материалами для электродов служили: сталь 10X18H10T, медь марки М1 и сплав Cu-Ni-Fe (65 % Cu, 25 % Ni, 15 % Fe). Подвод тока к электродам осуществлялся с помощью штырей из нержавеющей стали. Электроды крепились к токоподводам резьбовым соединением.

Реактором электрохимической ячейки служил графитовый тигель ввиду хорошей устойчивости графита к воздействию криолитоглиноземного расплава. Электролит представлял собой натриевый криолит с добавкой фторида алюминия и глинозема.

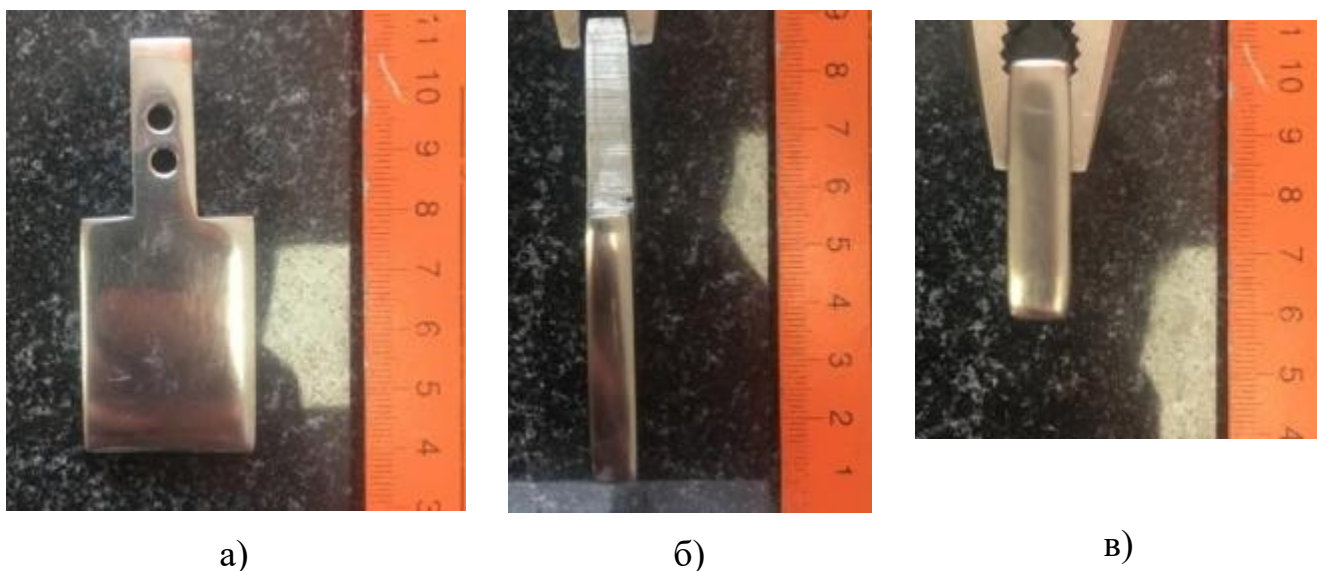


Рисунок 3.4 – Конструкция электродов прямоугольной формы в 3 проекциях: а) фронтальная, б) профильная, в) горизонтальная

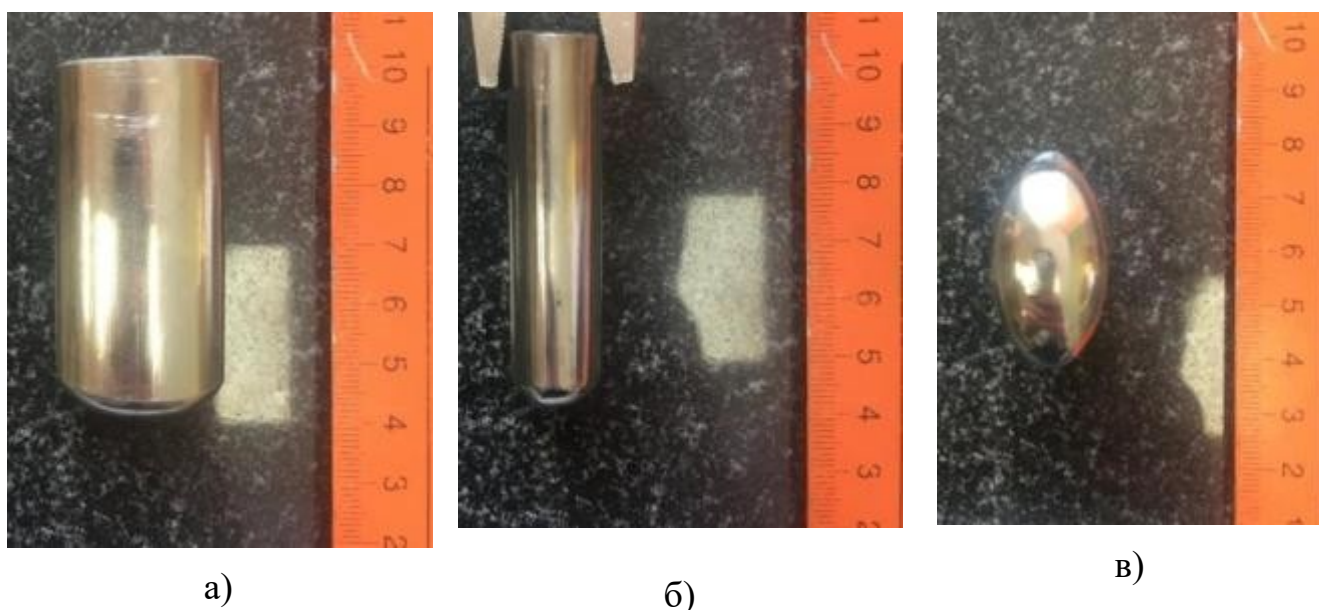


Рисунок 3.5 - Конструкция электродов эллиптической формы в 3 проекциях: а) фронтальная, б) профильная, в) горизонтальная

Электролит предварительно синтезировался с использованием  $\text{AlF}_3$  (ХЧ),  $\text{NaF}$  (ХЧ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ХЧ). Состав электролита представлен в таблице 3.2.

Выбранный состав электролита приближен к промышленному составу с криолиновым отношением 2,3. Концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9 %, соответствующая концентрации насыщения в электролите данного состава обеспечивала низкую скорость растворения корундовых чехлов электрода сравнения и термопары. Во

избежание попадания окалины в расплав при окислении токоподводов, последние защищались корундовыми трубками.

Таблица 3.2 – Состав электролита для проведения лабораторного электролиза КГР

Наименование	Концентрация, масс. %
NaF (ХЧ)	48,68
AlF <sub>3</sub> (ХЧ)	42,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ХЧ)	9

Схемы электрохимических ячеек с вертикальными прямоугольными и эллиптическими электродами представлены на рисунках 3.6 и 3.7 соответственно.

Для организации лабораторного электролиза использовался источник постоянного тока (выпрямитель инверторного типа СТРАТ-50ВА24). Мониторинг и регистрация данных напряжения ячейки, силы тока, электродного потенциала осуществлялись с использованием двухканальных электронных измерителей ТРМ200 с протоколом RS-485 в связке с преобразователями сигналов АС-4 для передачи и записи данных на персональный компьютер. Частота опроса для экспериментов с криолитоглиноземными расплавами составляла 1 точку в секунду.

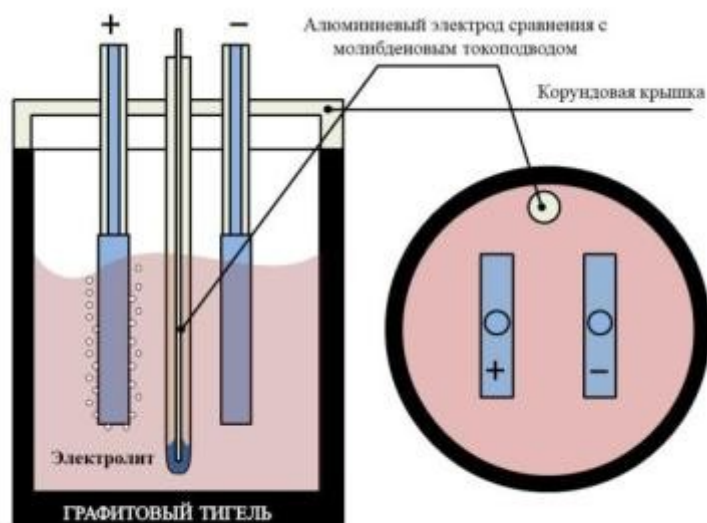


Рисунок 3.6 – схема электролитической ячейки для лабораторного электролиза с вертикальными электродами прямоугольной формы

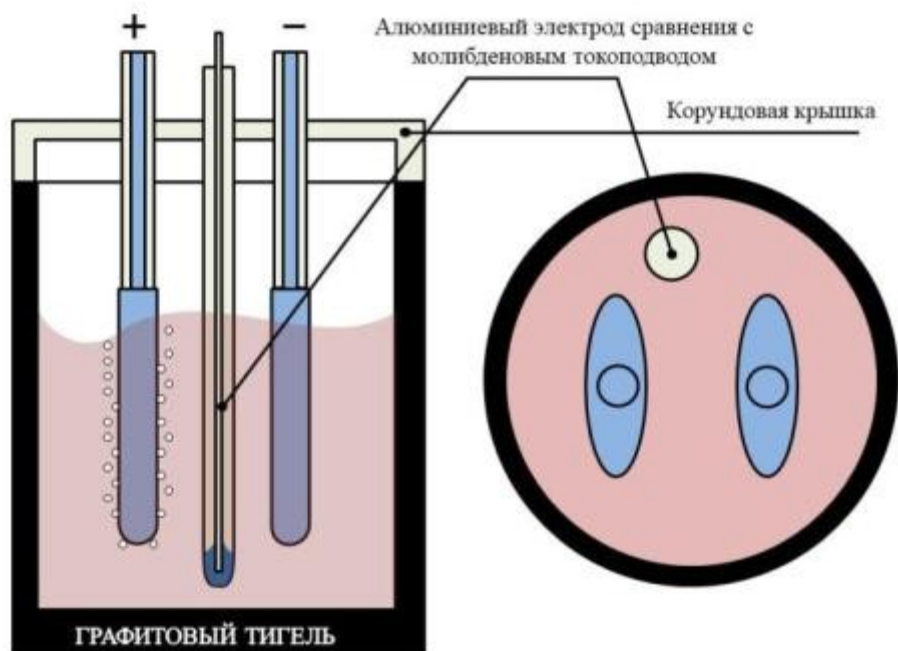


Рисунок 3.7 - схема электролитической ячейки для лабораторного электролиза с вертикальными электродами прямоугольной формы

### 3.2.3 Последовательность подготовки, запуска и ведение лабораторного электролиза с криолитоглиноземными расплавами

#### 3.2.3.1 Предварительная подготовка

Предварительная подготовка лабораторного электролиза начиналась с приготовления электролита заданного состава:

1. Соли электролита и глинозем шихтовались и засыпались в графитовой тигель, причем сверху обязательно формировался слой  $\text{NaF}$ , который, при расплавлении шихты, предотвращал улетучивание  $\text{AlF}_3$  ввиду высокого давления паров последнего.

2. Перед синтезом осуществлялась сушка всех компонентов электролита при  $400^\circ\text{C}$  для удаления влаги.

3. Тигель с шихтой устанавливался в стальную реторту (стакан из нержавеющей стали), при этом зазор между тиглем и ретортой заполнялся порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для предотвращения высокой скорости окисления тигля.

4. Вся собранная конструкция помещалась в вертикальную шахтную печь сопротивления с осуществлением плавного нагрева до  $1020^{\circ}\text{C}$  и выдержкой при этой температуре. Такая температура устанавливалась в связи с тем, что температура плавления самого легкоплавкого компонента шихты,  $\text{NaF}$ , составляет  $993^{\circ}\text{C}$ .

5. После полного расплавления шихты полученный расплав выливался в стальную форму.

6. Полностью остывший электролит подвергался грубому измельчению до порошка.

### 3.2.3.2 Сборка электрохимической ячейки и запуск электролиза

Следующий этап подготовки эксперимента представлял собой сборку непосредственно электрохимической ячейки для ее установки в шахтную печь:

1. Загрузка синтезированного электролита заданной массы. Масса электролита рассчитывалась исходя из необходимого уровня расплава и объемов погружаемых электродов. Плотность электролита заданного состава (таблица 3.2) принималось равной  $2,05 \text{ г/см}^3$ , согласно существующим эмпирическим соотношениями [57, 105].

2. Установка тигля в реторту и печь сопротивления аналогично п. 3 (см. раздел предварительной подготовки).

3. Установка термопары ТХА в зазор между тиглем и ретортой для более точного контроля температуры во время экспериментов.

4. Нагрев ячейки до рабочей температуры  $\sim 960\text{-}970^{\circ}\text{C}$ .

5. Установка электродов в ячейку после расплавления электролита, подключение силовых и измерительных проводов к электродам.

6. Включение тока. Плотность тока устанавливалась на уровне  $0,8 \text{ А/см}^2$ .

Схематичное изображение высокотемпературной лабораторной установки для проведения электролиза криолитоглиноземных расплавов представлено на рисунке 3.8.



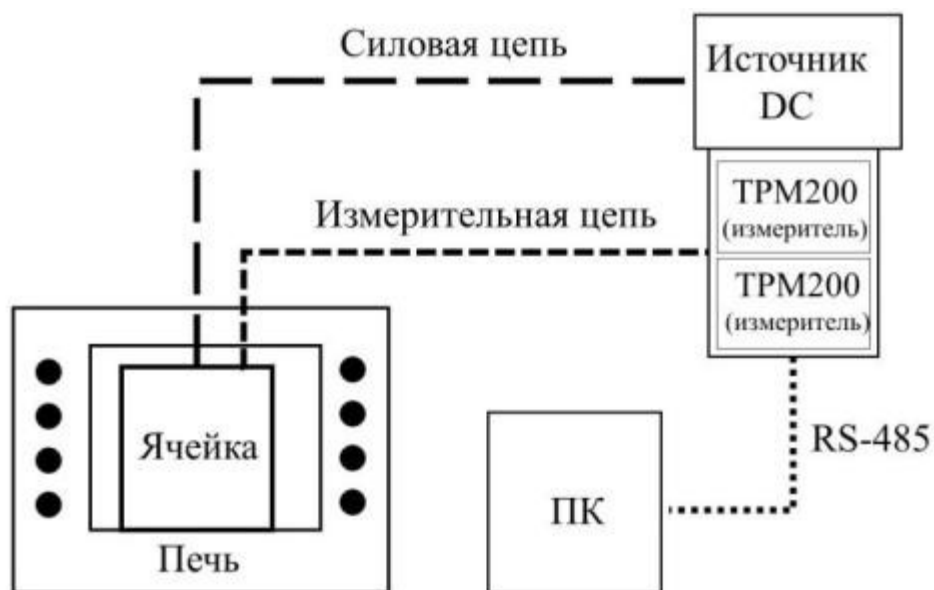


Рисунок 3.8 – схема лабораторной установки

Фотографии отдельных узлов лабораторной установки представлены на рисунке 3.9.



а)



б)



в)

Рисунок 3.9 – Узлы лабораторной установки: а) ячейка в собранном виде перед установкой в печь; б) установка во время работы; в) измерительный узел установки

### 3.3 Экспериментальное исследование влияния распределения тока и потенциала на электролитический процесс

#### 3.3.1 Экспериментальные исследования с водной моделью

Электролиз меди в водной ячейке проводился непрерывно более 140 часов. График зависимости напряжения ячейки от времени приведен на рисунке 3.10.

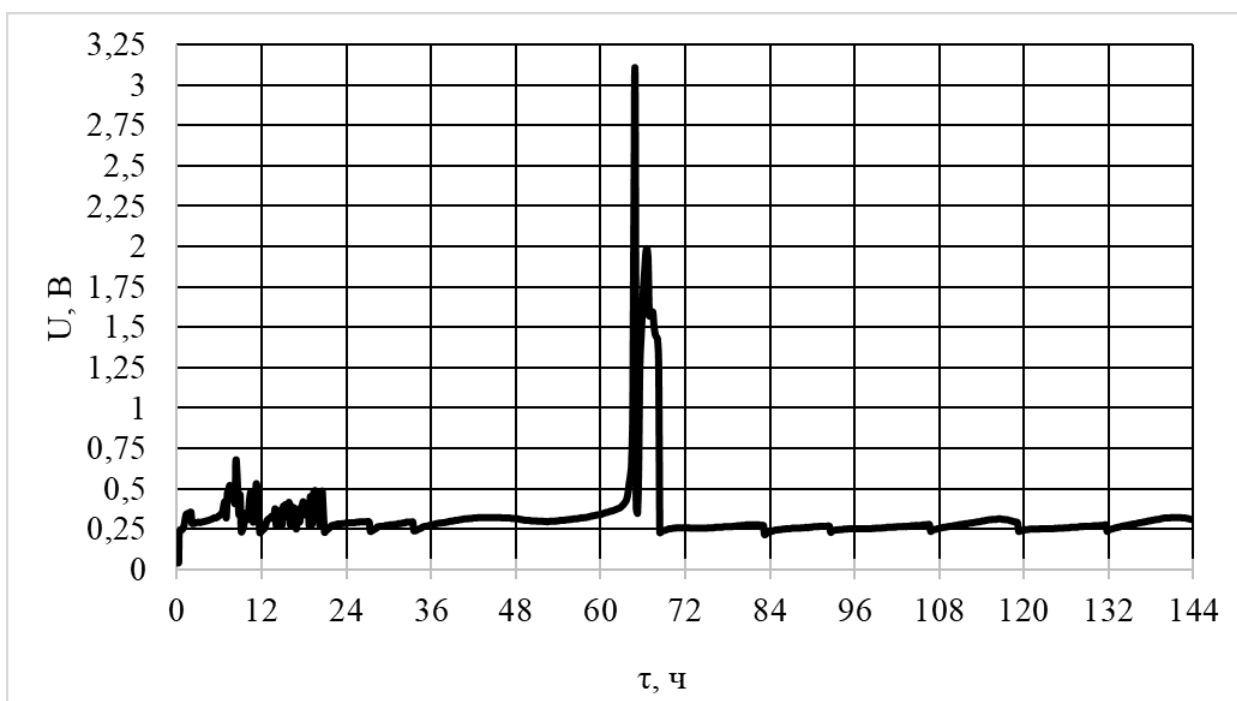


Рисунок 3.10 – зависимость напряжения ячейки от времени (электролиз на водной модели)

Полученная зависимость свидетельствует о нестабильности электролиза в первые 24 часа эксперимента. Средняя амплитуда осцилляций напряжения в этот промежуток времени составляет порядка 250 мВ. Так как барботаж раствора осуществлялся периодически, наблюдаемая нестабильность свидетельствует об увеличении диффузионных затруднений – повышении диффузионного перенапряжения. Вдобавок, изначальная геометрия электродов, характеризующаяся наличием ярко выраженных углов и ребер, свидетельствует о наименее равномерном распределении тока в первые 24 часа опыта.

С 24 по 60 часы эксперимента процесс стабилизировался. Причиной стабилизации с уверенностью можно назвать изменение геометрии электродов в процессе электролитического процесса. Это было заметно при наблюдении за состоянием поверхности электродов еще во время проведения эксперимента. Характерные впадины в этот промежуток времени соответствуют проведению барботажа раствора ячейки.

С 60 по 72 часы наблюдается резкий скачек напряжения, означающий процесс электродной пассивации. Данная аномалия была вызвана ввиду принятого решения об увеличении промежутка времени между сеансами



барботажа. Как только был проведен барботаж, и концентрация потенциал определяющих ионов выровнялась, процесс стабилизировался.

Далее на протяжении оставшегося времени процесс шел стабильно, барботирование производилось регулярно, что заметно на графике. После 144 часов эксперимента, было принято решение его остановить для изучения изменения геометрии электродов.

Следующим этапом стал анализ изменения геометрии электродов на предмет особенностей распределения тока. В результате эксперимента, медный анод сильно истончился и практически разрушился, что сделало невозможным анализ изменения его геометрии на предмет изучения распределения тока. Таким образом, дальнейший анализ посвящен медному катоду. На рисунке 3.11 представлены фотографии медного катода после эксперимента.

