

На правах рукописи



**ЯСИНСКИЙ Андрей Станиславович**

**ЭЛЕКТРОЛИЗ СУСПЕНЗИЙ ГЛИНОЗЕМА**

**В КАЛИЕВОМ КРИОЛИТЕ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Поляков Петр Васильевич**

Официальные оппоненты: **Логинова Ирина Викторовна**,  
доктор технических наук, доцент,  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург),  
профессор кафедры металлургии цветных металлов;

**Исаков Андрей Владимирович**,  
кандидат химических наук, ФГБУН  
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург),  
заведующий лабораторией электродных процессов

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Защита диссертации состоится «13» апреля 2018 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=275133>

Автореферат разослан «\_\_\_» февраля 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**Актуальность темы.** С учетом многократно выросшей мировой потребности в алюминии по сравнению с началом 20-го века (с 6 800 до 57 630 000 т на 2015 г), динамика развития требует снижения удельного расхода электроэнергии, трудоемкости получения алюминия, расхода углерода и фторидов, капитальных затрат, выбросов и, как следствие, себестоимости алюминия.

Компаниями и отдельными исследователями ведутся разработки альтернативных технологий: низкотемпературного электролиза, карботермического способа, электролиза с использованием инертных анодов. Отдельное место среди альтернативных способов занимает электролиз суспензий. Главная идея этого способа заключается в том, чтобы между инертным анодом и смачиваемым алюминием катодом создать такую среду (неньютоновскую жидкость), которая эффективно разделяла бы приэлектродные пространства, являясь одновременно источником ионов  $Al^{3+}$  и  $O^{2-}$  для обеспечения электродных процессов. Из предыдущих исследований следует, что попытки создать новую технологию электролиза являются обнадеживающими.

Подходящим материалом для создания разделяющей и питательной среды может быть смесь из глинозема и насыщенного по глинозему расплава солей. Свойства этих суспензий практически не изучены. Комплекс вопросов, связанных со свойствами криолитоглиноземных суспензий и их поведением в процессе электролиза, и явился предметом работы по теме «электролиз суспензий глинозема в калиевом криолите».

Представляемая к защите работа рассматривает алюминиевый электролизер как диссипативную систему и представляется актуальной, так как направлена на решение важной для алюминиевой промышленности задачи – перехода на экологически усовершенствованные и ресурсосберегающие технологии.

**Степень разработанности темы исследования.** Идею использования дисперсных систем в качестве электролитов при производстве алюминия впервые предложил в 1980-х годах Т. Бек. Электролизер Бека состоит из корпуса, монополярных малорасходуемых электродов, расположенных вертикально, а также горизонтального анода, расположенного на дне корпуса и выполняющего роль газового генератора, поддерживающего частицы глинозема во взвешенном состоянии. В его работах выход по току составлял от 0,2 до 0,6. Необходимость использования газового генератора была обусловлена тем, что объемная доля  $\varphi$  твердой нерастворенной фазы (глинозема) в электролите составляла 0,072. Концепция не получила промышленного применения.

Позже, в 2006 году, другая идея использования дисперсных систем была предложена П. Поляковым и в 2006-2011 годах разрабатывалась Д. Симаковым и К. Бакиным. Сформулированы основные положения концепции:

– использование вертикальных малорасходуемых электродов;

- применение дисперсной системы с  $\varphi \leq 25$  в качестве электролита;
- катодная плотность тока  $i_c$  в пределах от 0,1 до 0,2 А/см<sup>2</sup>;
- межэлектродное расстояние не более 2 см;
- использование в качестве дисперсионной среды расплава NaF-AlF<sub>3</sub>.

Настоящая работа направлена на расширение представлений об электролизе концентрированных суспензий, на поиск приемлемых условий проведения электролиза, на получение сведений о неньютоновских высокотемпературных дисперсных системах и на оценку экономической целесообразности разработки технологии.

**Цели работы:** определение свойств суспензий, поведения электродов, разработка конструкции опытного электролизера, расчет энергетического баланса и экономического эффекта эксплуатации. Полученные сведения помогут подтвердить или опровергнуть экономическую целесообразность разработки промышленной технологии и уточнить ее основные принципы.

**Задачи исследования:**

1. Анализ текущего состояния проблемы, определение спектра нерешенных задач.
2. Исследование реологических свойств криолитоглиноземных суспензий, определение скорости седиментации.
3. Исследование анодного процесса (газовыделения) на кислород-выделяющем электроде.
4. Исследование катодного процесса на вольфрамовой подложке и зависимости перенапряжения от плотности тока.
5. Проведение гальваностатического лабораторного электролиза с использованием электродов из алюминиевой бронзы (90Cu-10Al) в суспензии на основе калиевого криолита с криолитовым отношением КО=1,3 при  $700 \pm 10^\circ\text{C}$  и  $\varphi=0,25$ .
6. Создание математической модели электролизера с целью предварительного расчета энергетического баланса.
7. Первоначальная оценка технико-экономических показателей и экономического эффекта от разработки промышленной технологии получения алюминия электролизом суспензии.

**Научная новизна:**

1. Установлены зависимости скорости самопроизвольного осаждения дисперсной фазы концентрированной суспензии, содержащей калиевый ионный расплав в качестве дисперсионной среды, от  $\varphi$  и гранулометрического состава.
2. Получены данные, касающиеся характера трехфазных потоков (зависимости скорости роста, всплывания пузырей, толщины трехфазного слоя от удельной скорости газовыделения, вертикальной координаты), образующихся вблизи вертикальных анодов в результате электрохимического выделения кислорода.
3. Получена информация о кинетике нестационарного катодного процесса в суспензиях в зависимости от скорости развертки потенциала, температуры и содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оценены коэффициенты диффузии

электроактивных частиц к катоду в зависимости от температуры и содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в суспензии  $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

4. Исследовано влияние температуры, соотношения  $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ , содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на перенапряжение и предельную плотность тока катодного выделения алюминия из суспензий  $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  в стационарных условиях.

#### **Теоретическая значимость работы:**

1. Определена скорость осаждения концентрированной суспензии, исследована зависимость скорости осаждения от объемной доли и размера частиц.

2. Определена скорость всплывания и роста пузырей в концентрированной суспензии.

3. Определены коэффициенты диффузии комплексных ионов к катоду при электролизе.