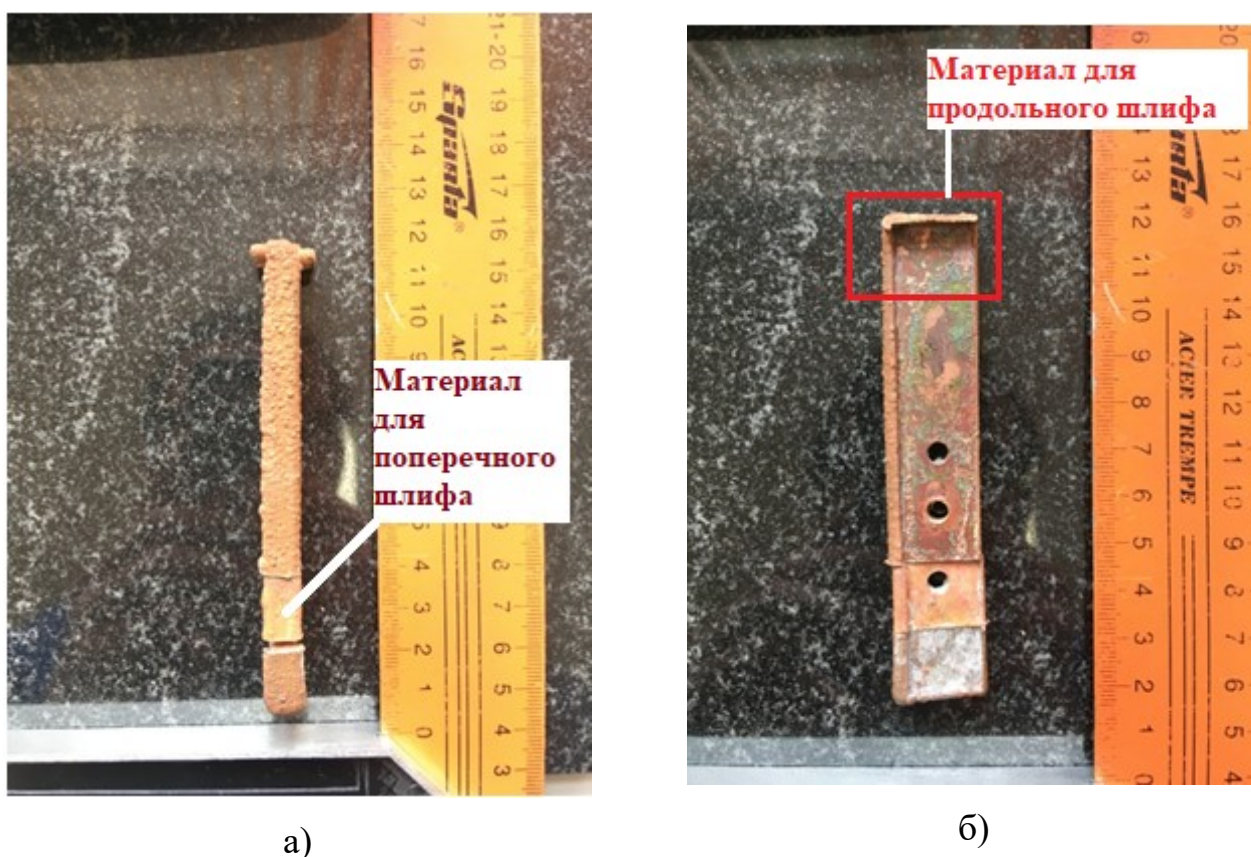


Рисунок 3.11 – фотографии катода после эксперимента: а) фронтальная проекция; б) профильная проекция

На рисунке заметно изменение геометрии электрода, особенно со стороны, которая была обращена к междуполосному зазору между анодом и катодом. На нижнем крае катода, очевидно, наблюдалась локальная повышенная плотность тока. Интересным является факт, что на верхней торцевой части катода образовалась, своего рода, «шапка» из восстановленной катодной меди. Объяснить этот феномен довольно затруднительно, однако, видимо за счет конвективных потоков электролита, циркулирующих по объему ячейки, локальная концентрация ионов меди в верхней области над катодом была достаточно высокой на протяжении всего эксперимента.

После предварительной оценки поверхности катода, было сделано два шлифа, один из которых был получен поперечным разрезом нижней части электрода, а второй – продольным разрезом в области получившейся «шапки». Фотографии шлифов приведены на рисунке 3.12.

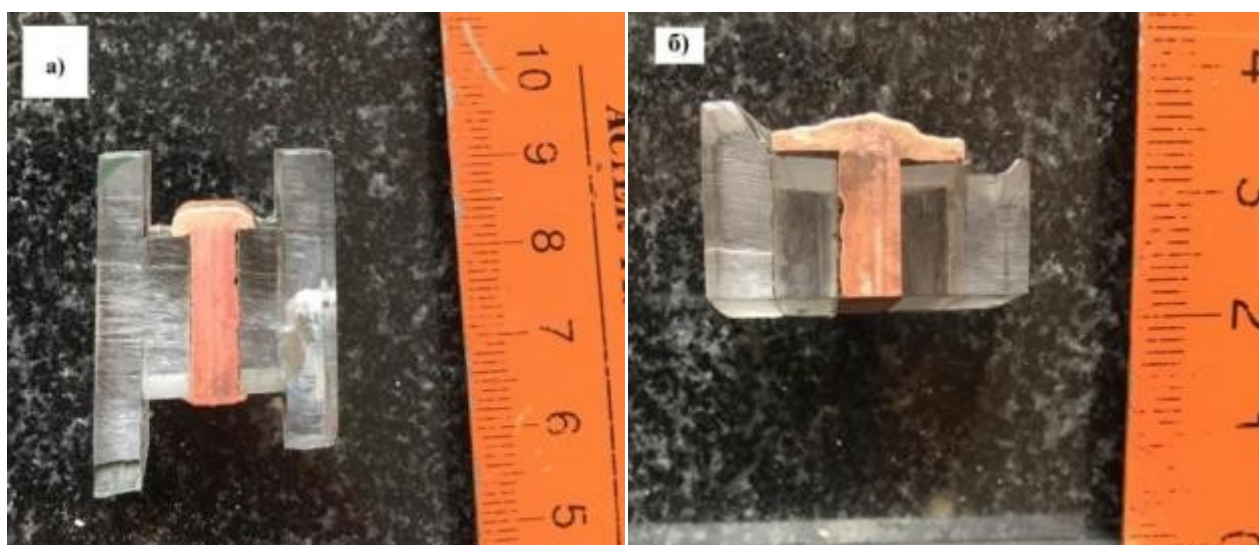


Рисунок 3.12 – фотографии шлифов, выполненных из катода: а) поперечный шлиф нижней части катода (вид сверху); б) продольный шлиф верхней части катода (вид спереди)

Поверхности образцов были отшлифованы шлифовальными шкурками и отполированы на войлочном полотне с нанесением пасты ГОИ. Далее образцы были подвергнуты травлению в растворе соляной кислоты и перекиси водорода (50 % HCl (10 %) + 50 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3%)).

Полученные образцы затем исследовались на предмет структуры, полученной в результате электролиза. На рисунке 3.13 представлены фотографии поперечного разреза нижней части катода, сделанные на оптическом микроскопе с 5-х увеличением. На фотографиях отчетливо видна граница между изначальной геометрией электрода и той, что образовалась в результате катодного восстановления. Структура кристаллов восстановленной меди имеет радиальный характер вблизи краев изначальной поверхности электродов. Линии такой радиальной структуры, по-видимому, параллельны линиям тока, подобно схемам на рисунках 2.2б и 3.1.

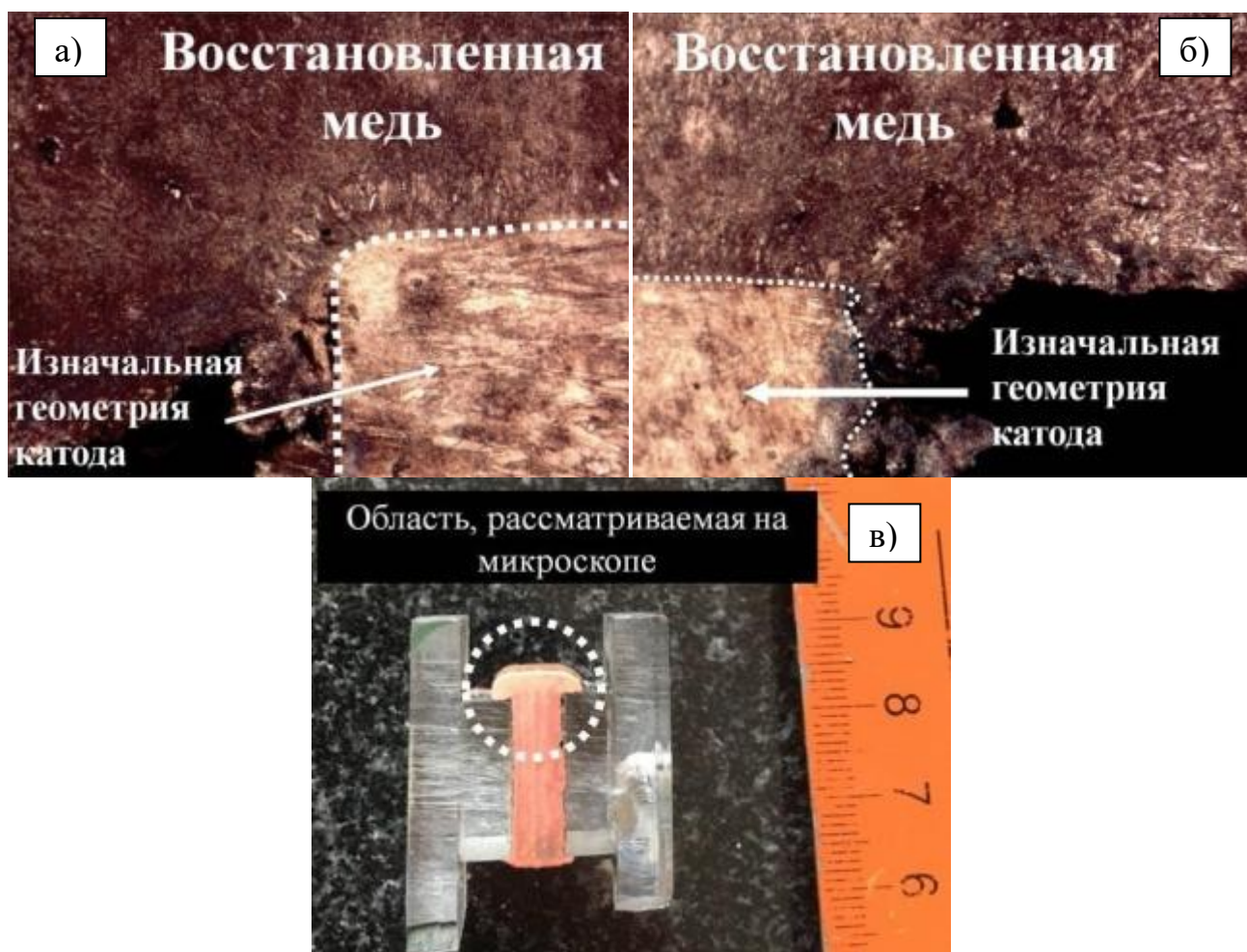


Рисунок 3.13 – снимки шлифа поперечного разреза катода, полученные оптической микроскопией (увеличение 5х): а) левый угол передней части; б) правый угол передней части; в) общий вид шлифа с областью, анализируемой на микроскопе



На рисунке 3.14 представлены снимки поперечного разреза нижней части катода со стороны противоположной от анода. Несмотря на то, что это сторона не была обращена к аноду, локальная плотность тока в этой области была довольно большой, и, также заметна концентрация линий тока на краях изначальной поверхности электрода.

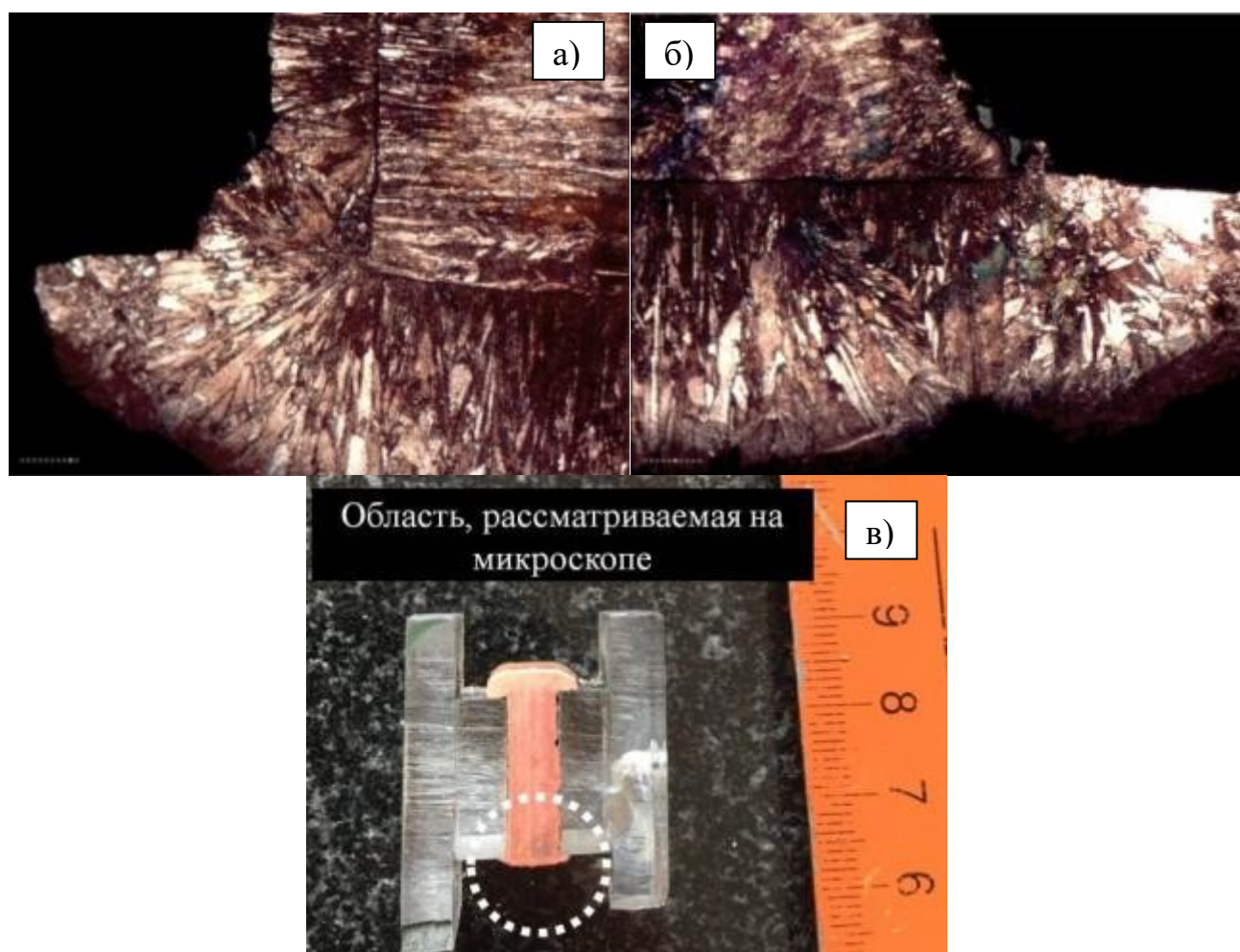


Рисунок 3.14 - снимки шлифа поперечного разреза катода, полученные оптической микроскопией (увеличение 20х): а) левый угол задней части; б) правый угол задней части; в) общий вид шлифа с областью, анализируемой на микроскопе

Полученная микроструктура также имеет радиальный характер расположения кристаллов, соответствующий линиям тока. Полученный результат подтверждает зависимость распределения тока от локального сопротивления электролита  $R_e$ . Действительно, сопротивление электролита выше со стороны

задней части электрода, однако это не становится фактором, исключающим протекания в этой области электрохимической реакции.

На рисунке 3.15 результаты оптической микроскопии для продольного шлифа показали схожие результаты. Радиальная структура кристаллов также имеет место.

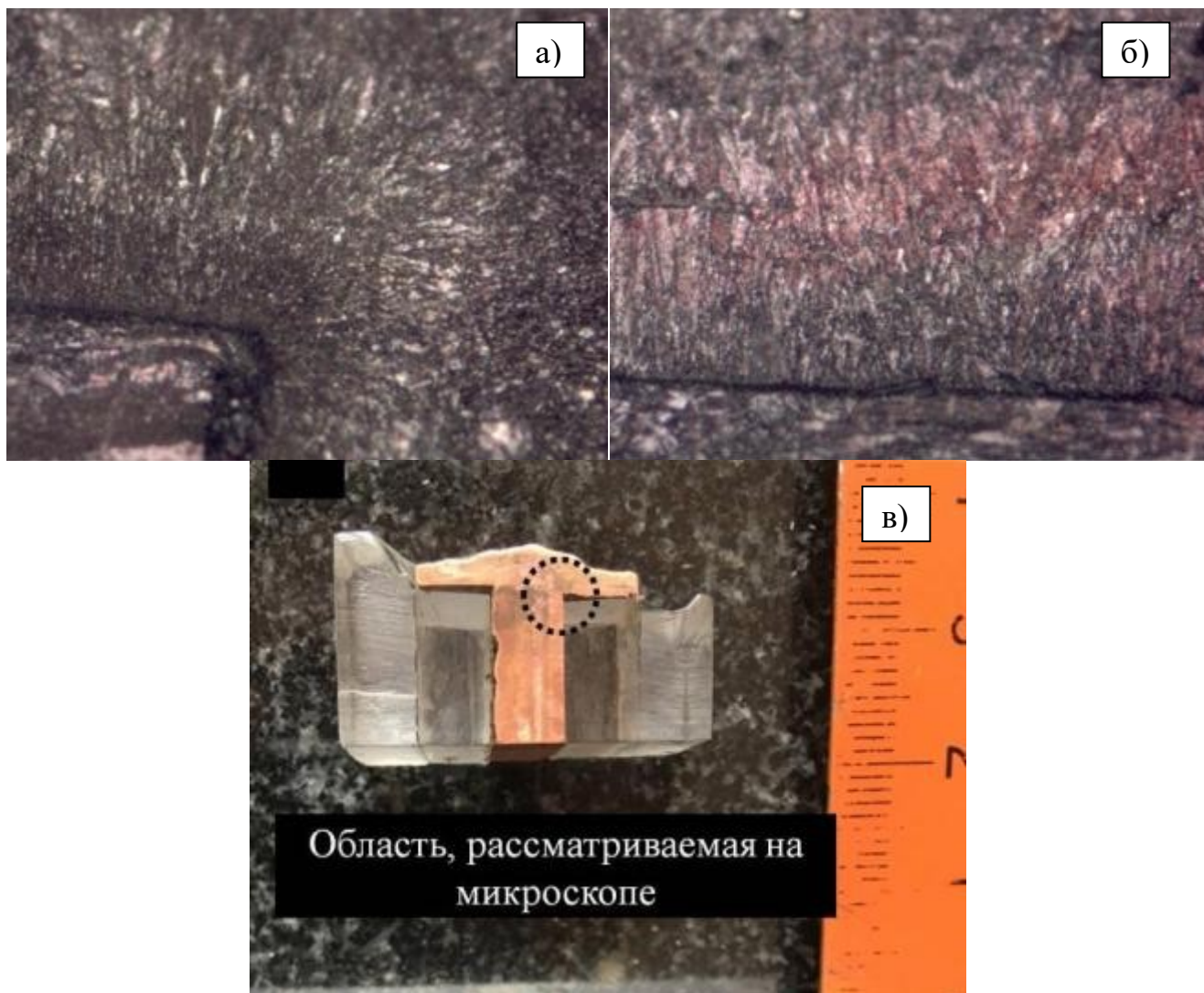


Рисунок 3.15 - Снимки шлифа продольного разреза катода, полученные оптической микроскопией (увеличение 5х): а) правый угол «шапки»; б) граница между изначальной поверхностью электрода и слоем восстановленной меди; в) общий вид шлифа с областью, анализируемой на микроскопе

Большой интерес вызывают снимки края верхней части «шапки» на рисунке 3.16. Осажденная медь имеет четко выраженную слоистую структуру, что можно связать с периодическим изменением величины локальной плотности тока в этой области. Направление роста кристаллов структуры каждого последующего слоя

повторяет направление предыдущих соответственно линиям тока. По-видимому, при проведении периодического барботажа раствора электролита интенсифицировался массоперенос потенциал определяющих ионов к поверхности катода, что вызывало резкое изменение локальной плотности тока.



Рисунок 3.16 - Снимки шлифа продольного разреза катода, полученные оптической микроскопией (увеличение 20х): а) верхушка «шапки»; б) общий вид шлифа с областью, анализируемой на микроскопе

Как можно заметить из вышеприведенных фотографий шлифов, подходящие к меди с двух сторон кусочки оргстекла (остатки реактора электрохимической ячейки) дают представление об организации граничных условий для системы. Очевидно, что сформированная границами электрода и стенок из оргстекла область характеризуется довольно большим поперечным сечениями электролита, подходящего к поверхности электрода. В этих условиях, за счет ожидаемо неравномерного распределения тока с концентрацией линий тока на краях, геометрическая конфигурация поверхности катода значительно отличается от изначальной геометрии. Так, прямоугольная форма электрода постепенно трансформируется в эллиптическую форму. Уже упомянутое выше при обсуждении кривой на рисунке 3.10 постепенное изменение геометрии электрода от прямоугольной к эллиптической приводит к более равномерному распределению тока, что согласуется с теоретическими представлениями аналитического моделирования и теории распределения тока и потенциала.

По результатам экспериментальных исследований, проведенных с использованием водной модели можно сделать вывод, что использование эллиптической формы в качестве изначальной геометрии электродов обеспечивает более равномерное распределение тока. При этом, важным фактором стабильности электролиза остается наличие интенсивного перемешивания раствора электролита. Полученные результаты согласуются с выводами, сделанными во 2 главе настоящей работы.