#### **Практическая значимость работы**

В работе определены основные направления для создания промышленной технологии получения алюминия электролизом концентрированных (при объемной доли частиц  $\varphi \geq 0,1$ ) криолитоглиноземных (на основе калиевого криолита) суспензий с использованием малорасходуемых биполярных вертикальных электродов и с системой организованного удаления продуктов электролиза. В частности, предложены следующие технические и технологические решения:

1. Установка вертикальных биполярных электродов на расстоянии 5 – 10 мм друг от друга при условии удаления более 90 об.% анодного газа и полного удаления катодного металла через тела электродов. Вертикальная ориентация позволит увеличить удельную производительность электролизера (по сравнению с существующими типами ванн) в 10 раз. Использование малорасходуемых анодов сделает влияние электролиза на окружающую среду более благоприятным вследствие выделения кислорода вместо оксидов углерода, перфторуглеродов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

2. Использование суспензии с  $\varphi > 0,3$  при применении стандартного металлургического глинозема с целью снижения скорости седиментации либо ее исключения.

3. Проведение процесса при  $700 - 720^\circ\text{C}$ , что позволит снизить скорость коррозии анода и предотвратить превращение  $\gamma$ -глинозема в труднорастворимую  $\alpha$ -фазу.

4. Проведение процесса при  $i_c$  около  $0,2 \text{ A}/\text{cm}^2$ .

Снижение себестоимости алюминия после разработки и внедрения новой технологии может составить от 100 до 250 \$/т Al.

#### **Методология и методы диссертационного исследования**

Методологической основой исследования являются работы ведущих отечественных и зарубежных ученых, посвященные электролизу криолитоглиноземных расплавов, седиментации, газогидродинамике у электрода, выделяющего газ, массопереносу и электрохимии. Используются современные методы исследований, в т.ч. киносъемка, хронопотенциометрия,

вольтамперометрия, рентгенофазовый анализ, оптическая микроскопия, лабораторные электролизные испытания. Энергетический баланс рассчитывался решением уравнений сохранения методом конечных элементов с помощью программного продукта ANSYS. Электрохимические исследования проводились при помощи потенциостата AUTOLAB PGSTAT 302n с программным обеспечением NOVA.

#### **Положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Реологические свойства концентрированных криолитоглиноземных суспензий и характер двухфазных потоков вблизи электрода, выделяющего газ, в зависимости от объемной доли дисперсной фазы, размеров частиц и удельной скорости газовыделения.

2. Выбор параметров для разработки промышленной технологии получения алюминия электролизом с вертикальными анодами при межэлектродном расстоянии от 5 мм и в условиях подавленной седиментации и конвекции.

3. Параметры катодного процесса в суспензиях  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в исследуемом диапазоне температур (715-800 °С) в условиях диффузионных ограничений по доставке электроактивных частиц к катоду.

4. Зависимость катодного перенапряжения от плотности тока, объемной доли твердой фазы, температуры и криолитового отношения.

5. Разработка концепции промышленной технологии и аппарата с малорасходуемым анодом, с технологическими параметрами, сравнимыми с передовыми промышленными технологиями получения алюминия.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов подтверждается всесторонним анализом объекта исследования, использованием современных методов исследований и обработки данных, а также соответствием полученных экспериментальных результатов теории и практике получения металлов электролизом расплавов.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации доложены на международных и всероссийских конференциях: международный симпозиум TMS-2016, Нэшвилл, США, февраль 2016 г.; VII Международный конгресс «Цветные металлы и минералы», Красноярск, сентябрь 2015; VIII Международный конгресс «Цветные металлы и минералы», Красноярск, сентябрь 2016; Конференция «Молодежь и наука», Красноярск, апрель 2015; Конференция «Перспектив Свободный-2016», Красноярск, апрель 2016.

**Личный вклад соискателя:** формирование цели и направления исследований; планирование и решение задач по исследованию процессов седиментации концентрированной суспензии и газовыделения на поверхности электрода; проведение лабораторного электролиза и разработка математической модели; непосредственное осуществлении экспериментальной части работы; обобщение полученных данных и подготовка рукописей научных статей, докладов и выступлений на российских и международных конгрессах и выставках.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 6 статей опубликованы в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК, из них 3 – в журналах, индексируемых Scopus, 1 – в журнале, индексируемом Web of Science; а также в трудах и материалах международных, российских и региональных конференций. Получен патент РФ на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц, 48 рисунков и 105 формул. Библиография включает 182 наименования.

*Автор выражает благодарность и глубокую признательность профессору Полякову П.В., профессору Белоусовой Н.В., коллективу кафедры металлургии цветных металлов СФУ, профессору Зайкову Ю.П., Николаеву А.Ю., Суздальцеву А.В. и Ключанцеву А.Б. за помощь и поддержку в процессе подготовки и написания работы.*

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** представлены результаты аналитического обзора литературы по современным технологиям получения алюминия, показаны актуальность разработки инертного анода для алюминиевого электролизера, перспективность применения низкотемпературных электролитов, необходимость комплексной ревизии технологии получения алюминия. Приведены известные данные о технологии получения алюминия электролизом суспензий, сведения о неньютоновских жидкостях (в частности, о концентрированных суспензиях), их свойствах и методах определения, обобщена информация о поведении электрода, выделяющего газ, приведены методы исследования поведения пузырей и двухфазных потоков.

Во **второй главе** представлены результаты исследования поведения криолитоглиноземных суспензий в ходе самопроизвольного осаждения твердой фазы. Для приготовления суспензии использовали калиевый криолит, синтезированный из индивидуальных солей и стандартный металлургический глинозем Г-00. Массовая доля фракций -45 мкм и +150 мкм составляла 18,5 и 18%, соответственно, средний размер частиц составил 60 мкм. Для получения мелкодисперсной фракции порошок был просеян через сито -63 мкм, средний размер частиц условно принят равным 30 мкм. Осаждение твердой фазы происходило в калиевом криолите с криолитовым отношением КО=1,3 при 700°C, после чего суспензия остывала до комнатной температуры, разрезалась на части для измерения высоты осадка (фронта седиментации)  $h_s$ . Горизонтальные слои измельчались для определения парциальной плотности глинозема в суспензии  $\rho_l$  и локальной концентрации  $\varphi$ . Метод измерения высоты осадка (рисунок 1а) и метод определения локальной концентрации дисперсной фазы (рисунок 1б) были использованы, чтобы охарактеризовать седиментацию суспензий с  $\varphi=0,24$ ; 0,28 и 0,32. Локальная концентрация измерялась в пяти горизонтальных слоях толщиной 12 мм (слой 1 – нижний).