### **3.3.2 Экспериментальные исследования с применением вертикальных электродов в криолитоглиноземных расплавах**

Исследования распределения тока и потенциала по поверхности малорасходуемых вертикальных электродов представляли собой серию экспериментов, заключавшихся в проведении лабораторного электролиза с использованием электродов с разной изначальной геометрией: прямоугольной и эллиптической. В качестве материала электродов использовали нержавеющую сталь, медь и сплав системы Cu-Ni-Fe (65 % Cu, 25 % Ni, 15 % Fe), соответствующий одному из самых перспективных составов малорасходуемого анода.

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. Одним из вариантов улучшения смачиваемости материала катода алюминием является использование композитных углеродных материалов с различными добавками [15]. Однако, для целей настоящего исследования, посвященному распределению тока по поверхности вертикальных электродов, металлический катод обладает лучшей смачиваемостью алюминием по сравнению с углеродом.

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.

### 3.3.2.1 Электролиз с электродами прямоугольной формы

Первый эксперимент проводился с использованием прямоугольных медных электродов (ЭПМ1). На рисунке 3.17 представлена зависимость напряжения ячейки от времени эксперимента.

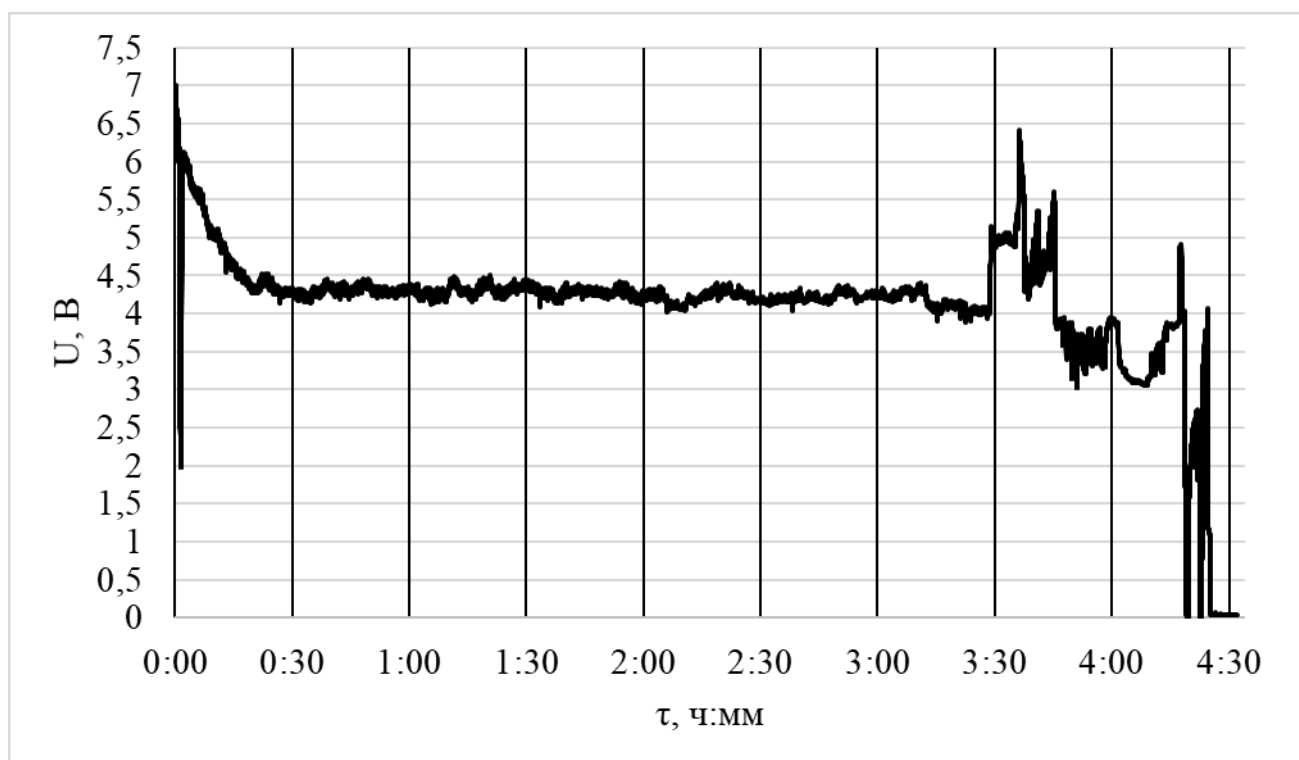


Рисунок 3.17 – Зависимость  $U$  от  $\tau$  для ЭПМ1

Согласно полученной кривой первые 3 часа эксперимента процесс шел довольно стабильно. Однако после 3,5 часов процесс дестабилизировался, что заметно по амплитуде осцилляций напряжения порядка 1-1,5 В. Глинозем подавался в ячейку каждый час. В результате анализа состояния электродов после эксперимента (рисунок 3.18), на аноде наблюдалось отслоение оксидного слоя, что могло послужить причиной резкого изменения напряжения. Катод при этом показал хорошую смачиваемость алюминием, однако при восстановлении алюминия на поверхности меди начал образовываться легкоплавкий сплав Al-Cu, что привело к постепенному расплавлению и растеканию электрода с



последующей потери стабильности геометрической конфигурации. Подобная картина наблюдалась в нескольких других экспериментах медными электродами, после чего, было принято решение отказаться от использования электродов, выпаленных из этого материала.



Рисунок 3.18 – Состояние электродов после эксперимента ЭПМ1

Следующим тестируемым материалом была выбрана нержавеющая сталь марки 10X18H10T. Сталь данной марки классифицируется как коррозионностойкая, жаропрочная, что явилось причиной выбора этого материала для экспериментов. В результате первого эксперимента со стальными электродами прямоугольной формы (ЭПС1) была получена зависимость напряжения от времени опыта, представленная на рисунке 3.19.

Согласно кривой напряжения, процесс характеризуется высокой нестабильностью для довольно кратковременного эксперимента. Для того чтобы оценить является ли причиной дестабилизации электродный процесс и какой именно, в расплав погружался алюминиевый электрод сравнения. В данном эксперименте разница потенциалов между рабочим электродом (измерения проводились поочередно для анода и катода) и алюминиевым электродом сравнения измерялась с помощью обычного мультиметра. В таблице 3.3 приведены результаты показаний мультиметра в процессе эксперимента.

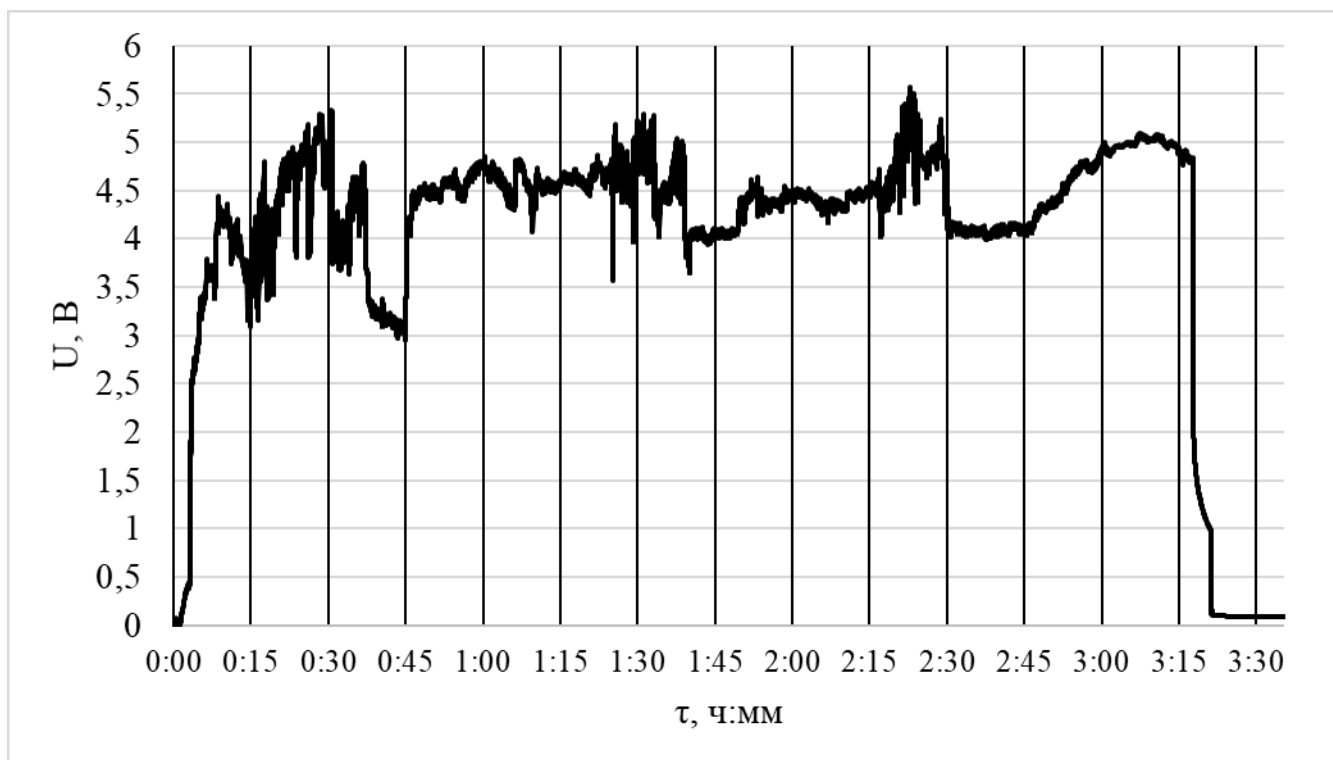


Рисунок 3.19 – Зависимость  $U$  от  $\tau$  для ЭПС1 (электроды прямоугольные стальные)

Таблица 3.3 – результаты измерений разности потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения для эксперимента ЭПС1

Время опыта, мин	$E_a$ , В	$E_k$ , В
0	2,95	-1,20
10	3,20	-1,23
20	3,35	-1,17
30	3,10	-1,24
43	2,7	-1,38
70	3,41	-1,35
143	3,33	-2,45
165	3,24	-1,76
190	3,19	-2,33

Согласно таблице 3.3 в среднем разность потенциалов между электродом сравнения и анодом была довольно стабильная. В районе 35 минуты эксперимента наблюдалось резкое падения напряжения около 500 мВ. Этому скачку соответствовал снижение анодного потенциала на 43 минуте.

Катодный потенциал относительно электрода сравнения также был довольно стабильным, судя по измеряемым значениям. Наблюдалось два скачка

катодного потенциала, которые сопоставимы со скачками напряжения: первый на 143 минуте, второй – на 190. По-видимому, данные скачки могут быть связаны с солевой пассивацией поверхности катода. Из-за снижения концентрации  $AlF_3$  в прикатодном слое в результате его электрохимического расхода, наблюдается увеличение криолитового отношения. Если температура ликвидуса в прикатодном слое начинает превышать температуру расплава, то на поверхности катода может начаться процесс кристаллизации электролита с последующей пассивацией.

Стоит отметить, что измеряемые электродные потенциалы включают в себя омическое падение напряжения между электродом и электродом сравнения. Обычно для исключения омической составляющей электродного потенциала применяется метод прерывания тока, в результате которого происходит мгновенное отключение тока, при этом опрос измерительного прибора, записывающего сигнал, происходит с частотой нескольких МГц [89]. Однако, исходя из возможностей оборудования, использованного в настоящей работе, приблизительная оценка разницы потенциалов между анодом и катодом производилась после выключения тока с заданной частотой опроса. Такой упрощенный метод применялся в промышленности после отключения тока на электролизерах [60]. На рисунке 3.20 представлена кривая релаксации напряжения ячейки после отключения тока. Момент выключения тока соответствует резкому падению напряжения и исчезновению омического падения напряжения. Обычно за значение разницы потенциалов без омической составляющей принимается первая точка после резкого падения напряжения. В настоящем случае, за разницу потенциалов между анодом и катодом следует принять точку со значением 2,56 В, что приблизительно соответствует равновесному потенциалу выделения кислорода на стальном аноде [100].

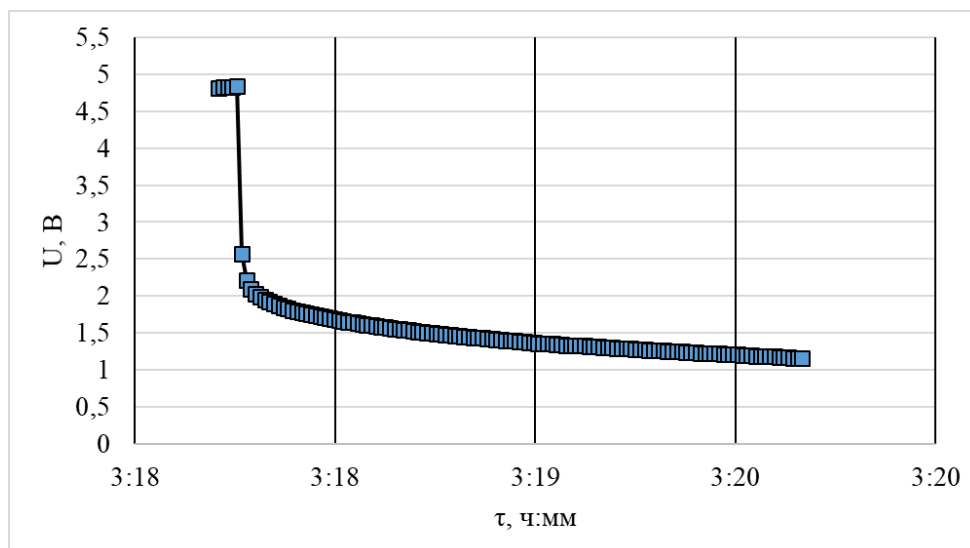


Рисунок 3.20 – Кривая релаксации напряжения ячейки после отключения тока

При визуальном осмотре электродов после эксперимента была обнаружена довольно сильная коррозия анода. Оксидный слой имел рыхлую и пористую структуру. Потеря массы анода составила порядка 23 %. Характерной особенностью изменения изначальной геометрии стального анода является скругление ребер анода. На поверхности катода в результате электролиза образовался твердый осадок, который был замечен еще в расплаве. Так как температура процесса поддерживалась постоянной за счет внешнего нагрева печи, температура ликвидуса наблюдаемого осадка составляла более 990 °С. На рисунке 3.21 представлены фотографии стальных прямоугольных электродов после эксперимента.

Согласно результатам лабораторных и укрупненных исследований [24, 32] осадки, образующиеся на вертикальных катодах, являются причиной солевой пассивации. Солевая пассивация представляет собой кристаллизацию криолита на поверхности катода из-за изменения криолитового отношения электролита вблизи границы раздела электролит-металл. Известно, что температура ликвидуса натриевого криолита составляет 1011 °С, следовательно, при рабочей температуре процесса около 960-970 °С, на поверхности вертикального катода будет образовываться осадок.

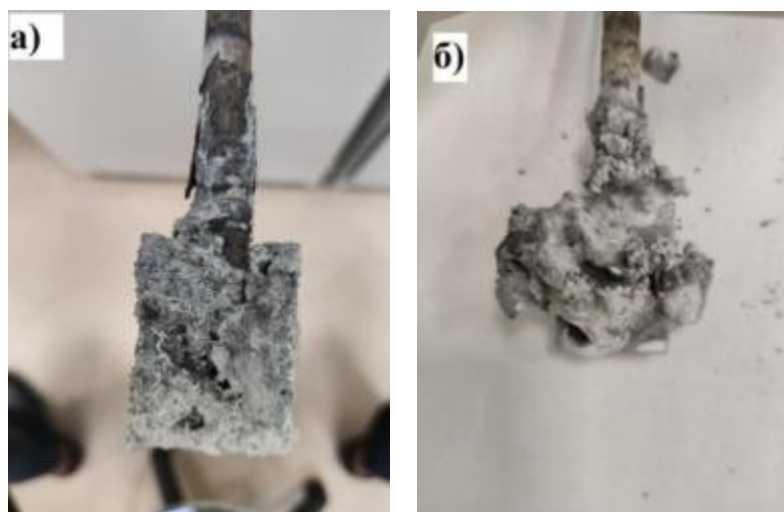


Рисунок 3.21 – фотографии стальных прямоугольных электродов после эксперимента: а) анод; б) катод, покрытый тугоплавким осадком

Для проверки предположений о катодной солевой пассивации, образец катодного осадка был подвергнут рентгенофлуоресцентному анализу. Результаты анализа представлены в таблице 3.4. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа, основными элементами, составляющими катодный осадок, является F, Na, Al и Cu. Стоит отметить, что данный анализ не учитывает кислород, который очевидно должен присутствовать хотя бы в составе  $Al_2O_3$ . Вдобавок присутствующие 14 % Cu с большой вероятностью образуют интерметаллиды с Al при катодном процессе. В этой связи, определить, какие именно соединения составляют элементы, не представляется возможным.

Таблица 3.4 – результаты количественного рентгенофлуоресцентного анализа катодного осадка

Аналит	Результат, %	Аналит	Результат, %
F	42.4536	Fe	0.1007
Na	26.6444	As	0.0916
Al	16.3056	P	0.0282
Cu	14.1785	K	0.0256
Si	0.1563	Ca	0.0156

Для более состоятельной характеристики состава катодного осадка был также проведен рентгенофазовый анализ для качественного определения фазовых соединений. Результаты анализа представлены на рисунке 3.22.

```

***** SEARCH / MATCH RESULT *****
Group Name : nacl
Data Name  : 341-gor
File Name  : 341-gor.PSE
Sample Name :
Comment   :
<Entry Card>
No.  Card      Chemical Formula          S      L      d      I      R
      Chemical Name (Mineral Name)          Dx     WT%    S.G.
1  36-1455 NaF      0.314 0.400 ( 2/11) 0.393 ----- 0.157
      Sodium Fluoride ( Villiaumite )          -----
2  4-0836 Cu       0.994 1.000 ( 3/ 8) 0.970 ----- 0.970
      Copper ( Copper, syn )                   8.94      Fm3m
3  25-0772 Na3AlF6 0.456 0.250 (13/52) 0.885 ----- 0.221
      Sodium Aluminum Fluoride ( Cryolite, syn ) 2.97      P21/n

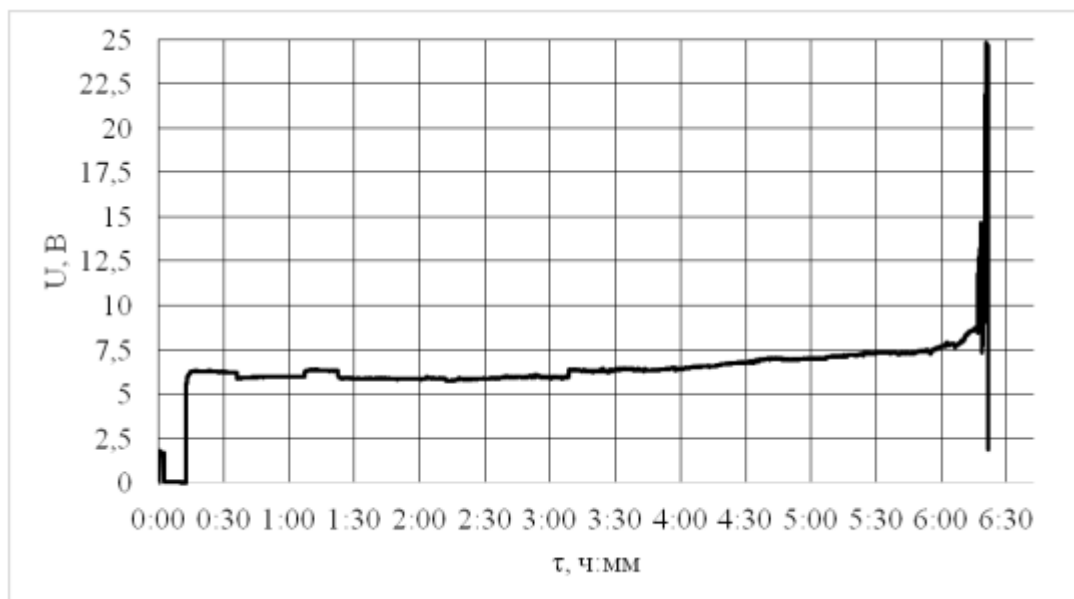
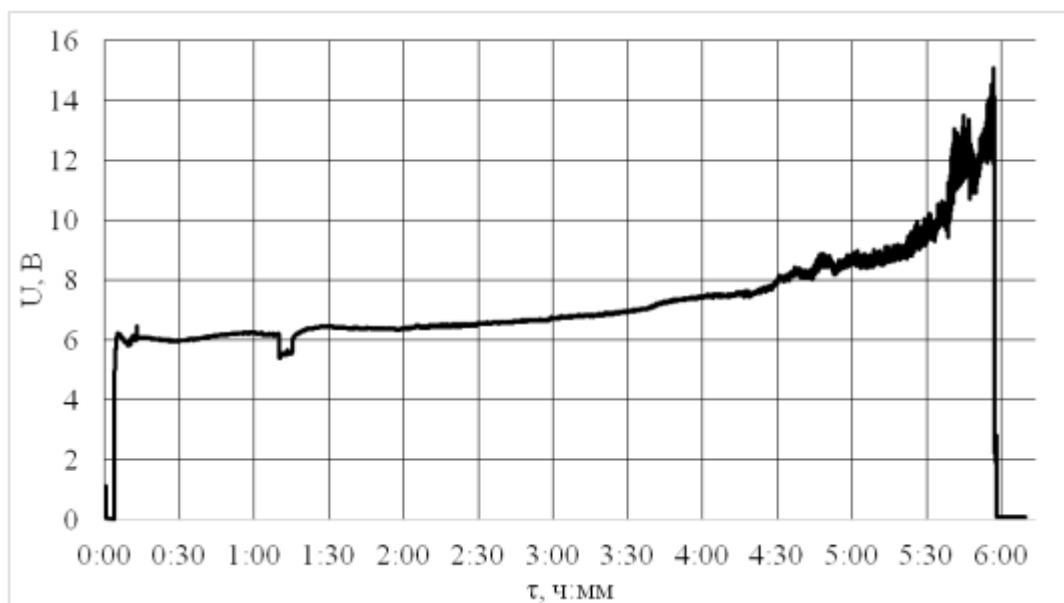
```

Рисунок 3.22 – Результаты рентгеноструктурного анализа катодного осадка

Как и в случае с рентгенофлуоресцентным анализом, соединения кислорода в данном анализе не могут быть учтены. Однако, очевидно, что среди основных фаз, составляющих катодный осадок, присутствует криолит и фтористый натрий, что подтверждает предположения о солевой пассивации катода.