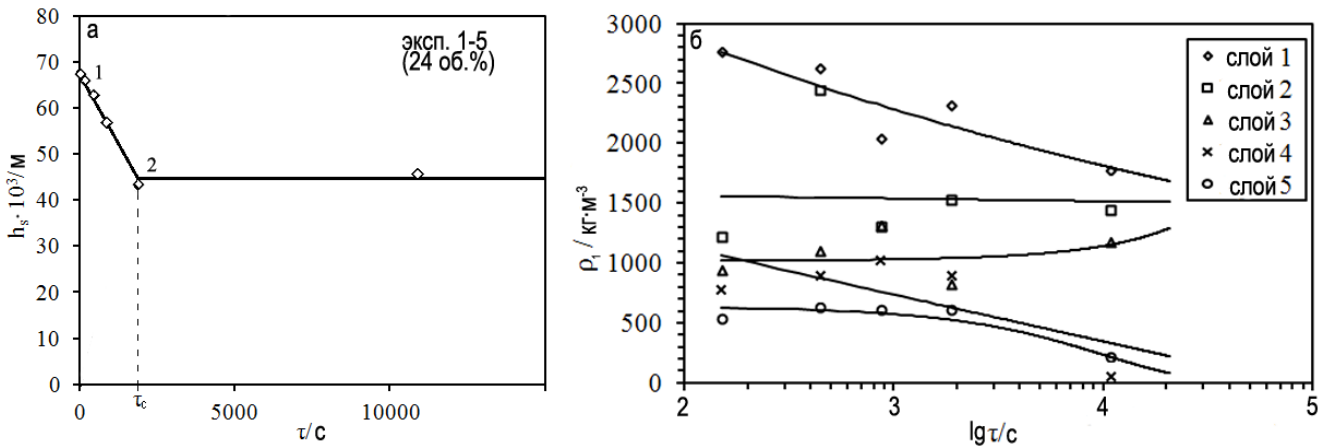


Рисунок 1 – Расслоение суспензии с  $\varphi=0,24$  при  $700^{\circ}\text{C}$ , исследованное а) методом измерения высоты осадка; б) методом определения локальной концентрации дисперсной фазы

Наблюдалось линейное изменение  $h_s$  со временем на участке 1 (скорость осаждения  $\frac{dh_s}{d\tau}$  составила  $0,013 \cdot 10^{-3}$  м/с.), тогда как на участке 2  $h_s = \text{const}$ . Начальное среднее значение парциальной плотности глинозема в суспензии  $\rho_l$ , определяемое как отношение массы глинозема  $m$  к объему суспензии  $V$  (при  $\tau=0$ ) равно  $851 \text{ кг/м}^3$ . В процессе осаждения дисперсной фазы  $\rho_l$  изменялось во времени в каждом слое. По характеру этих изменений можно судить о переносе массы между слоями. В слое 5  $\rho_l$  изменялось незначительно до  $\tau=1800$  с, что позволяет предположить, что значительное расслоение произошло в промежутке  $0 < \tau < 150$  с. Рост  $\rho_l$  наблюдался в слое 2, в промежутке  $150 \leq \tau \leq 1890$  значение  $\rho_l$  увеличилось с 1220 до  $1534 \text{ кг/м}^3$ . В первом (нижнем) слое значение  $\rho_l$  снижалось со временем, что может являться следствием теплового перемешивания в период остывания образца.

На рисунке 2 представлены зависимости  $\varphi=f(z)$  для разных составов суспензии.

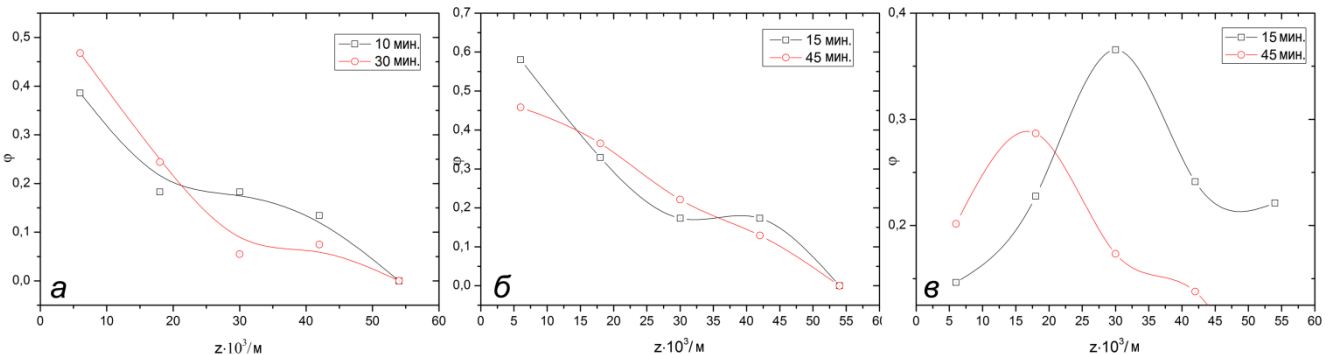


Рисунок 2 – Зависимость локальной концентрации глинозема в суспензии от вертикальной координаты и времени при а)  $\varphi=0,24$ ; б)  $\varphi=0,28$ ; в)  $\varphi=0,32$

После 10 минут осаждения проявляются концентрационные слои: жидкий слой в верхней части образца, зона расслоения с  $0,15 \leq \varphi \leq 0,2$  (через 10 минут седиментации), после которой происходит резкий переход изоконцентрационной кривой в область осадка. Было установлено, что в осадке  $\varphi=0,4$  через 10 минут и затем  $\varphi$  увеличивается до 0,47 еще через 20 минут. Эта картина соответствует седиментации первого типа, который обычно присущ



моно- или бидисперсным суспензиям. Через 20 минут тип седиментации изменился на третий, который характеризуется наличием плавного перехода  $\varphi$  между осадком и зоной расслоения.

Аналогичное поведение наблюдается для суспензии с  $\varphi=0,28$  через 15 минут. Идентифицирована седиментация третьего типа. Обнаружено, что локальная  $\varphi$  в осадке увеличивается с увеличением начальной объемной доли и достигает 0,6 при  $\varphi=0,28$ . Через 45 минут тип седиментации изменился. На изоконцентрационной кривой наблюдается постепенное увеличение  $\varphi$  без скачков. Этот тип седиментации не был освещен в литературе. Для его более детального изучения требуется больше экспериментальных данных.

После увеличения  $\varphi$  до 0,32 разделения суспензии на характерные слои не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии седиментации. В распределении  $\varphi$  не уловлено закономерности. Это обусловлено перемешиванием или погрешностью измерения.