Дополнительно было проведено еще несколько экспериментов со стальными вертикальными электродами прямоугольной формы. На рисунках 3.23 и 3.24 приведены экспериментальные зависимости напряжения ячейки от времени электролиза для опытов ЭПС2 и ЭПС3 соответственно.

В сравнении с динамикой напряжения в опыте ЭПС1, напряжение ЭПС2 и ЭПС3 довольно стабильно на протяжении первых 2-3 часов. Далее наблюдается постепенный рост напряжения ячейки с последующим выходом в режим пассивации. При этом напряжения ячейки ЭПС2 повышается до предельных для источника тока 25 В.

Рисунок 3.23 - Зависимость  $U$  от  $\tau$  для ЭПС2Рисунок 3.24 - Зависимость  $U$  от  $\tau$  для ЭПС3

Для ячейки ЭПС3 динамика роста напряжения имеет более плавный характер. Напряжение поднимается до 15 В, превышая значения напряжения при стационарной работе ячейки более чем в 2 раза.

Измерения разницы потенциалов между анодами ЭПС2 и ЭПС3 и алюминиевым электродом сравнения показали рост, соответствующий росту напряжения ячейки (таблица 3.5):

Таблица 3.5 – результаты измерений разности потенциалов между анодом и электродом сравнения для экспериментов ЭПС2 и ЭПС3

Время опыта, мин	$E_a$ , В	
	ЭПС2	ЭПС3
0	3,24	3,13
20	3,21	3,19
40	3,22	3,28
80	3,19	3,22
120	3,15	3,33
150	3,28	3,44
180	3,33	3,65
240	3,38	4,17
270	3,61	4,57
330	3,95	7,12
350	5,11	8,93
360	5,22	0
380	>20	0

Так как измеряемый анодный потенциал включает омическое падение напряжения между анодом и электродом сравнения, не представляется возможным определить действительные значения анодного потенциала. Однако смещение анодного потенциала в положительную сторону в случае с металлическими электродами означает изменение протекающих электрохимических реакций на поверхности анодов. Если при нормальном электролитическом процессе должна протекать реакция выделения кислорода (уравнение 2.9), то при увеличении локальной плотности тока вследствие неравномерного распределения тока может протекать реакция (2.21).

Авторами [66] приводятся стандартные потенциалы металлических электродов относительно алюминиевого электрода сравнения при температуре 960 °С (Таблица 3.6).

Как видно из таблицы 3.6, стандартный потенциал стального анода при температуре 960 °С будет приближаться к 2,27 В соответствии с реакцией № 5 при достаточно высоких плотностях тока (1 – 1,5 А/см<sup>2</sup>).



Таблица 3.6 – Реакции и стандартные потенциалы электрохимических ячеек с металлическими анодами относительно алюминиевого электрода сравнения [66]

Реакция	$E_{T=960}^0, \text{ В}$
$2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$	1,36
$3\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{NiO} + 2\text{Al}$	1,56
$3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CuO} + 2\text{Al}$	1,97
$\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al} + \text{O}_2$	2,22
$6\text{FeO} + 4\text{AlF}_3 = 6\text{FeF}_2 + 4\text{Al} + 3\text{O}_2$	2,27
$6\text{NiO} + 4\text{AlF}_3 = 6\text{NiF}_2 + 4\text{Al} + 3\text{O}_2$	2,34
$3\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 8\text{AlF}_3 = 3\text{NiF}_2 + 6\text{FeF}_3 + 8\text{Al} + 6\text{O}_2$	2,37
$6\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{AlF}_3 = 12\text{CuF} + 4\text{Al} + 3\text{O}_2$	2,39
$6\text{CuO} + 4\text{AlF}_3 = 6\text{CuF}_2 + 4\text{Al} + 3\text{O}_2$	2,47
$\text{Pt} + \text{AlF}_3 = \text{PtF}_3 + \text{Al}$	2,61

Ранее полученные аналитические модели распределения тока подтверждают, что локальная плотность тока на краях электрода достигает значений порядка  $1,8 \text{ А/см}^2$ , что, в общем, согласуется с выше представленными термодинамическими расчетами и поляризационными кривыми [66].

Другим механизмом анодной пассивации и ускоренной коррозии анода является образование оксидного слоя с низкой электрической проводимостью. Наличие плохо проводящего оксидного слоя приводит к значительному нагреву самого анода и вблизи границы раздела анод-электролит. В рамках проведения опытов ЭПС2 и ЭПС3 при резком росте напряжения ячейки визуально наблюдался сильный нагрев анодов и расплава. Авторы [66] сообщают, что после тестирования более 100 образцов анодных сплавов на основе Ni-Cu-Fe, результаты анализа показали корреляцию между ростом напряжения ячейки (формированием плохо проводящего оксидного слоя) и высоким содержанием Ni в составе сплавов анодов.

Содержание Ni в тестируемом материале для опытов с прямоугольными стальными электродами составляет порядка 10-11 %, что, при учете возможных

механизмом изменения фазового состава поверхности анода, может обеспечивать условия для формирования оксидного слоя с высоким электрическим сопротивлением.

На рисунке 3.25 представлены фотографии стальных вертикальных электродов до и после экспериментов.

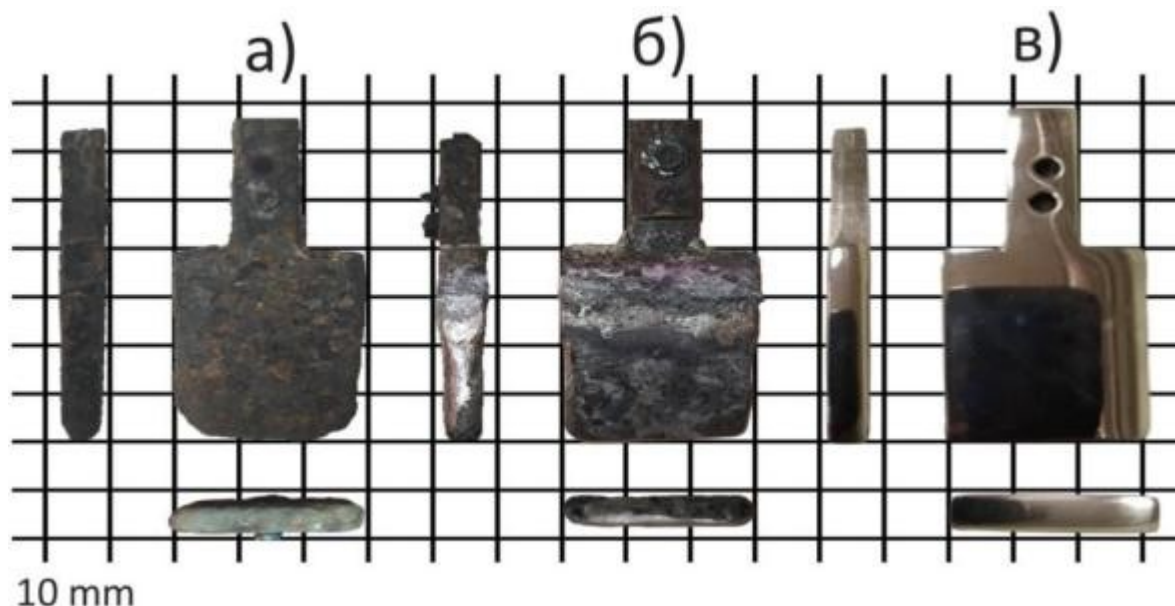


Рисунок 3.25 – состояние стальных вертикальных электродов до и после экспериментов: а) анод, б) катод, в) стальной электрод до эксперимента

Примечательно изменение геометрии электродов в горизонтальной и профильной проекциях. Так изменение геометрии анода (рисунок 3.25а), характеризуется скруглением углов и ребер, что означает ускоренную коррозию в этих областях. Это свидетельствует о более высокой локальной плотности тока на краях и ребрах по сравнению с центральными областями поверхности электрода. Вследствие повышенной локальной плотности тока создаются условия для протекания реакции 5 (таблица 3.6). Для прямоугольного катода (рисунок 3.25б) изменения геометрии носят аналогичный характер. Скругление углов и ребер катода также обусловлено высокой локальной плотностью тока за счет чего скорость восстановления алюминия на краях и ребрах выше. Это, скорее всего, приводит к тому, что температура ликвидуса сплава Al-Fe на краях будет ниже, чем в центральных областях поверхности электрода. По мере восстановления

алюминия, получаемый на краях сплав будет постепенно стекать вниз, что и обуславливает получаемую в итоге геометрию катода.

Для количественной оценки изменения геометрии вертикальных электродов определялось относительное изменение площади поверхности электрода отдельно в трех разных проекциях (рисунок 3.26).

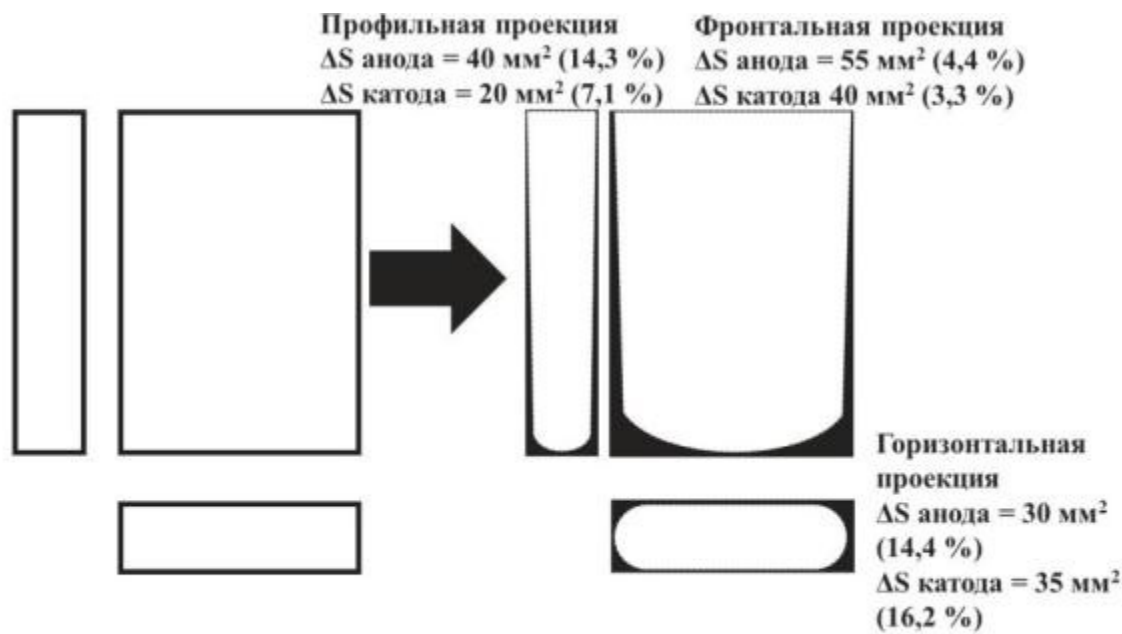


Рисунок 3.26 – Иллюстрация количественной оценки изменения геометрии прямоугольных электродов

Изменения площади поверхности анода в разных проекциях составляет от 4 до 14 %, что свидетельствует о высокой скорости коррозии на краях и ребрах. Такой износ малорасходуемых анодов является недопустимым в связи с неизбежным восстановлением продуктов коррозии анода на катоде и загрязнением алюминия металлическими примесями.

Следующим материалом вертикальных электродов для тестирования был сплав на основе Ni-Cu-Fe, состав которого приближен к составу малорасходуемых анодов, активно использующихся при лабораторных и полупромышленных исследованиях. В данном эксперименте регистрация и запись измеряемой разницы потенциалов между анодом и электродом сравнения осуществлялась с помощью электронного измерителя ТРМ200, что позволило записывать значения  $E_a$  с частотой 1 точка в секунду.

Конструкция прямоугольных электродов сплава Ni-Cu-Fe представлена на рисунке 3.27.

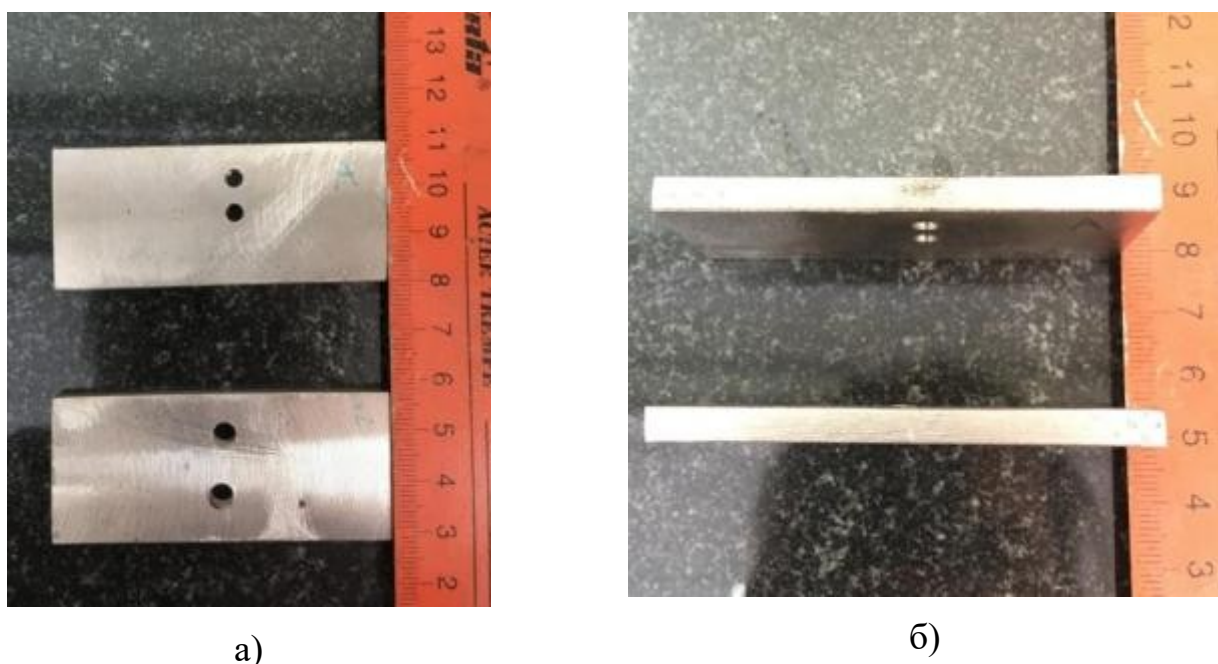


Рисунок 3.27 – Фотографии прямоугольных электродов Ni-Cu-Fe: а) фронтальный вид; б) вид сверху

Эксперимент с прямоугольными электродами Ni-Cu-Fe длился более 24 часов (рисунок 3.28). Процесс характеризуется значительной нестабильностью. Амплитуда осцилляций напряжения варьируется от 1 до 10 В. Между 16 и 24 часами был потерян сигнал прибором, записывающий разность потенциала между анодом и электродом сравнения. При визуальном мониторинге электрохимической ячейки в периоды пассивации наблюдался сильный нагрев электрода и расплава, что свидетельствовало о высоком омическом сопротивлении предположительно на границе раздела анод-электролит. На графике (рисунок 3.28) прослеживается четкая зависимость изменения напряжения ячейки от изменения анодного потенциала. Следовательно, дестабилизация процесса в основном обусловлена анодной пассивацией по механизму катастрофической коррозии. В случае с рассматриваемым анодом ускоренная коррозия может протекать по реакциям 5-7 (таблица 3.6). Возможно,

что высокое содержание Ni способствовало образованию плохо проводящего оксидного слоя.

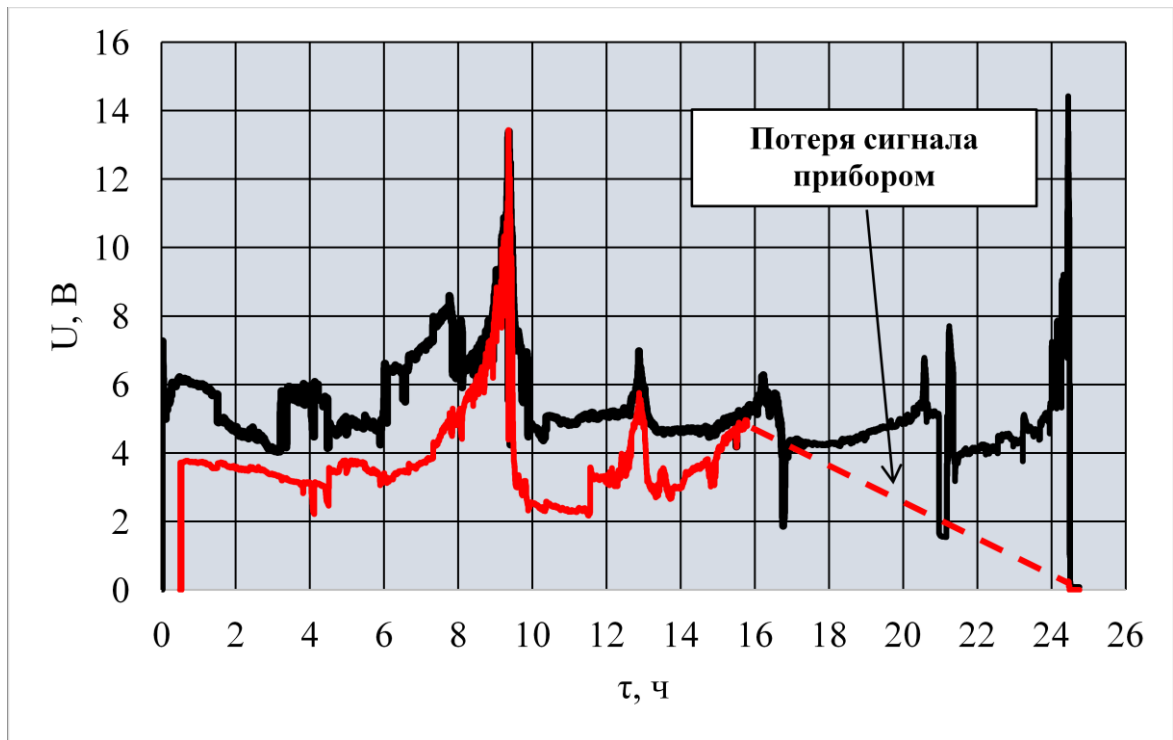


Рисунок 3.28 – Зависимость напряжения (черная линия) и анодного потенциала (красная линия) от времени электролиза

После эксперимента было обнаружено, что катод полностью расплавился и в жидком состоянии собрался на дне графитового тигля. Данный вид сплава оказался неудачным для его использования в качестве катода при длительном суточном электролизе.

Прямоугольный анод подвергся сильной коррозии (рисунок 3.29). Помимо ожидаемого скругления углов и ребер, изменились габаритные размеры анода по нижнему краю.

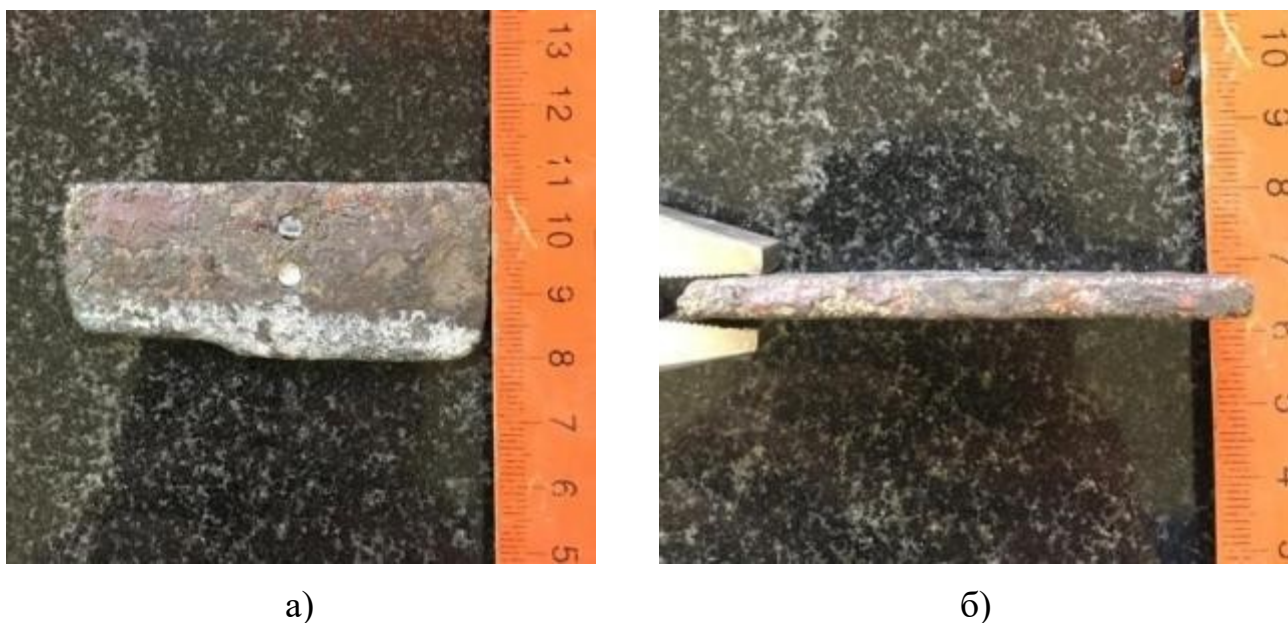


Рисунок 3.29 – Фотографии состояния прямоугольного анода Ni-Cu-Fe после электролиза: а) фронтальный вид; б) вид сверху

### 3.3.2.2 Электролиз с электродами эллиптической формы

Лабораторный электролиз с вертикальными эллиптическими электродами проводился в таких же условиях, что были для электролиза с прямоугольными электродами. Согласно неудачным опытам, проведенным с медными прямоугольными электродами, при которых электроды не сохраняли свою геометрическую целостность, было принято решение отказаться от экспериментов с эллиптическими медными электродами.

На первом этапе экспериментов в качестве материала электрода была взята та же самая сталь 10X18H10T, что использовалась для прямоугольных электродов.

Серия экспериментов со стальными эллиптическими электродами включала 4 последовательных опыта: ЭЭС1, ЭЭС2, ЭЭС3 и ЭЭС4.

В период постановки опытов ЭЭС1 и ЭЭС2 использовался доступный на тот момент источника тока, максимальная рабочая сила тока которого составляла 15 А. С учетом ограничений по силе тока плотность тока задавалась  $0,8 \text{ А/см}^2$  с допущением, что к рабочим поверхностям электродов, участвующим в электрохимическом процессе, относятся только те части поверхности, которые



обращены к межэлектродному зазору (рисунок 3.30а), хотя это и не соответствует действительности. Остальные два эксперимента со стальными эллиптическими электродами проводились с использованием источника, указанного в разделе 3.2.2 (рисунок 3.30б). Так для опытов ЭЭС1 и ЭЭС2, в соответствии с их рабочей площадью поверхности, сила тока задавалась 13,5 А, а для ЭЭС3 и ЭЭС4 – 27 А.

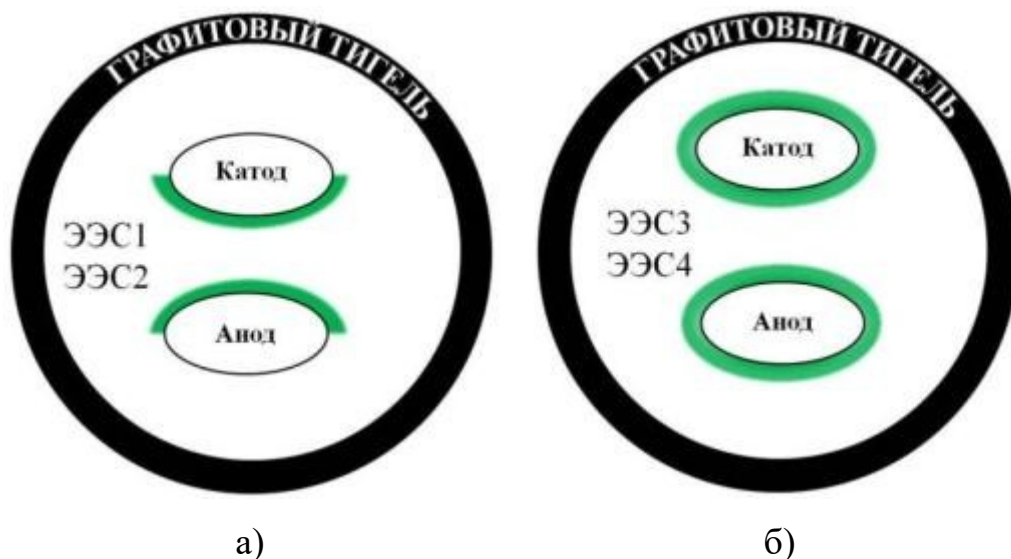


Рисунок 3.30 – Схематичное изображение принятой рабочей поверхности электродов, исходя из максимальной силы тока используемого оборудования: а) для опытов ЭЭС1 и ЭЭС2  $I = 13,5$  А; для опытов ЭЭС3 и ЭЭС4  $I = 27$  А

На рисунке 3.31 приведены экспериментальные зависимости напряжения ячейки от времени электролиза для 4 экспериментов. Согласно полученным кривым по причине задания разной силы тока, напряжения ЭЭС1, ЭЭС2 отличаются от ЭЭС3, ЭЭС4 на 2 В. Для всех опытов наблюдается начальный резкий скачек напряжения, соответствующий моменту включения тока, с последующей постепенной релаксацией. Вероятнее всего, подобная релаксация обусловлена тем, что при погружении холодного электрода в расплав, на нем образуется толстый слой электролита, который постепенно начинает плавиться. Такие условия, скорее всего, замедляют выход напряжения в стационарный режим, при котором на поверхности электрода образуется стабильный слой оксида железа и ячейка выходит на нормальный режим электролиза.

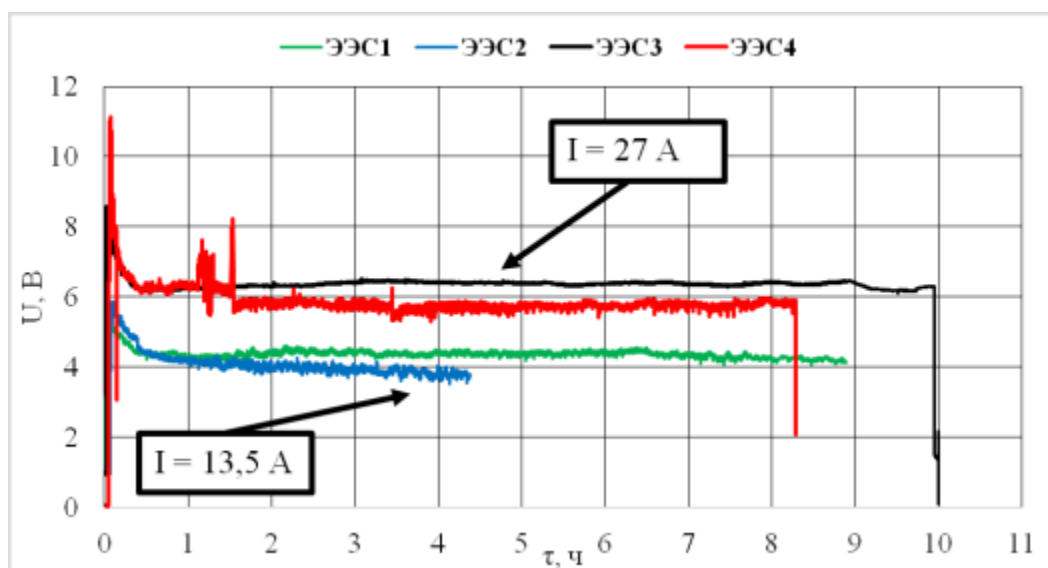


Рисунок 3.31 - Зависимость  $U$  от  $\tau$  для 4 экспериментов со стальными эллиптическими электродами: для ЭЭС1 и ЭЭС2  $I = 13,5$  А; для ЭЭС3 и ЭЭС4  $I = 27$  А

После выхода всех ячеек в стационарный режим работы напряжение стабильно на протяжении оставшегося времени экспериментов. Регистрируемые мультиметром значения разности потенциалов между анодами и алюминиевым электродом сравнения не показали значительных отклонений (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – значения разности потенциалов между анодами и алюминиевым электродом сравнения для 4 экспериментов со стальными эллиптическими электродами

Время опыта, ч.	$E_a, B$			
	ЭЭС1	ЭЭС2	ЭЭС3	ЭЭС4
0	2,84	2,83	3,33	3,36
1	2,91	2,80	3,36	3,23
2	2,86	2,74	3,32	3,24
3	2,85	2,72	3,35	3,24
4	2,81	2,75	3,34	3,24



## Продолжение таблицы 3.7

Время опыта, ч.	$E_a, B$			
	ЭЭС1	ЭЭС2	ЭЭС3	ЭЭС4
5	2,83	-	3,31	3,24
6	2,84	-	3,31	3,21
7	2,84	-	3,33	3,25
8	2,81	-	3,35	3,27

Исходные заготовки для изготовления электродов сплава Cu-Fe-Ni представляли собой пластины 140 мм × 30 мм × 5 мм. Прямоугольные электроды были получены путем распиливания пластины пополам, высверливанием отверстий под токоподводы и обработкой торцов (рисунок 3.27). Электроды эллиптической формы изготавливались аналогичным образом, но с последующим скруглением углов и ребёр для предупреждения краевого эффекта. На рисунке 3.32 приводятся фотографии полученных эллиптических электродов.

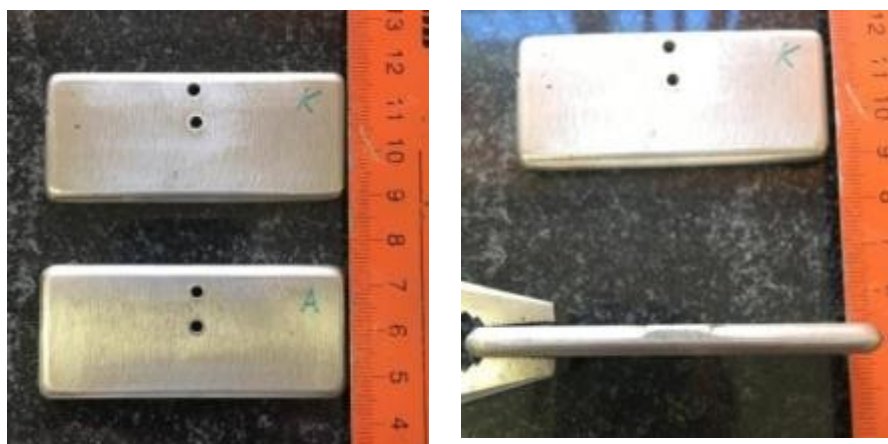


Рисунок 3.32 – фотографии эллиптических электродов сплава Cu-Ni-Fe

Результаты лабораторного электролиза с эллиптическими электродами Cu-Ni-Fe представлены на рисунке 3.33.

В начале электролиза проявились технические неполадки, связанные с деградацией электрической изоляции в узле контакта между токоподводом анода и кронштейном, к которому крепились токоподводы.

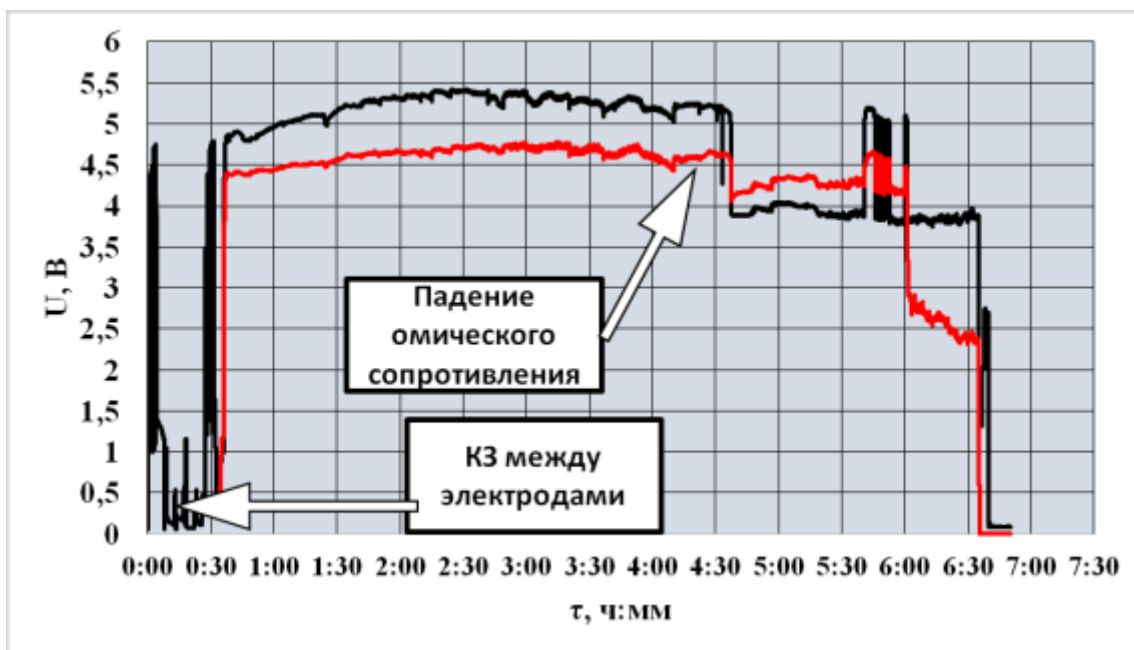


Рисунок 3.33 - Зависимость напряжения ячейки (черная линия) и анодного потенциала (красная линия) от времени электролиза для эллиптических электродов Cu-Ni-Fe

В результате произошло короткое замыкание, которое пришлось устранять заменой изоляторов. После устранения неполадки начался стабильный электролиз примерно до 4,5 часов с момента запуска эксперимента. На графике заметно, что минимальные осцилляции напряжения зависят от анодного потенциала, так как динамика изменения обеих кривых пропорциональна. После 4,5 часов эксперимента произошел резкий скачок напряжения и анодного потенциала. Так как падение напряжения произошло практически мгновенно, это скорее связано с изменением омического сопротивления анодного устройства, а не с протеканием электрохимического процесса на электродах. Точно сказать, с чем конкретно связан это скачок не представляется возможным. Наиболее вероятной причиной произошедшего можно назвать замыкание анода на графитовый тигель вследствие смещения положения анода. Положение анода могло измениться при процедуре засыпки глинозема через алундовую трубку в расплав. Для подтверждения факта КЗ между анодом и тиглем (при этом было принято решения не останавливать электролиз) предпринимались попытки изменить положение анода. На короткое время значения напряжения ячейки и анодного потенциала вернулись на уровень до скачка (между 5,5 и 6 часами с начала

эксперимента), однако это дало лишь временный эффект, после чего значения опять резко снизились. В связи с безуспешностью попыток устранить предполагаемое КЗ, было принято решение остановить эксперимент после 6,5 часов.

На рисунке 3.34 представлены фотографии электродов после эксперимента.



Рисунок 3.34 – состояние эллиптических электродов Cu-Ni-Fe после электролиза

Анод после электролиза полностью сохранил свои изначальные геометрические пропорции, что свидетельствует о низкой скорости коррозии анодного материала и об относительно равномерном распределении тока. Геометрия катода изменилась за счет образования сплава с алюминием и постепенным стеканием этого сплава на дно тигля. При более длительном процессе катод, скорее всего, расплавился бы полностью, как в эксперименте с прямоугольным катодом Cu-Ni-Fe.

### 3.3.2.3 *Обобщение результатов экспериментов с прямоугольными и эллиптическими электродами*

В ходе проведенных экспериментов с прямоугольными и эллиптическими стальными электродами анализ кривых напряжения ячеек от времени электролиза

показал высокую стабильность электролиза с эллиптическими электродами по сравнению с прямоугольными. Сравнения кривых представлено на рисунке 3.35.

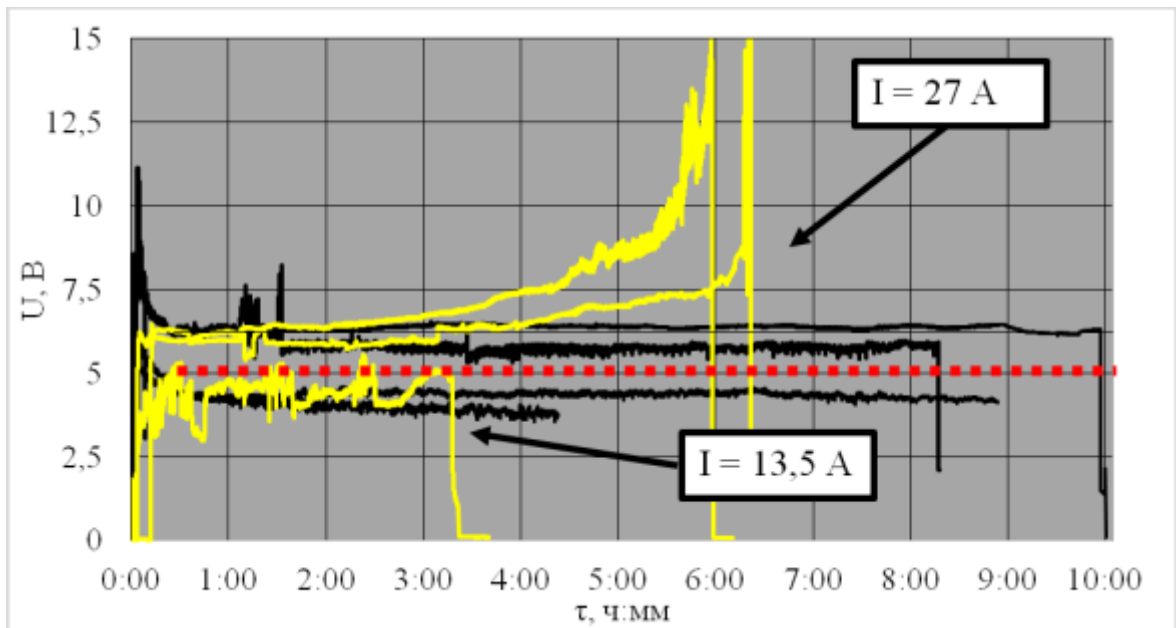


Рисунок 3.35 – Сравнение кривых напряжений ячеек с прямоугольными (желтые кривые) и эллиптическими (черные кривые) стальными электродами: красная пунктирная линия разграничивает данные, полученные с использованием разных источников тока. Аналогичная картина наблюдается для электродов сплава Cu-Ni-Fe (рисунок 3.36).

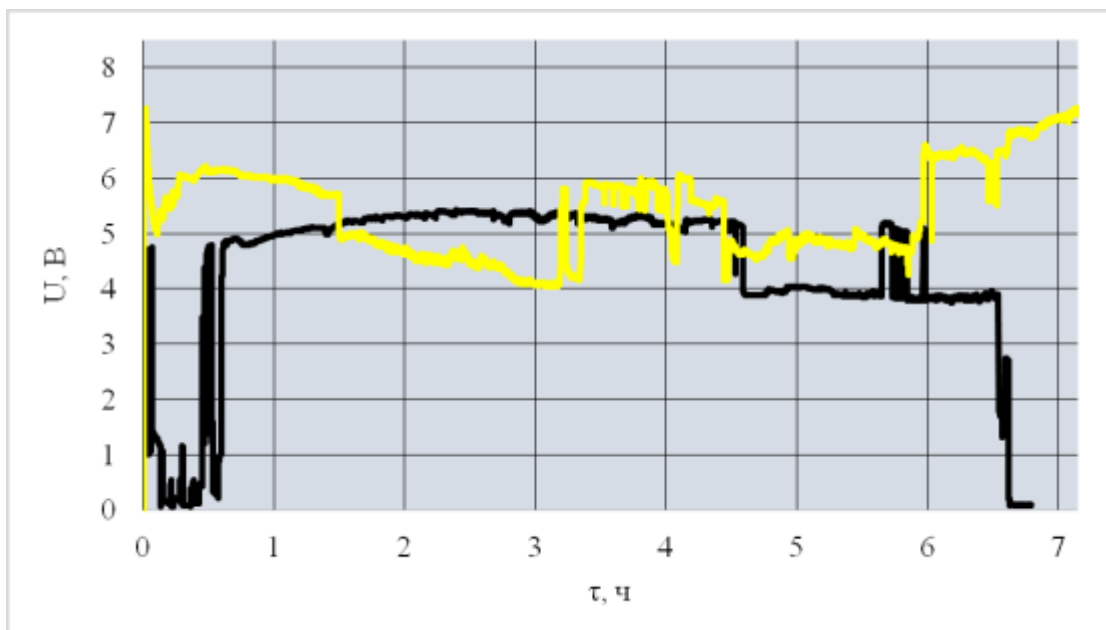


Рисунок 3.36 - Сравнение кривых напряжений ячеек с прямоугольными (желтые кривые) и эллиптическими (черные кривые) электродами сплава Cu-Ni-Fe

Результаты, представленные на рисунках 3.35 и 3.36, демонстрируют влияние, которое оказывает изначальная геометрия электродов на стабильность электролитического процесса. Геометрия электродов прямоугольной формы, характеризующаяся наличием краев и ребер, является основополагающей причиной неравномерного распределения тока по поверхности электродов. Увеличенной локальной плотности тока на краях соответствуют более высокие значения электродного потенциала. Это косвенно подтверждается приведенными данными на рисунках 3.28, 3.33 и таблицах 3.3, 3.5, 3.7. Изменения напряжения ячеек зависят от изменения электродного потенциала, то есть стабильность электролиза определяется кинетикой электродных процессов. При неравномерном распределении плотности тока (неравномерной локальной скорости электрохимического процесса) скорость коррозии анодов будет выше в местах выраженных краев и ребер, а на катоде будет наблюдаться локальная солевая пассивация при кристаллизации криолита. В таблице 3.8 представлены основные результаты экспериментов с прямоугольными и эллиптическими электродами, отражающие влияние геометрии электродов на стабильность электролиза и на состояние используемых электродов.