С целью получения сведений о характере взаимодействия частиц в процессе осаждения были определены некоторые реологические свойства суспензии и параметры, характеризующие осаждение (таблица 1). Скорость совместного осаждения  $U$  определена по изменению локальной концентрации  $\varphi$  со временем. Коэффициент  $k(\varphi)$ , представляющий собой множитель в уравнении Стокса и вносящий поправку на совместное осаждение частиц разной формы и размеров определен из уравнения  $U = \frac{1-\varphi}{k(\varphi)} \cdot U_{sp}$ , где  $U_{sp}$  - скорость осаждения одиночной частицы в жидкости. Время релаксации найдено из отношения  $\tau_F = \frac{d}{U}$ . Результирующая сила оценена из отношения  $F_c = \frac{\tau_F}{\eta \cdot a^2}$ , где  $a$  – средний радиус частицы,  $\eta$  – динамическая вязкость. Параметр  $K$  является эмпирическим коэффициентом в уравнении, описывающем скорость осаждения частиц в концентрированной суспензии:

$$U = \frac{K \cdot d^2 \cdot (\rho_s - \rho_{sl})}{\eta'_{sl}} \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр частицы,  $\rho_s$  – плотность частиц,  $\rho_{sl}$  – плотность суспензии,  $\eta'_{sl}$  – относительная вязкость суспензии.

Таблица 1 – Реологические свойства суспензии и параметры осаждения

Параметр	Размерность	Значение					
		0	0	0,24	0,28	0,28	0,32
Объемная доля частиц	-	0	0	0,24	0,28	0,28	0,32
Средний диаметр	м·10 <sup>-6</sup>	60	30	60	60	30	60
Скорость совместного осаждения $U$	м·с <sup>-1</sup> ·10 <sup>-5</sup>	30,2*	7,5*	0,97	0,6	0,4	0
Скорость осаждения одиночной частицы	м·с <sup>-1</sup> ·10 <sup>-5</sup>	30,2*	7,5*	-	-	-	-
Коэффициент $k(\varphi)$	-	1	1	0,024	0,014	0,038	0
Время релаксации	с·10 <sup>-3</sup>	-	-	7,24	11,62	17,69	0
Результирующая сила $F_c$	Н·10 <sup>-13</sup>	-	-	1,1	0,7	0,23	0
Коэффициент пропорциональности $K$	-	-	-	14,9	9,3	6,1	0

\*рассчитано по уравнению Стокса

Все параметры в таблице 1 зависят от  $\varphi$  и  $d$ . Скорость осаждения  $U$  уменьшается с увеличением  $\varphi$  и стремится к нулю при  $\varphi=0,32$ . Значение  $U$ , определенное методом измерения локальной концентрации при  $\varphi=0,24$ , находится в хорошем согласии со значением, измеренным с помощью метода смещения фронта седиментации. Уменьшение  $d$  сопровождается уменьшением  $U$ .

Время релаксации  $\tau_F$ , определяемое как время, необходимое частице для преодоления расстояния, равного со своим размером, также зависит от  $\varphi$  и  $d$ . При  $\varphi=0,32$  осаждение не происходит, время релаксации бесконечно велико. Сила  $F_c$  уменьшается с увеличением  $\varphi$  и при  $\varphi = 0,32$  стремится к нулю, что свидетельствует о том, что расслоение не происходит. При  $\varphi = 0,28$  и  $d = 0,3$  мкм  $F_c$  принимает значение  $0,23 \cdot 10^{-13}$  Н. Коэффициент  $k(\varphi)$  значительно уменьшается с увеличением  $\varphi$ . Коэффициент  $K$  уменьшается с увеличением  $\varphi$ , а также зависит от  $d$  и при  $d = 30$  мкм и  $\varphi = 0,28$  достигает 6,1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что кажущаяся вязкость суспензии при  $\varphi=0,32$  приближается к бесконечно большой величине (если предположить, что осаждение может происходить только тогда, когда кажущаяся вязкость принимает достаточно низкую конечную величину). Это означает, что достигнуто значение  $\varphi$ , отвечающее фракции максимальной упаковки. Эти данные не согласуются с известными, где  $\varphi_m$  намного выше. В настоящей работе локальное значение  $\varphi$  в слое осадка достигало 0,6. Структура осадка суспензии, где  $\varphi$  соответствует фракции максимальной упаковки, приведена на рисунке 3.

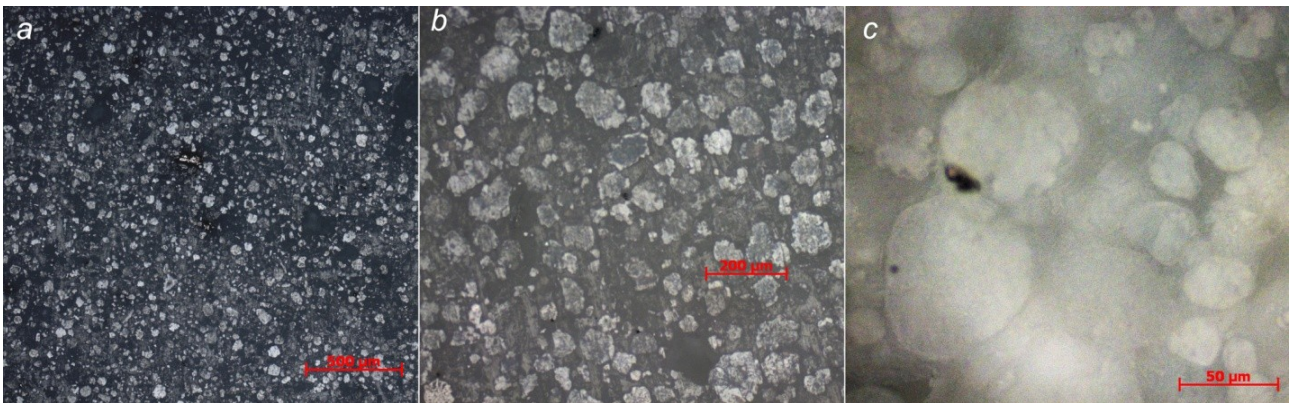


Рисунок 3 – Фотографии суспензии с: а) 50х увеличением; б) 200х и в) 500х

Суспензия содержит высокопористые частицы неправильной формы с ВЕТ-поверхностью около  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ , что может быть связано с уменьшением  $\varphi_m$  (по сравнению со значениями, представленными в литературе).

Для снижения скорости седиментации (с целью обеспечения равномерного токораспределения в ходе электролиза) рекомендуется поддерживать  $\varphi$  в интервале 0,3 – 0,32 и уменьшать  $d$ .

**В третьей главе** представлены результаты физического моделирования движения пузырей анодного газа, выведено критериальное уравнение, рассчитаны критерии подобия (таблица 2). В качестве электролита модели выбран 20% водный раствор серной кислоты.

Таблица 2 – Анализ подобия

Параметр	Натура	Модель
Электролит	(мол.%) 57KF-43AlF <sub>3</sub>	20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Температура, °C	700	50
Плотность электролита, кг/м <sup>3</sup>	1780	1120
Кинематическая вязкость, м <sup>2</sup> /с	1,28*10 <sup>-6</sup>	7,41*10 <sup>-7</sup>
Динамическая вязкость, Па*с	0,00271	0,00083
Поверхностное натяжение, Н/м	0,138	0,0746
Удельная скорость газовыделения, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·с)	0,0001	0,0002
Анодная плотность тока А/см <sup>2</sup>	0,073	0,25
Высота электрода, м	0,15	0,075
Межполюсное расстояние, м	0,02	0,010
Критерии подобия		
Критерий Бухбиндера (Re*=Vu)	16,24	16,24
Критерий Галилея (Ga)	2*10 <sup>10</sup>	1,2*10 <sup>10</sup>
Критерий Вебера (We)	5,96*10 <sup>6</sup>	9,8*10 <sup>6</sup>
Геометрический симплекс	7,5	7,5
Неньютоновский симплекс	0,3	0,3
Седиментационный симплекс	0,47	0,83

Три из шести критериев подобия, включая критерий Бухбиндера, учитывающий удельную скорость газовыделения, численно равны. Равенство геометрических симплексов говорит о соблюдении полного геометрического подобия систем. Значения критериев Галилея и Вебера достаточно близки. Рассматриваемые явления отвечают требованиям третьей теоремы подобия, что позволяет говорить о приблизительном подобии явлений.

Опыты проводили на прозрачных ячейках двух типов: для наблюдения за движением пузырей анфас и профиль. В процессе прохождения электрического тока между стальными электродами на обоих электродах выделялся газ (кислород – на аноде, водород – на катоде). Влияние выделения газа на катоде было нивелировано благодаря особенностям конструкции ячеек. Процесс снимался на кинокамеру Nikon D3100 со скоростью съемки 30 кадров в секунду.

Движение пузырей, проходящих последовательно стадии образования, роста, отрыва и подъема, создает трехфазный поток и разделяет изначально однородную суспензию на несколько слоев (рисунок 4).

Выделено пять слоев в межэлектродном пространстве:

- пузырьковый слой, протекающий вдоль электрода, выделяющего газ, образующийся из пересыщенного раствора;
- подвижный слой суспензии, движущийся вверх вместе с пузырьковым слоем;
- слой суспензии, обтекающий пузыри и движущийся вниз.
- горизонтальный слой суспензии с пузырями (ГССП) на границе электролит – воздух;
- неподвижный слой суспензии, находящийся на таком расстоянии от электрода, на котором влияние движения пузырькового слоя не ощущается.

Первые четыре из вышеописанных слоев назовем трехфазным слоем (ТФС).

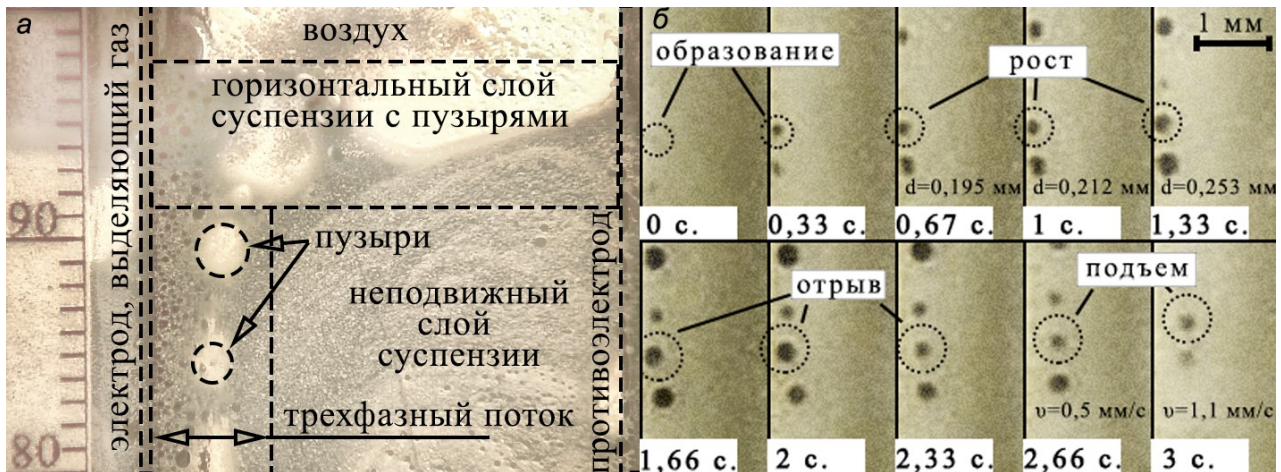


Рисунок 4 – Структура межэлектродного пространства (а) и стадии жизни пузыря в суспензии (б)

На стадии отрыва пузырь удаляется от поверхности электрода на  $\sim 0,2$  мм, после чего начинается стадия подъема. Благодаря обтеканию пузыря электролитом по мере его подъема, слой суспензии, внутри которого происходит подъем, обогащается жидкой фазой. Траектория движения пузыря на стадии подъема не строго вертикальна и зависит от локальных изменений гидродинамического сопротивления в суспензии. В связи с низкой скоростью подъема (приблизительно в 10 раз ниже, по сравнению с движением в истинных растворах) за время приближения к границе электролит-воздух некоторые пузыри достигают 20 мм в длину. Замедлено истечение жидкости из пленки между пузырем и окружающей средой (воздухом) при приближении к поверхности. Пузыри аккумулируются в этом слое, образуя пену.

Форма пузырей на стадиях роста и отрыва близка к сферической, но по мере подъема пузыри приобретают форму овала. Приближаясь к границе электролит – воздух, пузыри, сталкиваясь с барьером в ГССП, снова могут приобрести сферическую форму.

На рисунке 5 представлена кинограмма подъема пузырей. Изображения получены при плотности тока  $0,05$  А/см<sup>2</sup>.

Траектории пузырей, образующихся в разных областях межэлектродного пространства, при приближении к ГССП могут сливаться в одну, образуется «газовый канал», как это видно на рисунке 5. Например, в интервале времени с 0 до 0,67 секунд по этой траектории поднимается пузырь, образованный в левой части электрода, а с 0,83 до 1,5 секунд – образованный в правой части. Наличие сложных траекторий свидетельствует о неравномерности гидродинамического сопротивления суспензии.