Таблица 3.8 – основные результаты экспериментов с прямоугольными и эллиптическими электродами

Геометрия электрода	Скачки напряжения относительно стационарного значения $\Delta U$ , В	Относительная убыль массы анода, $\Delta m$ , %	Наличие катодного осадка (солевая пассивация)
Прямоуг. (10X18H10T)	5	25,1	+
Прямоуг. (10X18H10T)	3,5	18,3	+
Прямоуг. (10X18H10T)	20	22,3	+

Продолжение таблицы 3.8

Геометрия электрода	Скачки напряжения относительно стационарного значения $\Delta U$ , В	Относительная убыль массы анода, $\Delta m$ , %	Наличие катодного осадка (солевая пассивация)
Прямоуг. (10X18H10T)	8	12,3	+
Прямоуг. (Cu-Ni-Fe)	8	16,9	+
Эллипс (10X18H10T)	<1	8,0	+
Эллипс (10X18H10T)	<0,5	5,2	-
Эллипс (10X18H10T)	<0,5	3	-
Эллипс (10X18H10T)	1	3,9	-
Эллипс (Cu-Ni-Fe)	<1	5	-
Средние значения по прямоугольным электродам	8,9	18,94	+
Средние значения по эллиптическим электродам	0,8	6,42	-

Согласно приведенным результатам, электролиз с электродами прямоугольной формы имеет нестабильный характер, скачки напряжения достигают до 20 В, что указывает на наличие электродной пассивации. Коррозия анодного материала при использовании электродов прямоугольной формы практически в 3 раза выше, чем при использовании электродов эллиптической формы. Образование тугоплавкого катодного осадка, предположительно вызванного солевой пассивацией поверхности катодов, намного чаще встречается в ячейках с прямоугольными электродами.

### 3.4 Выводы по главе 3

В ходе проведенных экспериментальных исследований влияния распределения тока и потенциала на стабильность электролитического процесса с вертикальными электродами были получены следующие результаты:

Результаты распределения тока с использованием водной электрохимической ячейки качественно подтверждают основные теоретические и модельные представления, разработанные в главе 2. Прямоугольная геометрия электродов, а также заданные граничные условия с увеличенным поперечным сечением электролита являются основными причинами неравномерного распределения тока. Можно сказать, что смена прямоугольной геометрии электрода на эллиптическую, является следствием перехода системы в более предпочтительное стационарное состояние. Подобная картина наблюдается на углеродных анодах алюминиевых электролизеров – углы и ребра рабочей поверхности анода постепенно скругляются, образуя эллиптическую форму.

Эксперименты с использованием прямоугольных и эллиптических электродов, выполненных из стали 10X18H10T и сплава Cu-Ni-Fe, в криолитоглиноземном расплаве показали значительное влияние геометрии электродов на стабильность и эффективность электролиза. Процесс с прямоугольными электродами в силу присутствия краевого эффекта характеризуется неравномерным распределением тока и потенциала, что выражается в нестабильности напряжения ячейки со скачками напряжения до 20 В, повышенной коррозией металлических анодов и наличием тугоплавких осадков на катодах, вызванных солевой пассивацией.

Эллиптические электроды обеспечивают значительно более стабильные процесс, где скачки напряжения редко достигают 1 В. Скорость коррозии эллиптических анодов почти в 3 раза ниже, чем у прямоугольных, присутствия катодных осадков практически не наблюдалось.

## **ГЛАВА 4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВНЕДРЕНИЯ ВЕРТИКАЛЬНЫХ МАЛОРАСХОДУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ФОРМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ПРОЦЕСС**

### **4.1 Постановка задачи для расчетов**

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований распределения тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов, в качестве технического решения, направленного на повышение технико-экономических показателей технологии с вертикальными малорасходуемыми электродами, предложено использование электродов эллиптической формы, так как они обеспечивают стабилизацию электролитического процесса и снижают скорость коррозии малорасходуемых анодов.

Потенциальное внедрение вертикальных эллиптических электродов решает две задачи:

1. Использование вертикальных электродов вместо горизонтальных позволяет повысить площадь рабочей поверхности электродов и, следовательно, производительность электролиза.
2. Использование эллиптических электродов вместо стандартных прямоугольных электродов позволяет снизить скорость коррозии малорасходуемых анодов и повысить марочность получаемого алюминия.

Таким образом, необходимо оценить экономический эффект от реализации этих двух задач.

### **4.2 Расчет экономического эффекта при замене горизонтальных электродов на вертикальные**

Основным преимуществом вертикальных электродов по сравнению с горизонтальными является возможность увеличения площади рабочей поверхности электродов на один электролизер. Повышение площади рабочей



поверхности позволяет увеличить силу тока и, следовательно, производительность электролизера.

Для подтверждения целесообразности использования вертикальных электродов далее приведен расчет удельной суточной производительности для двух электролизеров с идентичными габаритами шахт, но с использованием горизонтальных электродов в первом электролизере, и вертикальных во втором.

На рисунке 4.1 представлена схема электролизера и габариты шахты, которые будут использованы при расчете экономического эффекта.

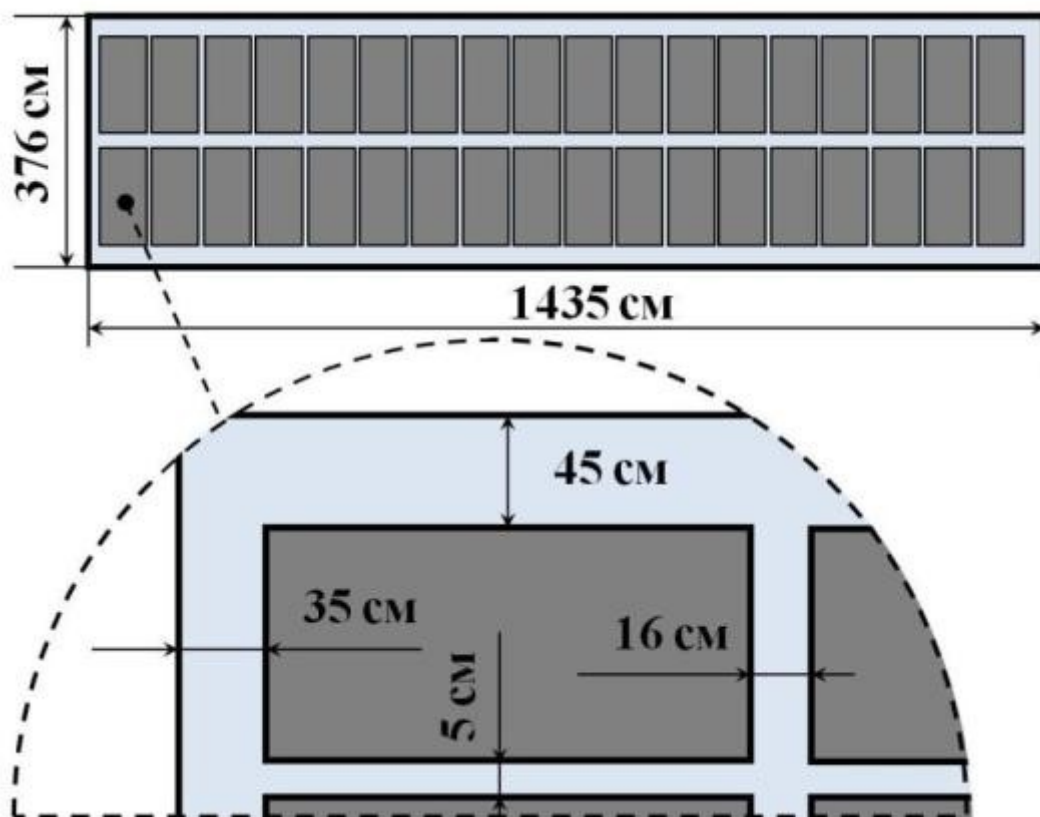


Рисунок 4.1 – Схема и габариты шахты электролизера на примере горизонтальных электродов

За основу берется электролизер с обожженными анодами на силу тока 260 кА, размер шахты которого составляет 1435×376×50 см. Габариты учитывают размеры,  $D_{Г}$ , и количество обожженных анодов,  $n_{Г}$ , расстояние между анодами в ряду,  $L_{А-А}$ , расстояние между рядами анодов,  $L_{Р-Р}$ , расстояния борт-анод по продольной стороне,  $L_{БП}$ , расстояние борт-анод по торцевой стороне,  $L_{БТ}$ . Размерность всех параметров указывается в сантиметрах. В таблице 4.1

приводятся все значения параметров для электролизера с горизонтальными электродами.

Таблица 4.1 – значения параметров, определяющих габариты электролизера с горизонтальными электродами

Электролизер с горизонтальными электродами 1435×376×50 см	
Наименование параметра	Значение параметра
Размеры обожженного анода, $D_{\Gamma}$	145×70×60 см
Количество анодов, $n_{\Gamma}$	36 шт.
Расстояние между анодами в ряду, $L_{A-A}$	5 см
Расстояние между рядами анодов, $L_{P-P}$	16 см
Расстояния борт-анод по продольной стороне, $L_{БП}$	35 см
Расстояние борт-анод по торцевой стороне, $L_{БТ}$	45 см
Междуполюсное расстояние, $L_{МПР}$	3,5 см

Для электролизера с вертикальными малорасходуемыми анодами за основу берутся точно такие же габариты, за исключением размеров и количества электродов. Для того чтобы определиться с размерами и количеством вертикальных электродов требуется учесть специфику организации электролитического процесса.

В электролизерах с горизонтальными электродами, катодом является зеркало расплавленного алюминия, которое расположено на дне шахты. Максимальная высота слоя алюминия для высокоамперных электролизеров составляет около 20 см. Обожженные анодные блоки погружаются в криолитоглиноземный расплав, при этом уровень электролита достигает 20 см. Междуполюсное расстояние между анодами и катодами примерно составляет 3,5 см. 10 см глубины шахты над поверхностью расплава оставляют незаполненными для защиты бровки и формирования защитного укрывного слоя.

Для электролизера с вертикальными электродами множество вертикальных катодов располагается поочередно с вертикальными анодами. Алюминий, выделяясь на поверхности катодов, будет постепенно стекать на дно шахты. При условии своевременной откачки нарабатываемого металла со дна шахты, высота его слоя должна поддерживаться на уровне 5 см. Чтобы избежать замыкания электродов на «донный» металл, расстояние между нижними краями электродов и поверхностью металла также должно составлять не менее 5 см. С вычетом 10 см, которые требуется оставить над поверхностью криолитоглиноземного расплава, высота слоя электролита в случае с вертикальными электродами должна составлять около 30 см. На рисунке 4.2 приводится схематичное расположение электродов в зависимости от глубины шахты.

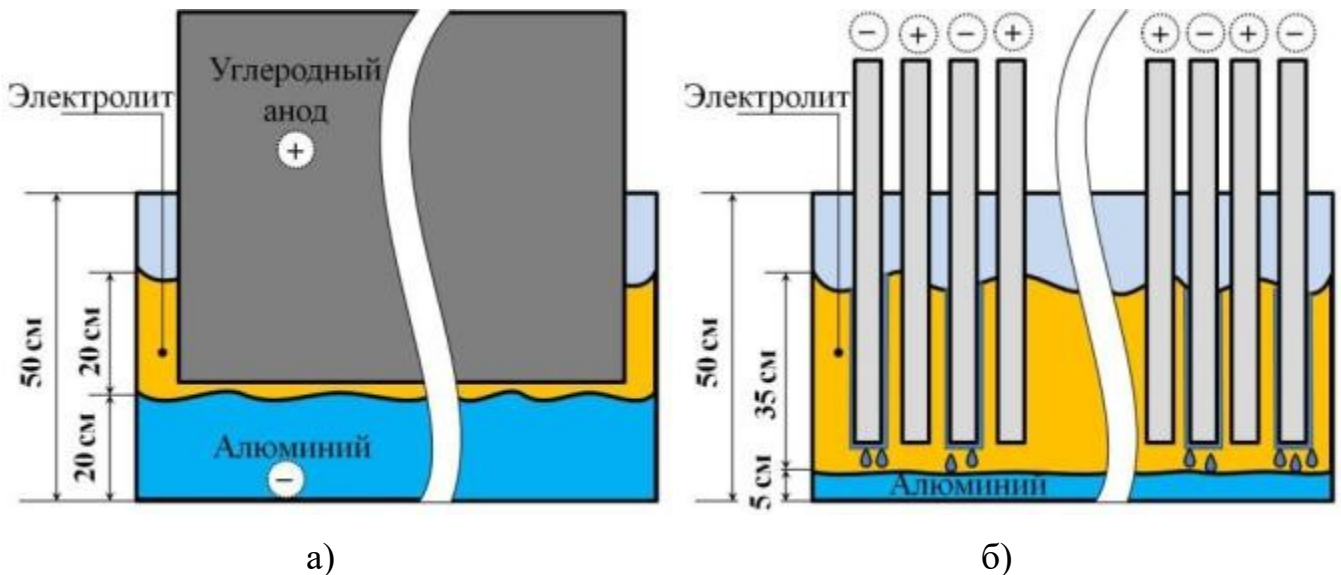


Рисунок 4.2 – Схематичное расположение электродов в зависимости от глубины шахты: а) шахта с горизонтальными электродами; б) шахта с вертикальными электродами

В соответствии с приведенными аспектами специфики организации электролиза с вертикальными электродами и размерами шахты электролизера, размеры вертикального электрода,  $D_B$ , принимаются следующими –  $145 \times 10 \times 30$  см. Расчет максимального количества вертикальных электродов,  $n_B$ , которые можно расположить в шахте заданных размеров производится по формуле (4.1):

$$n_B = \frac{L_{ЭР} - 2L_{БТ} + L_{МПП}}{W_B + L_{МПП}}, \quad (4.1)$$

где  $n_B$  – количество вертикальных электродов, шт;

$L_{МПР}$  – междуполосное расстояние, см;

$L_{ЭР}$  – длина шахты электролизера, см;

$L_{БТ}$  – расстояние электрод-борт по торцевой части, см;

$W_B$  – ширина электрода, см;

С учетом количества и размеров вертикальных электродов становится возможным расчет экономического эффекта от внедрения вертикальных электродов. В таблице 4.2 приведены результаты расчетов.

Таблица 4.2 – результаты расчетов экономического эффекта от внедрения вертикальных электродов в промышленный процесс

Параметр	Горизонтальные электроды	Вертикальные электроды	Вертикальные электроды (глубина шахты 100 см)
Габариты шахты электролизера	1435×376×50 см		1435×376×100 см
Количество анодов	36 шт	49 шт	49 шт
Габариты анодов	145×70×60 см	145×10×30 см	145×10×70 см
Междуполосное расстояние	3,5 см		
Площадь поверхности анодов	365 400 см <sup>2</sup>	526 750 см <sup>2</sup>	1 134 350 см <sup>2</sup>
Плотность тока	0,71 А/см <sup>2</sup>		
Сила тока, кА	260	375	807

Продолжение таблицы 4.2

Параметр	Горизонтальные электроды	Вертикальные электроды	Вертикальные электроды (глубина шахты 100 см)
Производительность, кг Al/сут·эл-р	1949,9	2810,9	6053,2
Производительность, т Al/год·эл-р	711,70	1025,97	2209,42
Стоимость алюминия	2400 \$/ т. Al	2400 \$/ т. Al	2400 \$/ т. Al
Экономический эффект внедрения вертикальных электродов, \$/год·эл-р	-	754 243	3 594 516
Экономический эффект (92 эл-ра в корпусе) внедрения вертикальных электродов, \$/год·корп	-	69 390 365	330 695 516

Расчеты экономического эффекта от внедрения вертикальных электродов выполнены для двух типов электролизеров: с глубиной шахты 50 и 100 см. Расчеты для электролизера с глубиной шахты 50 см выполнены с целью сравнения двух идентичных по габаритам электролизеров с горизонтальными и вертикальными электродами. Конечно, использование электролизера с глубиной шахты 50 см для вертикальных электродов не является рациональным, потому и приведены расчеты для более глубокой шахты в 100 см. Как видно из таблицы 4.2, плотность тока и междуполосное расстояние задается одинаковым для всех типов электролизеров. Однако за счет увеличения рабочей площади поверхности электродов, производительность электролизеров с вертикальными электродами по

сравнению с горизонтальными возрастает на 44 % (глубина шахты 50 см), и на 210 % (глубина шахты 100 см). Другими словами, использование вертикальных электродов позволяет значительно увеличить удельную производительность электролизера/корпуса при одной и той же габаритной площади.

Рассчитанный годовой экономический эффект от внедрения вертикальных электродов для корпуса электролизеров с глубиной шахты 50 см составляет 69 390 365 \$ США, а для корпуса электролизеров с глубиной шахты 100 см – 330 695 516 \$ США.

### **4.3 Расчет экономического эффекта от повышения чистоты получаемого алюминия за счет использования эллиптических электродов**

На примере результатов лабораторных испытаний (таблица 3.8) показано, что использование малорасходуемых электродов эллиптической формы показывает тенденцию к снижению скорости коррозии анодного материала почти в 3 раза по сравнению с электродами прямоугольной формы. Полученная тенденция может быть приложена к производственным условиям электролиза.

Для упрощения расчетов предположим, что основным компонентом материала малорасходуемых анодов, который при растворении восстанавливается в алюминии, является железо. На основании результатов таблицы 3.8, можно сделать допущение, что скорость коррозии малорасходуемых прямоугольных электродов будет в 3 раза превышать таковую для эллиптических электродов. Конечно, стоит оговориться, что при растворении прямоугольных анодов их геометрия будет изменяться и, соответственно, будет меняться распределение тока. Однако в условиях промышленного производства за счет больших габаритов промышленных электродов по сравнению с лабораторными электродами изменения геометрии будут происходить значительно медленнее, и влияние неравномерного распределения тока будет более длительным.

С учетом приведенных выше допущений, можно предположить, что за счет высокой скорости растворения железа с прямоугольных электродов, сортность

получаемого алюминия для прямоугольных и эллиптических электродов по содержанию железа будет отличаться в 3 раза.

В качестве примера предположим, что получаемый алюминий при электролизе с прямоугольными электродами соответствует марке А5. Согласно ГОСТу [10], содержание железа в этой марке соответствует 0,30 %. Снижение скорости растворения железа при использовании эллиптических электродов за счет равномерного распределения тока позволит повысить сортность получаемого металла до марок А7 и А8. В таблице 4.3 приведен расчет экономического эффекта от повышения сортности получаемого металла за счет использования эллиптических электродов.

Таблица 4.3 – результаты расчетов экономического эффекта от повышения сортности получаемого металла за счет использования эллиптических электродов

Параметр	Вертикальные электроды прямоугольные	Вертикальные электроды эллиптические
Габариты шахты электролизера	1435×376×100 см	
Количество анодов	49 шт	
Габариты анодов	145×10×70 см	
Междуполосное расстояние	3,5 см	
Площадь поверхности анодов	1 134 350 см <sup>2</sup>	
Плотность тока	0,71 А/см <sup>2</sup>	
Сила тока, кА	807	
Производительность, кг Al/сут·эл-р	6053,2	
Производительность, т Al/год·эл-р	2209,42	
Марка алюминия	А5	А7
Стоимость алюминия	2300 \$/ т. Al	2400 \$/ т. Al

Продолжение таблицы 4.3

Параметр	Вертикальные электроды прямоугольные	Вертикальные электроды эллиптические
Стоимость произведенного металла за год, \$/год·эл-р	5081665,198	5302607,163
Экономический эффект от повышения сортности металла, \$/год·эл	-	220941,9651
Экономический эффект от повышения сортности металла (92 эл-ра в корпусе), \$/год·корп	-	20326660,79

Согласно приведенным результатам расчетов, годовой экономический эффект от повышения сортности металла за счет использования эллиптических электродов для корпуса из 92 электролизеров составляет 20 326 660,79 \$ США.

Таким образом, переход от использования прямоугольных вертикальных электродов к эллиптическим вертикальным электродам является целесообразным мероприятием с экономической точки зрения.

#### 4.4 Выводы по главе 4

В результате проведенных расчетов в главе 4, произведена экономическая оценка внедрения вертикальных малорасходуемых электродов в производственный процесс получения первичного алюминия.