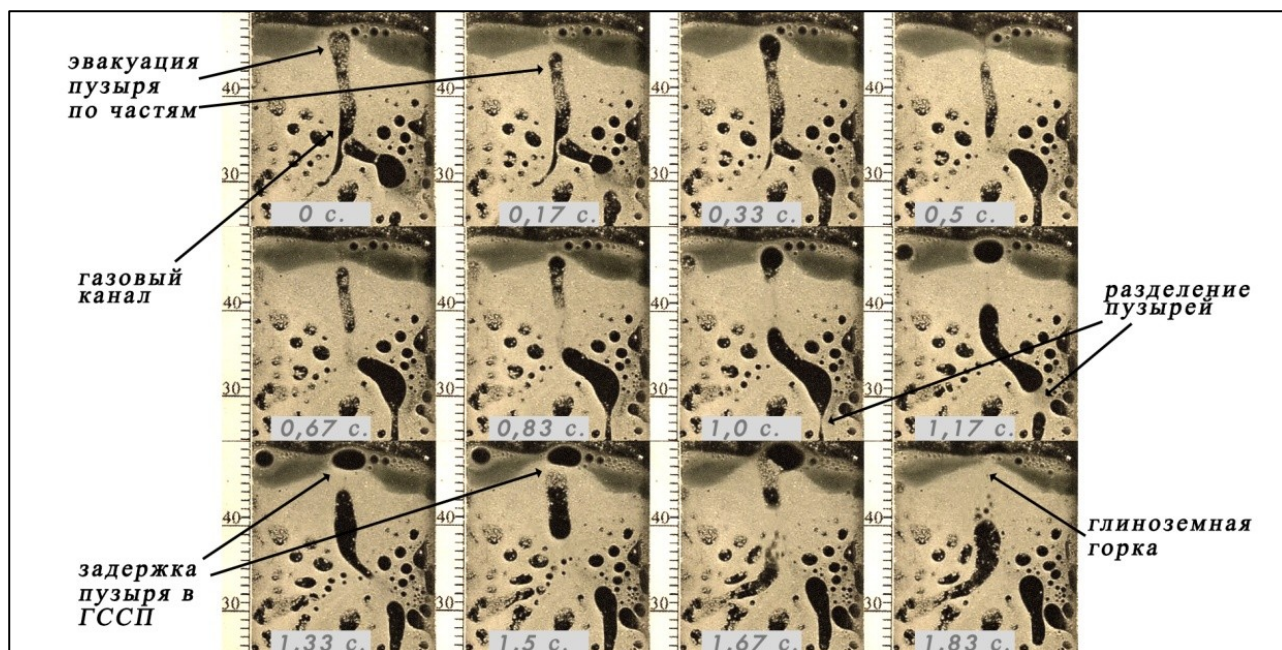


Рисунок 5 – Кинограмма подъема и эвакуация пузырей ( $0,05 \text{ A/cm}^2$ )

Пузыри длиной более 10 мм часто не способны пройти через границу электролит – воздух полностью. В интервале с 0 до 1 секунды наблюдается эвакуация пузыря по частям.

Вариантом взаимодействия пузырей между собой может быть не только коалесценция, но и отделение одного пузыря от другого, как это видно с 1 по 1,17 секунды на примере крупного пузыря, находящегося в центре изображения.

Задержка пузырей в ГССП видна на кинограмме с 1 до 1,67 секунды. Пузырь пересекает границу только после того, как коалесцирует с другим, более крупным пузырем. В местах пересечения границы пузырями образуется глиноземная горка.

На рисунке 6 изображена зависимость скорости подъема пузырей диаметром 4-6 мм от высоты при разных плотностях тока.

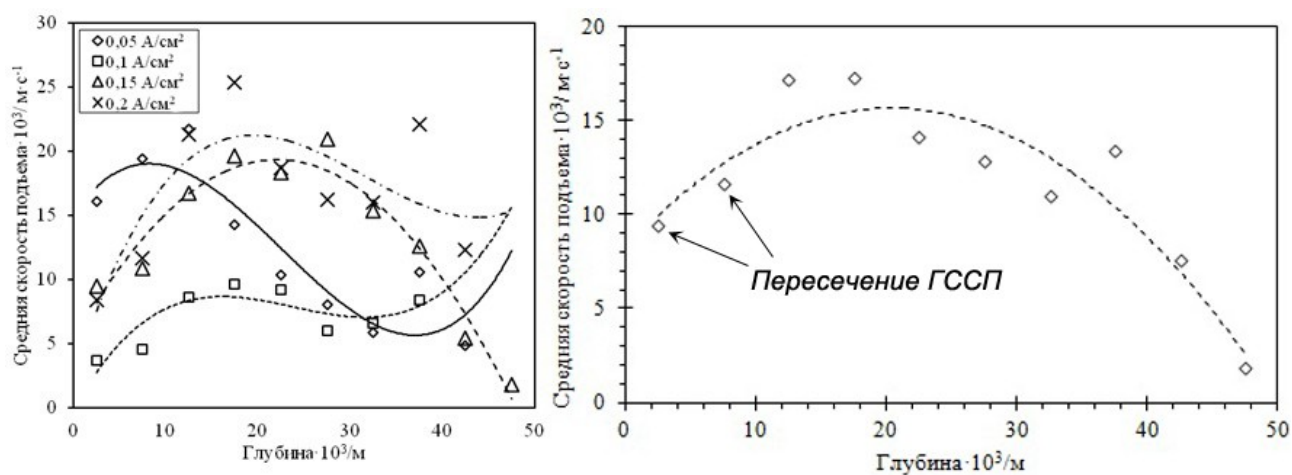


Рисунок 6 – Зависимость скорости подъема пузырей  $v_r$  от глубины: а) при разной плотности тока; б) усредненной по плотности тока

Наибольшей скорости (0,025 м/с) пузыри достигают на глубине 10 – 20 мм от уровня электролита при плотности тока 0,2 А/см<sup>2</sup>. Согласно литературным данным, скорости подъема пузырей диаметром 1-2 мм в различных расплавах (ньютоновских жидкостях), составляли от 0,2 до 0,35 м/с.

Зависимости средней скорости подъема пузырей  $v_r$  от удельной скорости газовыделения  $q$  и объема отдельного пузыря  $V_b$  от времени  $\tau$  представлены на рисунке 7.