1. При сохранении габаритной площади электролизеров и соответственно корпуса электролиза, использование вертикальных малорасходуемых электродов позволяет увеличить удельную производительность процесса в 3 раза. Соответственно, годовой экономический эффект, при расчете на один корпус из 92 электролизеров, от внедрения вертикальных электродов и их использования вместо горизонтальных электродов составляет 330 695 516 \$ США.



2. Замена вертикальных прямоугольных электродов на эллиптические позволяет повысить сортность катодного металла в 3 раза за счет снижения скорости коррозии анодного материала. Годовой экономический эффект, при расчете на один корпус из 92 электролизеров, от повышения чистоты алюминия составляет 20 326 660 \$ США.

## 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.

Развитие альтернативной «зеленой» энергетики сохраняет актуальность создания технологии с вертикальными малорасходуемыми анодами и смачиваемыми катодами, которая позволит значительно повысить производительность электролитического получения алюминия, а также увеличить экологическую безопасность процесса за счет выделения чистого кислорода вместо парниковых газов.

Несмотря на интенсивность работ, посвященных малорасходуемым электродам, ключевые проблемы, связанные с избыточной коррозией материала анодов, дестабилизацией электролиза, получением низкосортного катодного алюминия, остаются нерешенными.

Основные механизмы, отвечающие за дестабилизацию электролиза с малорасходуемыми электродами, к которым относятся катастрофическая коррозия анодов и солевая пассивация катодов, предложено объяснять неравномерным распределением тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов.

С помощью теории распределения тока и потенциала и аналитического моделирования теоретически установлена функциональная связь между параметрами электролиза, формой анода, параметрами структуры поверхности анода и трендами третичного распределения тока и потенциала:

1. Локальная плотность тока на краях, ребрах, перфорациях примерно в 2 раза больше, чем на центральной части электрода.
2. Увеличение «шероховатости» поверхности анода (исходной или во время электролиза) приведет к более неравномерному распределению тока и

потенциала. Увеличивается риск пассивации анода или «катастрофической коррозии».

3. Высокая концентрация глинозема является необходимым условием для поддержания высокой предельной плотности тока. Но следует отметить, что высокая концентрация глинозема увеличивает вязкость электролита, что, в свою очередь, может понизить предельную плотность тока, поэтому необходимо определить оптимальную концентрацию глинозема.

4. Перенапряжение и, следовательно, поляризуемость положительно влияет на распределение тока и потенциала.

5. Недостаточная конвекция электролита влечет за собой увеличение толщины диффузионного слоя и, следовательно, диффузионного перенапряжения. Несмотря на выравнивающий эффект перенапряжения на распределение тока и потенциала, большая толщина диффузионного слоя приведет к низкой предельной плотности тока.

На основании разработанных аналитических моделей распределения тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов установлено, что для стабилизации электролитического процесса необходимо устранить «краевой эффект» геометрии электродов: электродные детали, элементы и узлы с острыми кромками и соединениями, использовать электроды эллиптической формы с допустимым межэлектродным расстоянием.

Основной задачей экспериментальных исследований стало подтверждение влияния неравномерного распределения тока и потенциала на стабильность электролитического процесса и скорость коррозии малорасходуемых анодов.

Результаты экспериментального исследования распределения тока с использованием водной электрохимической ячейки качественно подтверждают основные теоретические и модельные представления, разработанные в настоящей работе. Прямоугольная геометрия электродов, а также заданные граничные условия с увеличенным поперечным сечением электролита являются основными причинами неравномерного распределения тока.

Эксперименты с использованием прямоугольных и эллиптических электродов, выполненных из стали 10X18H10T и сплава Cu-Ni-Fe, в криолитоглиноземном расплаве показали значительное влияние геометрии электродов на стабильность и эффективность электролиза. Процесс с прямоугольными электродами в силу присутствия краевого эффекта характеризуется неравномерным распределением тока и потенциала, что выражается в нестабильности напряжения ячейки со скачками напряжения до 20 В, повышенной коррозией металлических анодов и наличием тугоплавких осадков на катодах, вызванных солевой пассивацией.

Эллиптические электроды обеспечивают значительно более стабильные процесс, где скачки напряжения редко достигают 1 В. Скорость коррозии эллиптических анодов почти в 3 раза ниже, чем у прямоугольных, присутствия катодных осадков практически не наблюдалось.

Результаты выполненных теоретических и экспериментальных исследований позволили произвести экономическую оценку внедрения вертикальных малорасходуемых электродов в производственный процесс получения первичного алюминия:

1. При сохранении габаритной площади электролизеров и соответственно корпуса электролиза, использование вертикальных малорасходуемых электродов позволяет увеличить удельную производительность процесса в 3 раза. Соответственно, годовой экономический эффект, при расчете на один корпус из 92 электролизеров, от внедрения вертикальных электродов и их использования вместо горизонтальных электродов составляет 330 695 516 \$ США.

2. Замена вертикальных прямоугольных электродов на эллиптические позволяет повысить сортность катодного металла в 3 раза за счет снижения скорости коррозии анодного материала. Годовой экономический эффект, при расчете на один корпус из 92 электролизеров, от повышения чистоты алюминия составляет 20 326 660 \$ США.

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. И, наконец, ключевым этапом дальнейшей работы должна стать верификация полученных теоретических и экспериментальных результатов в условиях укрупненных, полупромышленных и промышленных испытаний вертикальных малорасходуемых электродов.

Результаты, полученные в ходе проведенных исследований, определяются спецификой организации электрохимического процесса в лабораторных условиях и, конечно, количественно не будут соответствовать таковым в условиях промышленного электролиза. Однако полученные данные позволяют с уверенностью утверждать, что неравномерное распределение тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов, вызванное присутствием краевого эффекта, будет одним из решающих препятствий для внедрения технологии с вертикальными малорасходуемыми электродами в промышленном масштабе, а также для обеспечения высоких технико-экономических показателей электролитического получения алюминия. В качестве технического решения, обеспечивающего более равномерное распределение тока и потенциала по поверхности электродов, предлагается использование вертикальных электродов эллиптической формы.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Барабошкин, А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
2. Беляев, А. И. Электролиз глинозема с несгораемыми (металлическими) анодами / А. И. Беляев, Я. Е. Студенцов // Легкие металлы. 1936. №. 3. С. 15–24.
3. Беляев, А. И. Электролиз глинозема с несгораемыми анодами из ферритов / А. И. Беляев // Легкие Металлы. 1938. №. 1. С. 7–20.
4. Беляев, А.И. Электролиз глинозема с несгораемыми анодами из окислов / А. И. Беляев, Я. Е. Студенцов // Легкие металлы. 1937. №. 3. С. 17–21.
5. Борисоглебский, Ю. В. Металлургия алюминия. – Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 438 с.
6. Ветюков, М. М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. Металлургия алюминия и магния. - М.: Металлургия, 1987.- 320 с.
7. Горланов, Е. С. Особенности применения твердых электродов для электролиза криолитглиноземных расплавов / Е. С. Горланов // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2019. Т. 23, №. 2. С. 356–366.
8. 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.
9. Горланов, Е. С. Электролитическое производство алюминия. Обзор. Часть 2. Перспективные направления развития / Е. С. Горланов, Р. Кавалла, **А.А. Поляков** // Цветные металлы. 2020. № 10. С. 42-49.
10. ГОСТ 11069- 2019. Алюминий первичный. Марки = Primary aluminum. Grades: межгосударственный стандарт: издание официальное: принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 сентября 2019 г. № 122-П): разработан Филиалом Закрытого

акционерного общества «РУСАЛ Глобал Менеджмент Б.В. Ассоциацией «Объединение производителей, поставщиков и потребителей алюминия» (Алюминиевая Ассоциация). – Москва: Стандартиформ, 2019.

11. Кругликов, С. С. Прогнозирование микрораспределения скорости электроосаждения металла из электролитов с положительной и отрицательной выравнивающей способностью / С. С. Кругликов и др. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 1. С. 78–84.

12. Михалев, Ю. Г. Возникновение конусов на аноде алюминиевого электролизера / Ю. Г. Михалев, П. В. Поляков, А. С. Ясинский, **А. А. Поляков** // Цветные металлы. 2018. № 9. С. 43-48.

13. Немчинова, Н.В. Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из угольной части отработанной футеровки демонтированных электролизеров производства алюминия / Н. В. Немчинова, А.А. Тюрин, В. В. Сомов // Записки Горного института. 2019. Т. 239. С. 544.

14. Патент РФ № 2 700 904. Лабораторная установка для исследований анодных процессов алюминиевого электролизера / А. С. Ясинский и др. – Заявл. 12.07.2018. – Оpubл. 23.09.19, бюл. №27.

15. Патент РФ (Заявка). Способ получения композитного углеродсодержащего материала / **А. А. Поляков**, Е. С. Горланов, И. Н. Пягай, В. А. Рудко, Е. А. Мушихин. – Заявл. № 2022118534, 07.07.2022.

16. Патент РФ № 2498880. Способ получения порошка диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера / В.В. Иванов, С. Ю. Васильев, В. К. Лауринавичюте, А. А. Черноусов, И. А. Блохина. – Заявл. 13.08.2012. – Оpubл. 20.11.2013. Бюл. №. 32.

17. Патент РФ № 2603407. Способ получения порошка диборида титана / Е. С. Горланов, В. Ю. Бажин, А. В. Смань. – Заявл. 30.04.2015. . – Оpubл. 27.11.2016. Бюл. №. 33.

18. Патент РФ № 2758697. Способ электролитического получения алюминия с применением твердых электродов / Е. С. Горланов, В. А. Крюковский, Г. А. Сиразутдинов. – Заявл. 23.12.2020. – Оpubл.01.11.2021. Бюл. №. 31.

19. Патент РФ. Способ электролиза расплавленных солей с кислородсодержащими добавками с использованием инертного анода / В.А. Ковров, А. П. Храмов, Ю. П. Зайков. – Заявл. 02.03.2011. – Оpubл. 27.07.2012. Бюл. №. 21.

20. Радионов, Е. Ю. Моделирование магнитогидродинамических процессов в электролизерах при получении первичного алюминия / Е.Ю. Радионов, Н. В. Немчинова, Я. А. Третьяков // Вестник ИрГТУ. 2015. Т. 102. №7. С. 112–120.

21. Сизяков, В. М. Современное физико-химическое описание равновесий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  и ее аналогах / В. М. Сизяков, Т. Е. Литвинова, В. Н. Бричкин, А. Т. Федоров // Записки Горного Института. 2019. Т. 237. С. 298

22. Сизяков, В. М. О роли гидрокарбоалюминатов кальция в усовершенствовании технологии комплексной переработки нефелинов / В.М. Сизяков, В. Н. Бричкин // Записки Горного института. 2018. Т. 231. С. 292.

23. Сычев, В. В. Нанотехнологии для энергосбережения: прогноз наиболее значимых областей исследования // Российский химический журнал. 2008. Т. LII, №. 6. С. 118–128.

24. Ткачева, О. Ю. Низкотемпературный электролиз глинозема во фторидных расплавах: дис. доктора тех. наук: 05.17.03 / Ткачева Ольга Юрьевна. – Екатеринбург. 2013. С. 245.

25. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер.– Москва: Химия, 1967. – 856 с.

26. Фрумкин, А. Н. Кинетика электродных процессов / А. Н. Фрумкин, В.С Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. — М.: Издательство Московского Университета, 1952 — 320 с.



27. Шостаковский, П. Термоэлектрические генераторы промышленного применения. Часть 1 / П. Шостаковский // Современная электроника. 2016. № 1. С. 2–7.
28. Янко, Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров / Э. А. Янко. – Москва: Руда и металлы, 2001. – 672 с.
29. Akhmedov, S. Economic feasibility analysis of construction of high amperage aluminium smelters / S. Akhmedov, V. Kozlov, V. Rozanov, M. Gorlanov // Proceedings of the 33 th International ICSOBA Conference. Dubai, UAE. November 29 – December 1, 2015. pp. 613–625.
30. Aune, F. Thermal Effects by Anode Changing in Prebake Reduction Cells / F. Aune et al. // Light Metals. – 1996. – pp. 429– 435.
31. Bardel, A. HAL4e – Hydro’s New Generation Cell Technology / A. Bardel et al // Light Metals. 2009. pp. 371–376.
32. Bradford, D. R. Inert Anode Life in Low Temperature Reduction Process / D. R. Bradford. Final Technical report. Alcoa Technical Center/Aluminum Company of America (United States). p. 106. <https://ntrl.ntis.gov/NTRL/dashboard/searchResults/titleDetail/DE2006841153.xhtml> (дата обращения 29.06.2022).
33. Brown, G. D. TiB<sub>2</sub> Coated Aluminium Reduction Cells: Status and Future Direction of Coated Cells in Comalco / G. D. Brown et al // Proceedings of the 6th Australasian Aluminium Smelter Technology Conference and Workshop. – Ed. B. J. Welch, M. Skyllas-Kazacos. – Queenstown, New Zealand, 1998. pp. 499– 508.
34. Calandra, A. J. Experimental and Theoretical Analysis of the Anode Effect in Industrial Cells / A. J. Calandra et al. // Light Metals. – 1982. - pp. 345–358.
35. Charmier, F. Development of the AP Technology Through Time / F. Charmier, O. Martin, R. Gariepy // JOM. 2015. Vol. 67, Iss. 2. pp. 336–341.
36. Choate, W. T. U.S. Energy Requirements for Aluminum Production: Historical Perspective, Theoretical Limits and New Opportunities / W. T. Choate, J. A. S. Green. // Special Review for U.S. Department of Energy. – 2003. – pp. 117.

37. Christini, R. A. Phase III Advanced anodes and cathodes utilized in energy efficient aluminum production cells / R. A. Christini, R. K. Dawless, S. P. Ray, D. A. Weirauch. – Final report. Alcoa Technical Center/Aluminum Company of America (United States). DOE/ID – 13666.
38. Yingfei, D. Performance of SY400 prebake cells / D. Yingfei et al. // Science and Technology Information. 2015. Iss. 2. pp. 101–102.
39. Dannowski, M. 3D-Model of Asymmetric Thermo-Electric Generator Modules for High Temperature Applications / M. Dannowski, W. Beckert, L. Wagner, H. P. Martin // Fraunhofer IKTS. Dresden, Germany. 2013. p. 5.
40. De Nora, V. Veronica and Tinor 2000 new technologies for aluminum production / V. de Nora // The Electrochemical Society Interface. 2002. pp. 20–24.
41. Dingxiong, L. New progress on application of NEUI400kA family high energy efficiency aluminum reduction pot (HEEP) technology / L. Dingxiong, Y. Ban, J. Qin, Z. Ai // Light Metals. 2011. pp. 443–448.
42. Dorreen, M. Transforming the Way Electricity is Consumed During the Aluminium Smelting Process / M. Dorreen, et al. // Energy Technology 2017. - TMS, Springer. pp. 15–25.
43. Dupuis, M. Second attempt to break 10 kwh/kg energy consumption barrier using a wide cell design / M. Dupuis // Proceedings of the 37th International ICSOBA Conference and XXV Conference “Aluminium of Siberia”, Krasnoyarsk, Russia. 16 – 20 September 2019. Travaux 48. pp. 849–859.
44. Dupuis, M. Thermo-Electric Design of a 740 kA Cell. Is there a size limit? / M. Dupuis // ALUMINIUM. – 2005. – Vol.81. - №4. – PP.324-327.
45. Editorial. Aluminium producers promise a cleaner smelting pot / Editorial // Nature. 2018. Vol. 557. p. 280.
46. Eldeeb, A. Extraction of alumina from kaolin by a combination of pyro- and hydro-metallurgical processes / Brichkin V.N., Kurtenkov R., Bormotov, I. // Applied Clay Science. – 2019. – № 172. – pp. 146-154. DOI: 10.1016/j.clay.2019.03.008.

47. Feshchenko, R. Y. Analysis of the Anode Paste Charge Composition / R. Y. Feshchenko, E. A. Feshchenko, R. N. Eremin, O. O. Erokhina, V. M. Dydin // *Metallurgist*. 2020. Volume 64. № 7/8. pp. 615 - 622.
48. Forte, M. Arvida Aluminum Smelter – AP60 Technological Center, Start-Up Performance / M. Forte et al // *Light Metals*. 2015. pp. 495–498.
49. Gabdulkhakov, R. R. Methods for Modifying Needle Coke Raw Materials by Introducing Additives of Various Origin (Review) / R. R. Gabdulkhakov, V. A. Rudko, I. N. Pyagay // *Fuel*. 2022. Volume 310. Part A. pp. 1-12.
50. Gabdulkhakov, R. R. Technology of Petroleum Needle Coke Production in Processing of Decantoil with the Use of Polystyrene as a Polymeric Mesogen Additive / R. R. Gabdulkhakov, V. A. Rudko, V. G. Povarov, V. L. Ugolkov, I. N. Pyagay, K. I. Smyshlyaeva // *ACS omega*. 2021. Volume 6. № 30, pp. 19995-20005.
51. Galevskiy, G. V. Boride formation in a plasma flow. / G. V. Galevskiy, V.V. Rudneva // *Bulletin of the Mining and Metallurgy Section of the Russian Academy of Natural Sciences. Metallurgy Department*. 2010. Iss. 26. pp. 111–116.
52. Gamburg, Y. D. Potential Distribution in the Electrolyte and Current Distribution on the Electrode Surface / Y. D. Gamburg, G. Zangari. – In: *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. – Springer, New York, USA. pp 143–167.
53. Gao, B. History and Recent Developments in Aluminum Smelting in China / B Gao, Zh. Wang, Zh. Shi, X. Hu // *Proceedings of the 35th International ICSOBA Conference*. Hamburg, Germany. 2–5 October 2017. pp. 53–68.
54. Gessing, A. J. Screening and evaluation methods of cathode materials for use in aluminum reduction cells in presence of molten aluminum and cryolite up to 1000 °C / A. J. Gessing, D. J. Wheeler // *Light Metals*. 1987. pp. 327–334.
55. Gorlanov, E. S. Solid cathode electrolysis of cryolite-alumina melts / E. S. Gorlanov // *Proceedings of the 11th international congress “Non-Ferrous Metals and Minerals” and the 37th International Conference “ICSOBA”*. Krasnoyarsk. 16–20 September 2019. pp. 275–288.

56. Gorlanov, E. S. On the question of using solid electrodes in the electrolysis of cryolite-alumina melts. Part 3. Electric field distribution on the electrodes / E. S. Gorlanov, **A. A. Polyakov** // Proceedings of Irkutsk State Technical University. 2021. Vol. 25. № 2. pp. 235-251.
57. Grjotheim, K. Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process / K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, J. Thonstad. – 2<sup>nd</sup> ed. – Dusseldorf: Aluminium-Verlag. 1982. – 451 p.
58. Gudbrandsen, H. Field study of the anodic overvoltage in prebaked anode cells / H. Gudbrandsen, N. Richards, S. Rolseth, J. Thonstad // Light Metals. – 2003. – pp. 323–327.
59. Gudmundsson, H. Anode Dusting from a Potroom Perspective at Nordural and Correlation with Anode Properties / H. Gudmundsson // Light Metals. – 2011. – pp. 471–476.
60. Haupin, W. A Scanning Reference Electrode for Voltage Contours in Aluminium Smelting Cells / W. A. Haupin // JOM. – 1971. – issue 10. – Vol. 23. – 1971. – p. 46.
61. Haupin, W. Current and energy efficiency of Hall-Heroult cells - past, present and future / W. Haupin, W. Frank // Light Metal Age. – 2002. – №5/6. – pp. 6-8, 10-13.
62. Hiltmann, F. Titanium diboride plasma coating of carbon cathode materials / F. Hiltmann, K. Seitz // Light Metals. 1997. pp. 379–390.
63. Hudson, T. J. Cathode technology for aluminum electrolysis cells. / T. J. Hudson // Light Metals. 1987. pp. 321–325.
64. Ibl, N. Current distribution / N. Ibl. – In: E. Yeager, J. O. Bockris, B. E. Conway, S. Sarangapani (eds) Comprehensive treatise of electrochemistry. – Springer. Boston, USA. 1983. p. 239.
65. Keniry, J. Future directions for aluminium reduction cell technology / J. Keniry // 7<sup>th</sup> Australasian Aluminium Smelting Technology Conference. Melbourne, Australia, 11–16 November 2001. p. 14.

66. Kovrov, V. Oxygen evolving anodes for aluminum electrolysis / V. Kovrov, A. Khramov; A. Redkin, A. Alexander, Y. Zaikov // ECS Transactions. 2009. Vol. 16. № 39. pp. 7–17.
67. Lange, H. P. Innovative solutions to sustainability in hydro / H. P. Lange, N. J. Holt, H. Linga, L. N. Solli // Light Metals. 2008. pp. 211–216.
68. Liu, W. Simulation and Measurements on the Flow Field of 600KA Aluminum Reduction Pot / W. Liu et al. // Light Metals. 2015. pp. 479–482.
69. Mann, V. K. The resource saving technology of United Company RUSAL / V. K. Mann et al. // Proceedings of the 11th International Congress “Non-Ferrous Metals and Minerals” and the 37th International Conference “ICSOBA”. Krasnoyarsk, Russia. 16–20 September 2019. pp. 255–230.
70. Mann, V. RA-550 Cell Technology: UC RUSAL’s New Stage of Technology Development / V. Mann, A. Zavadyak, I. Puzanov, V. Platonov, V. Pingin // Light Metals. 2018. pp. 715–719.
71. Mann, V. Reduction in Power Consumption at UC RUSAL's Smelter 2012-2014 / V. Mann, V. Buzunov, N. Pitertsev, V. Chesnyak // Light Metals. – 2015. – pp. 757-762.
72. McMinn, C. The challenges of joining and rodding retrofitted inert anodes / C. McMinn // 2nd International Melt Quality Workshop. Prague, Czech Republic. 16–17 October 2003.
73. Meyer, P. Electrochemical Degradation Mechanism of a Cermet Anode for Aluminum Production / P. Meyer et al // Materials Sciences and Applications. № 10. pp. 614-629.
74. Moxnes, B. Experience and Challenges with Amperage Increase in Hydro aluminium Potlines / B. Moxnes, H. Kvande, A. Solheim // Light Metals. – 2007. – pp. 263-268.
75. Newman, J. Electrochemical Systems / J. Newman, K. E. Thomas-Alyea. – Prentice-Hall Inc. – Englewood Cliffs, New Jersey, USA. 1973. C. 455.

76. Øye, H. A. Properties of colloidal alumina-bonded TiB<sub>2</sub> coating on carbon cathode materials / H. A. Øye et al. // *Light Metals*. 1997. pp. 279–286.
77. Patent 175711 FR. Procédé électrolytique pour la préparation de l'aluminium / P. L. T. Héroult. – Déposée: Avril 23, 1886; Délivré: Sept. 1, 1886. – 8 p.
78. Patent 2915442 US. Production of Aluminum / R. A. Lewis. – Applied: 28.11.1955. Published: 1.12.1959.
79. Patent 3093570 US. Refractory lining for alumina reduction cells / J. L. Dewey. – Applied: 20.10.1959. Published: 11.06.1963.
80. Patent 3400061 US. Electrolytic cell for production of aluminum and method of making the same / R. A. Lewis, R. D. Hildebrandt. – Applied: 21.11.1963. Published: 03.09.1968.
81. Patent 400766 U.S. Process of Reducing Aluminum by Electrolysis / Ch.M. Hall. – Appl. No. 207601; Filed: Jul. 9, 1886; Date of Patent: Apr. 2, 1889. – 3 p.
82. Patent 4376029 US. Titanium diboride-graphite composites / L. A. Joo, K.W. Tucker, F. E. McCown. – Applied: 11.09.1980. Published: 08.03.1983
83. Patent 5364513 US. Electrochemical cell component or other material having oxidation preventive coating / J. A. Sekhar, V. de Nora. – Applied: 12.06.1992. Published: 15.11.1994.
84. Patent 6783655 US. Slurry and method for producing refractory borides and coatings for use in aluminium electrowining cells / J. A. Sekhar, J. J. Duruz, J. J. Liu. – Applied: 27.06.2002. Published: 31.08.2004.
85. Patent 802905 GB. Improvements in or relating to electrolytic cells for the production of aluminium / C. E. Ransley. Applied: 14.01.1954. Published: 15.10.1958.
86. Patent 8480876 US. Aluminum production cell / T. R. Beck. – Applied: 26.12.2007. Published: 09.07.2013.
87. Pingin, V. V. Modernization prospects for the bus arrangement of electrolyzer S-8BM (S-8B) (C-8BM (C-8B)) / V. V. Pingin, Y. A. Tretyakov, E. Y. Radionov, N. V. Nemchinova // *Tsvetnye Metally*. 2016. No. 3. pp. 35–41.
88. **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 // Journal of the Electrochemical Society. 2022. Vol. 169. № 5. 053502

89. Polyakov, P. Anode Overvoltages on the Industrial Carbon Blocks / P. Polyakov, A. Yasinskiy, A. Polyakov, A. Zavadyak, Y. Mikhalev, I. Puzanov // Light Metals. – 2019. pp 811–816.

90. Prentice, G. Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), Electrochemical Engineering / G. Prentice. – Editor(s): Robert A. Meyers. – Academic Press. – 2003. pp. 143-159.

91. Anderson, R. J. The Metallurgy of aluminium and aluminium alloys / R. J. Anderson. – Henry Carey Baird & Company, Inc., 1925. – 913 p.

92. Rolofs, B. Impact of energy management and superheat on anode spike formation / B. Rolofs, N. Wai-Poi // Light Metals. – 2001. – pp. 535-540.

93. Rolofs, B. The Effect of Anode Spike Formation on Operational Performance / B. Rolofs, N. Wai-Poi // Light Metals. – 2000. – pp. 189-193.

94. Rye, K. A. Current Redistribution among Individual Anode Carbons in a Hall-Heroult Prebake Cell at Low Alumina Concentrations / K. A. Rye, M. Konigsson, I. Solberg // Light Metals. – 1998. – pp. 241–246.

95. Saitov, A.V. Features of Using Modified Carbon-Graphite Lining Materials in Aluminum Electrolyzers / A. V. Saitov, V.Y. Bazhin // Refract Ind. Ceram. 2018. Vol. 59. pp. 278–286.

96. Schilm, J. TiO<sub>x</sub> based thermoelectric modules — manufacturing, properties and operational behavior / J. Schilm et al. // Materials Today. Proceedings. 2015. Vol. 2. Iss. 2. pp. 770–779.

97. Segatz, M. Hydro's Cell Technology Path Towards Specific Energy Consumption Below 12 KWH/Kg / M. Segatz et al. // Light Metals. 2016. pp. 301–305.

98. Shakhrai, S.G. Increase in Electrolyzer Energy Efficiency with a Self-Baking Anode / S. G. Shakhrai, A. A. Dekterev, A. P. Skuratov, A. V. Minakov, V. Y.

Bazhin // Metallurgist. 2019. Volume 62. pp. 950-955. DOI:10.1007/s11015-019-00736-8

99. Simakov, D. A. Developing an inert anode electrolysis process. / D. A. Simakov, V. Frolov, A. O. Gusev // 2nd International Congress “Non-Ferrous Metals – 2010”. Krasnoyarsk. 2–4 September 2010. pp. 546–554.

100. Solheim, A. Inert Anodes—the Blind Alley to Environmental Friendliness? / A. Solheim // Light Metals. 2018. pp. 1253-1260.

101. Solli, P. A. Current efficiency in the Hall-Heroult process for aluminum electrolysis, experimental and modelling studies / P. A. Solli, T. Eggen, E. Skybakmoen, A. Sterten // Journal of Applied Electrochemistry. 1997. Vol. 27. pp. 939–946.

102. Tabereaux, A. Super high amperage prebake cell technologies in operation at worldwide aluminium smelters / A. Tabereaux // Light Metals Age. – February 2016. – PP.26-29.

103. Taylor, M. P. Technique for low amperage pot line operation for electricity grid storage / M. P. Taylor, J. J Chen // Metallurgical and materials Transactions E. 2015. Vol. 2e. pp. 87–98.

104. The first line of the China – Russia electrolytic aluminium project put into operation in Southwest China. Available at: <https://news.rambler.ru/other/43261057-pervaya-ochered-kitaysko-rossiyskogo-proekta-po-proizvodstvu-elektroliticheskogo-alyuminiya-vvedena-v-ekspluatatsiyu-v-yugo-zapadnom-kitae> (дата обращения 25.06.2022).

105. Thonstad, J. Aluminium electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process / J. Thonstad et al. – 3<sup>rd</sup> ed. – Dusseldorf: Aluminium-Verlag. – 2001. – 374 p.

106. Thonstad, J. Some Recent Trends in Molten Salt Electrolysis of Titanium, Magnesium, and Aluminium / J. Thonstad // High Temperature Materials and Processes. 1990. Vol. 9, No. 2–4. pp. 135–146.



107. Thonstad, J. Low Voltage PFC Emission from Aluminium Cells / J. Thonstad, S. Rolseth // Journal of Siberian Federal University. – Chemistry. 2017. Vol. 10. № 1. pp. 30-36.
108. Tucker, K. W. Graphite cathode for aluminium production stable  $TiB_2$  / K. W. Tucker et al // Light Metals. 1987. pp. 345–349.
109. Vanvoren, C. P. AP35: The Latest High Performance Industrially Available New Cell Technology / C. P. Vanvoren, P. Homs, B. Feve, B. Molinier // Light Metals. – 2001. – pp. 207-212.
110. Welch, B. Inert anodes – the status of the materials science, the opportunities they present and the challenges that need resolving before commercial implementation / B. Welch // Light Metals. 2009. pp. 971–977.
111. Xuemin, L. The Engineering Design Optimization and Investment Analysis of China's Electrolytic Aluminum / L. Xuemin // Proceedings of International Congress of ICSOBA. Presentation. – 2010. – pp. 135-144.
112. Yves, C. Modeling and measurement to support technological development of AP60 and APXe cells / C. Yves et al // Proceedings of 33rd International ICSOBA Conference. Dubai, UAE, 29 November – 1 December 2015. *Travaux* 44. Paper AL03. pp. 523-532.
113. Zavadyak, A. Enhancement of the RA-550 Technology: Issues and Their Solutions / A. Zavadyak, I. Puzanov, E. Gibert, V. Platonov // Proceedings of the 37 th International ICSOBA Conference and XXV Conference “Aluminium of Siberia”, Krasnoyarsk, Russia. 16–20 September 2019. *Travaux* 48. p. 829.
114. Zavadyak, A. Transfer Processes in the Bath of High Amperage Aluminium Reduction Cell / A. Zavadyak, P. Polyakov, A. Yasinskiy, I. Puzanov, Y. Mikhaley, S. Shakhrai, N. Sharypov, O. Yushkova, **A. Polyakov** // Light Metals. – 2019. pp. 773-777.
115. Zhenqian, L. Commentary on technical status of 500 kA prebaked aluminum cell / L. Zhenqian, C Yabing, W Xiaokang // The Chinese Journal of Nonferrous Metals (smelting section). 2015. Iss. 6. pp. 42–46.

116. Zhou, D. Chinalco 600KA Hight Capacity Low Energy Consupcion Reduction Cell Development / D. Zhou, X. Yang, M. Liu, W. Liu // Light Metals. – 2015. – pp. 484-487.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Заявка на патент

Форма № 94 ИЗ,ИМ,ПО-2016

Федеральная служба по интеллектуальной собственности  
Федеральное государственное бюджетное учреждение



«Федеральный институт промышленной собственности»  
(ФИПС)

Бережовская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП - 3, 125993

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

## УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

<b>07.07.2022</b> <i>Дата поступления (дата регистрации)</i>	<b>W22039153</b> <i>Входящий №</i>	<b>2022118534</b> <i>Регистрационный №</i>																								
<table border="1"> <tr> <td> <b>ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ</b> <i>(дата регистрации)</i> дата приема документов       </td> <td> <b>(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №</b>   <b>(30) ДАТА ПЕРЕВОДА</b> <i>(информация о дате перевода заявки)</i> </td> <td> <b>ВХОДЯЩИЙ №</b> </td> </tr> <tr> <td> <input type="checkbox"/> (00) <i>интеллектуальная собственность (патент на изобретение)</i>  <input type="checkbox"/> (01) <i>патент на изобретение (технические решения)</i>  <input type="checkbox"/> (04) <i>патент на полезную модель</i>  <input type="checkbox"/> (05) <i>патент на промышленный образец</i> </td> <td colspan="2"> <b>АДРЕС ДЛЯ ПЕРИНСКИ</b>          почтовый адрес: Область Санкт-Петербургской области, Санкт-Петербург, 11 линия, в.о., д. 2, Патристический корпус          190104, Санкт-Петербург, 11 линия, в.о., д. 2           Телефон: 3288404 Факс:          Адрес электронной почты: <a href="mailto:reg@fips.ru">reg@fips.ru</a>  <b>АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРИНСКИ</b>          почтовый адрес: Санкт-Петербургская область, Санкт-Петербург, 11 линия, в.о., д. 2       </td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <b>ЗАЯВЛЕНИЕ</b>          о выдаче патента Российской Федерации на изобретение       </td> <td>         В Федеральную службу по интеллектуальной собственности          Бережовская наб., д. 30, корп. 1, с. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993,          Российская Федерация       </td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>(34) НАИМЕНОВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ</b>          СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА       </td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <b>(71) ЗАЯВИТЕЛЬ</b> <i>(фамилия, имя, отчество физического лица; наименование юридического лица; наименование организации)</i>          Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет»)       </td> <td> <b>ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ</b>           ОГРН / ОГРНИП          ИНН          СНИЛС          ДОКУМЕНТ <i>(серия, номер)</i>           КОД СТРАНЫ <i>(код по международному)</i>          RU       </td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input checked="" type="checkbox"/> изобретение создано на территории Российской Федерации  <input type="checkbox"/> изобретение создано на территории иностранного государства       </td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <input checked="" type="checkbox"/> изобретение создано на территории Российской Федерации  <input type="checkbox"/> изобретение создано на территории иностранного государства          Министерство науки и высшего образования РФ          Контакт от 01.03.2022 № 07-05-003-107/1       </td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <b>(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ЗАЯВИТЕЛЯ</b> <i>(фамилия, имя, отчество)</i>          Александр Владимирович Калинин, кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационные системы» Института информационных технологий ФГБОУ ВО «СПбПУ «Политех» им. Петра Великого»       </td> <td> <input checked="" type="checkbox"/> изобретение изобретено  <input checked="" type="checkbox"/> преемственность изобретения  <input type="checkbox"/> преемственность изобретения       </td> </tr> </table>			<b>ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ</b> <i>(дата регистрации)</i> дата приема документов	<b>(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №</b>  <b>(30) ДАТА ПЕРЕВОДА</b> <i>(информация о дате перевода заявки)</i>	<b>ВХОДЯЩИЙ №</b>	<input type="checkbox"/> (00) <i>интеллектуальная собственность (патент на изобретение)</i> <input type="checkbox"/> (01) <i>патент на изобретение (технические решения)</i> <input type="checkbox"/> (04) <i>патент на полезную модель</i> <input type="checkbox"/> (05) <i>патент на промышленный образец</i>	<b>АДРЕС ДЛЯ ПЕРИНСКИ</b> почтовый адрес: Область Санкт-Петербургской области, Санкт-Петербург, 11 линия, в.о., д. 2, Патристический корпус 190104, Санкт-Петербург, 11 линия, в.о., д. 2  Телефон: 3288404 Факс: Адрес электронной почты: <a href="mailto:reg@fips.ru">reg@fips.ru</a> <b>АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРИНСКИ</b> почтовый адрес: Санкт-Петербургская область, Санкт-Петербург, 11 линия, в.о., д. 2		<b>ЗАЯВЛЕНИЕ</b> о выдаче патента Российской Федерации на изобретение		В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережовская наб., д. 30, корп. 1, с. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	<b>(34) НАИМЕНОВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ</b> СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА			<b>(71) ЗАЯВИТЕЛЬ</b> <i>(фамилия, имя, отчество физического лица; наименование юридического лица; наименование организации)</i> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет»)		<b>ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ</b>  ОГРН / ОГРНИП ИНН СНИЛС ДОКУМЕНТ <i>(серия, номер)</i>  КОД СТРАНЫ <i>(код по международному)</i> RU	<input checked="" type="checkbox"/> изобретение создано на территории Российской Федерации <input type="checkbox"/> изобретение создано на территории иностранного государства			<input checked="" type="checkbox"/> изобретение создано на территории Российской Федерации <input type="checkbox"/> изобретение создано на территории иностранного государства Министерство науки и высшего образования РФ Контакт от 01.03.2022 № 07-05-003-107/1			<b>(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ЗАЯВИТЕЛЯ</b> <i>(фамилия, имя, отчество)</i> Александр Владимирович Калинин, кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационные системы» Института информационных технологий ФГБОУ ВО «СПбПУ «Политех» им. Петра Великого»		<input checked="" type="checkbox"/> изобретение изобретено <input checked="" type="checkbox"/> преемственность изобретения <input type="checkbox"/> преемственность изобретения
<b>ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ</b> <i>(дата регистрации)</i> дата приема документов	<b>(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №</b>  <b>(30) ДАТА ПЕРЕВОДА</b> <i>(информация о дате перевода заявки)</i>	<b>ВХОДЯЩИЙ №</b>																								
<input type="checkbox"/> (00) <i>интеллектуальная собственность (патент на изобретение)</i> <input type="checkbox"/> (01) <i>патент на изобретение (технические решения)</i> <input type="checkbox"/> (04) <i>патент на полезную модель</i> <input type="checkbox"/> (05) <i>патент на промышленный образец</i>	<b>АДРЕС ДЛЯ ПЕРИНСКИ</b> почтовый адрес: Область Санкт-Петербургской области, Санкт-Петербург, 11 линия, в.о., д. 2, Патристический корпус 190104, Санкт-Петербург, 11 линия, в.о., д. 2  Телефон: 3288404 Факс: Адрес электронной почты: <a href="mailto:reg@fips.ru">reg@fips.ru</a> <b>АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРИНСКИ</b> почтовый адрес: Санкт-Петербургская область, Санкт-Петербург, 11 линия, в.о., д. 2																									
<b>ЗАЯВЛЕНИЕ</b> о выдаче патента Российской Федерации на изобретение		В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережовская наб., д. 30, корп. 1, с. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация																								
<b>(34) НАИМЕНОВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ</b> СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА																										
<b>(71) ЗАЯВИТЕЛЬ</b> <i>(фамилия, имя, отчество физического лица; наименование юридического лица; наименование организации)</i> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет»)		<b>ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ</b>  ОГРН / ОГРНИП ИНН СНИЛС ДОКУМЕНТ <i>(серия, номер)</i>  КОД СТРАНЫ <i>(код по международному)</i> RU																								
<input checked="" type="checkbox"/> изобретение создано на территории Российской Федерации <input type="checkbox"/> изобретение создано на территории иностранного государства																										
<input checked="" type="checkbox"/> изобретение создано на территории Российской Федерации <input type="checkbox"/> изобретение создано на территории иностранного государства Министерство науки и высшего образования РФ Контакт от 01.03.2022 № 07-05-003-107/1																										
<b>(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ЗАЯВИТЕЛЯ</b> <i>(фамилия, имя, отчество)</i> Александр Владимирович Калинин, кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационные системы» Института информационных технологий ФГБОУ ВО «СПбПУ «Политех» им. Петра Великого»		<input checked="" type="checkbox"/> изобретение изобретено <input checked="" type="checkbox"/> преемственность изобретения <input type="checkbox"/> преемственность изобретения																								
Общее количество документов в листах	25	Лицо, зарегистрировавшее документы																								
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия (для промышленного образца)		Автоматизированная система																								
Количество платёжных документов	1																									
Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: <a href="http://www.fips.ru/registers-web">www.fips.ru/registers-web</a>																										

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Акт о внедрении результатов исследования



Утверждаю  
Генеральный директор  
ООО «ЭКСПЕРТ-АЛ», к.т.н.  
 Никифоров С.А.  
Дата « 17 » 11 2022 г.

Печать организации

## АКТ

о внедрении результатов  
кандидатской диссертации

Полякова Андрея Александровича  
соискателя ученой степени

по научной специальности (05.16.02, металлургия черных, цветных и редких металлов)

Комиссия (НТС, рабочая, специальная) в составе:

Председатель Скворцов Александр Петрович, к.т.н.;

Члены комиссии: Бирюков Юрий Вячеславович.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Распределение тока и потенциала по поверхности вертикальных электродов при электролитическом получении алюминия», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, используются сотрудниками ООО «ЭКСПЕРТ-АЛ» при разработке и реализации рекомендаций по увеличению срока службы обожженных анодов действующих алюминиевых электролизеров Казахстанского электролизного завода, в том числе:

- методик расчета и моделирования геометрии электродов и условий для обеспечения равномерного распределения тока;
- технических предложений по изменению конструкции анодов.

Использование указанных результатов позволит:

- увеличить цикл замены обожженных анодов;
- снизить расход углерода на 1 т производимого алюминия;
- обеспечить условия для повышения качества производимого алюминия, а именно снижения содержания металлических примесей в алюминии-сырце.

**Председатель комиссии**

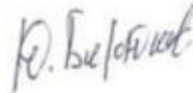
Зам. Генерального директора  
ООО «Эксперт-Ал»



А.П. Скворцов

**Члены комиссии:**

Главный специалист  
ООО «Эксперт-Ал»



Ю.В. Бирюков

**Справка.** Научно-практическая группа ООО «Эксперт-Ал», учреждена в С.Петербурге 30.12.2003 года. Количество учредителей – 4. Состав – бывшие работники алюминиевых заводов и ОАО ВАМИ (Санкт-Петербург). Генеральный директор – Никифоров Сергей Александрович. ООО «Эксперт-Ал» с 2004 по 2010 год работала со всеми алюминиевыми заводами России, входящими в состав холдинга СУАЛа, а затем РУСАЛа. С 2010 года и по настоящее время обеспечивает научно-практическую поддержку Казахстанскому электролизному заводу.

Область деятельности – электролизное производство алюминия и вся вспомогательная инфраструктура. Направление работ – проектирование, экспертиза, усовершенствование существующих и разработка новых оборудования, техники и технологий электролизного производства.