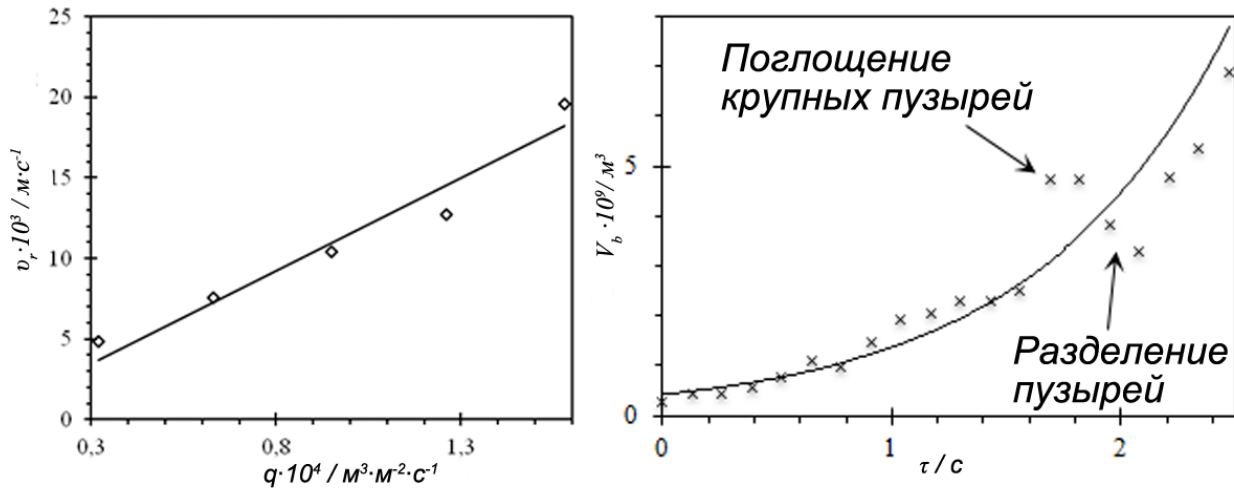


Рисунок 7 – Зависимости: а) средней скорости подъема пузырей  $v_r$  от удельной скорости газовыделения  $q$ ; б) объема отдельного пузыря  $V_b$  от времени  $\tau$  при 0,05 А/см<sup>2</sup>

Скорость подъема увеличивалась с увеличением удельной скорости газовыделения, зависимость близка к линейной. При увеличении скорости газовыделения с 1,3 до  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  наблюдался небольшой скачек скорости. Объем пузыря увеличивался линейно во времени до  $\tau = 1,5$  с, после чего начинал меняться скачкообразно вследствие коалесценции с крупными пузырями и/или разделения. Всего за две с половиной секунды объем выбранного пузыря увеличился с 0,3 до 6,92 мм<sup>3</sup>. После этого пузырь был поглощен другим более крупным пузырем.

Максимальная скорость роста пузыря  $dV_b/d\tau$  составила более 15 мм<sup>3</sup>/с в момент поглощения другого крупного пузыря. Средняя скорость роста составила 2,68 мм<sup>3</sup>/с. Следует отметить, что она может значительно различаться для различных пузырей, а некоторые пузыри могут сохранять объем постоянным до десяти секунд и более. Такие пузыри обнаруживаются, в частности, в ГССП.

Слой суспензии на границе с воздухом имеет большое значение в контексте реализации эффективной технологии производства алюминия. В этом слое наблюдается скопление пузырей малых размеров (0,01-1 мм), которые не удаляются самопроизвольно и слабо коалесцируют. Образование такой пены может стать причиной нежелательного взаимодействия продуктов электролиза и снижения выхода по току.

Толщина ГССП зависит от удельной скорости газовыделения. На рисунке 8 изображен ГССП при разных плотностях тока.

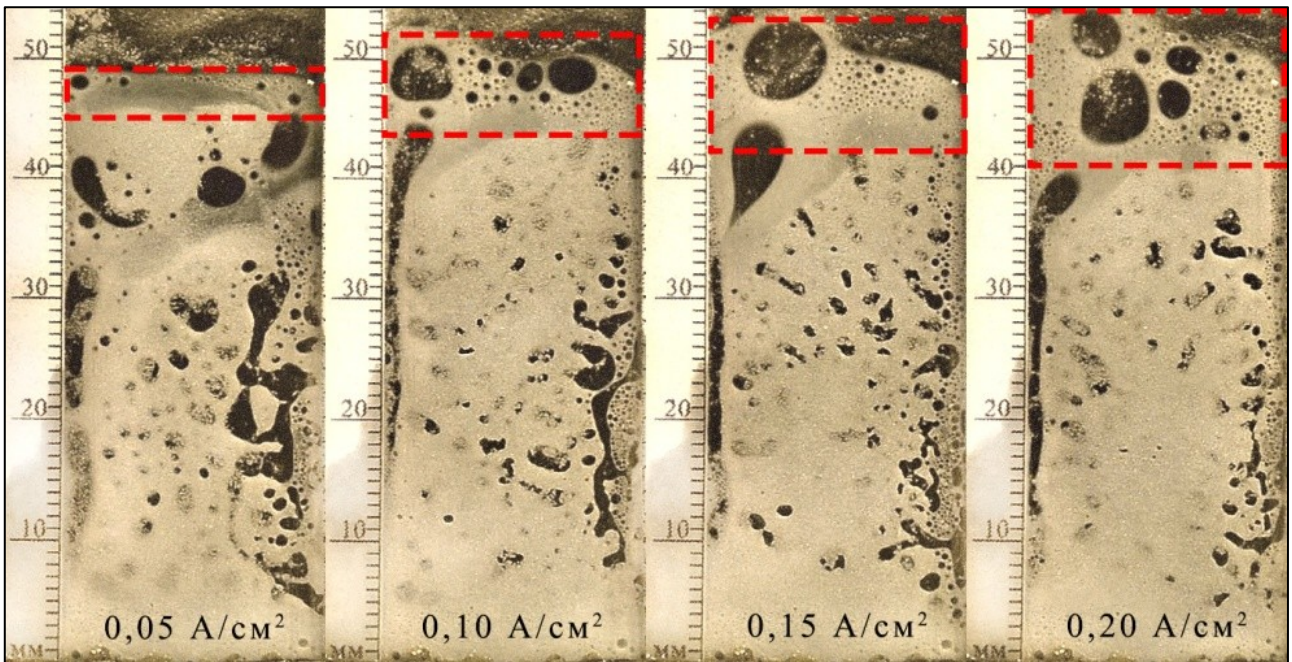


Рисунок 8 – Слой ГССП при разных плотностях тока

Изображения сняты через 15 секунд после начала электролиза. На рисунке видно, что количество пузырей, аккумулированных в ГССП, тем больше, чем больше плотность тока. С увеличением плотности тока увеличивается и толщина ГССП. Если при плотности тока  $0,05 \text{ A/cm}^2$  она составляет около 4 мм, то при  $0,20 \text{ A/cm}^2$  увеличивается до 13 мм. Газосодержание в ГССП составляет около 60%.

Толщина ТФС увеличивается по мере приближения к границе электролит – воздух (Рисунок 9).

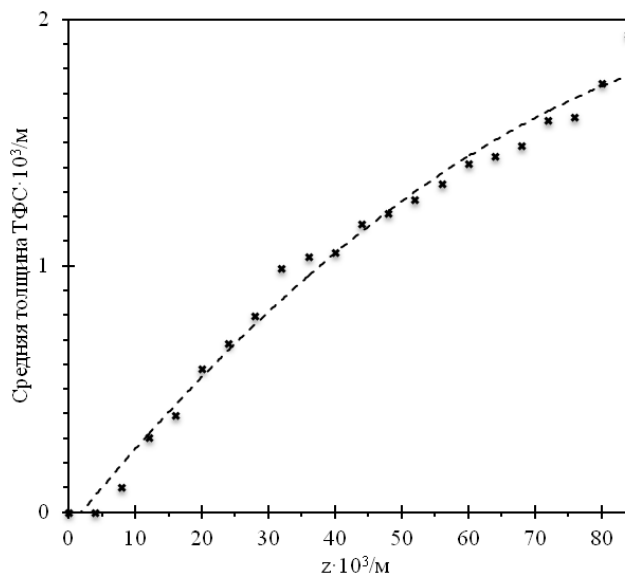


Рисунок 9 – Изменение толщины трехфазного слоя при приближении к горизонтальному слою суспензии с пузырями

ТФС обнаруживается на высоте 4-8 мм. Градиент толщины трехфазного слоя  $d\delta_{\text{ТФС}}/dz$  снижается по мере приближения к ГССП.

Качественно-количественная информация, полученная на модели электролизера нового типа, позволяет говорить об отсутствии непреодолимых препятствий для эвакуации газа из межэлектродного пространства при электролизе суспензии расплав – глинозем. Толщина пузырькового слоя не превышает 2,2 мм, что делает возможным установить межэлектродное расстояние даже менее 1 см и кардинально улучшить ключевые параметры электролиза: удельный расход электроэнергии, удельную производительность и себестоимость алюминия.

Возможности управления конфигурацией трехфазного слоя и токораспределением могут открываться за счет изменения ориентации электродов относительно друг друга. Требуется решения задача уменьшения ГССП. «Упростить» пересечение границы пузырями может система принудительной эвакуации газа. Предполагается исследовать возможность эвакуации газа через каналы внутри электрода, что может положительно сказаться на омическом сопротивлении, уменьшив количество пузырей в ТФС и ГССП.

В четвертой главе методом вольтамперометрии с использованием алюминиевого электрода сравнения исследована кинетика нестационарного катодного процесса на вольфраме в расплаве и суспензиях  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $\text{KO}=1,5$  в зависимости от скорости развертки потенциала (0,01-1,0 В/с), температуры (715, 750, 800 °С) и  $\varphi$  (0,22 и 0,35). Из вольтамперограмм определены кинетические параметры катодного процесса и рассчитаны коэффициенты диффузии электроактивных частиц в зависимости от температуры и  $\varphi$  суспензии  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Зависимости пиковой катодной плотности тока  $i_{pc}$  от скорости развертки  $\nu$  для разных температур и составов суспензии приведены на рисунке 10.

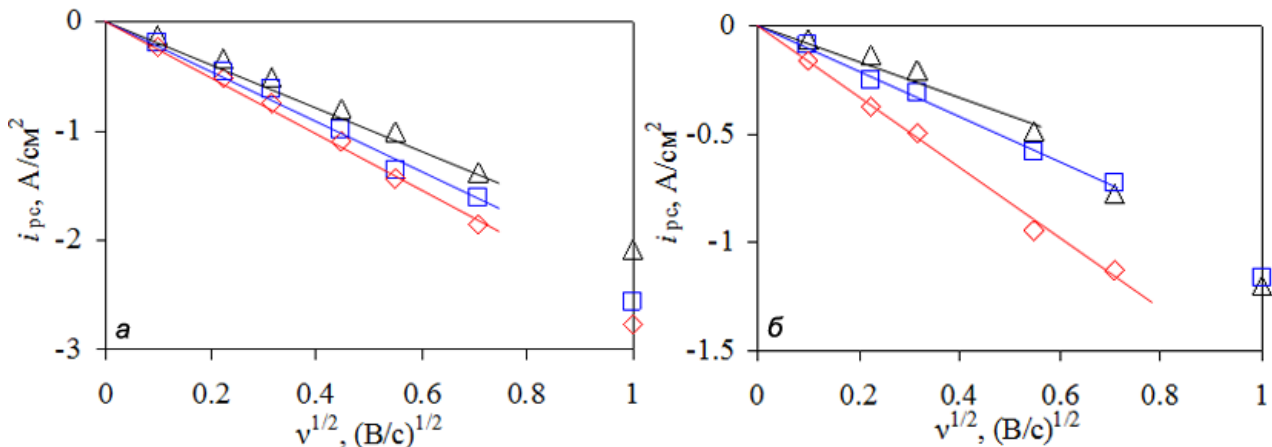


Рисунок 10 – Зависимости  $i_{pc}(\nu^{1/2})$  для процесса выделения алюминия из суспензии  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 715 ( $\Delta$ ), 750 ( $\square$ ) и 800 ( $\diamond$ ) °С: а) при  $\varphi=0,22$ ; б) при  $\varphi=0,35$

На вольтамограммах присутствуют пики катодного выделения алюминия (Al) и начало волны восстановления калия (К) при потенциалах, соответственно  $-(0,11-0,20)$  и  $-0,50$  В в зависимости от температуры и  $\nu_p$ . Пик окисления алюминия (Al') на анодной ветви вольтамперограмм наблюдается при потенциалах  $0,01-0,25$  В. В целом можно отметить снижение плотностей токов



выделения алюминия из суспензии KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $\varphi=0,22$  в сравнении с плотностями токов восстановления алюминия из расплава KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(нас)</sub>.

Повышение  $\varphi$  от 0,22 до 0,35 приводит к снижению плотностей токов катодного выделения алюминия.

Общей тенденцией является расширение диапазона скоростей  $v_p$ , при которых зависимости  $i_{pc}=f(v^{1/2})$  являются линейными. Следовательно, для всех исследуемых температур стадий, лимитирующей катодный процесс, является диффузия. При этом диффузионные затруднения с ростом содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становятся более выраженными. Это видно из значений коэффициентов диффузии (таблица 3) электроактивных частиц к вольфрамовому катоду при электролизе расплава и суспензий KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитанных для процесса, контролируемого замедленной диффузией (для  $v_p$  до 0,5 В/с) по уравнению Рэндлса-Шевчика.

Таблица 3 – Свойства электролита и коэффициенты диффузии ( $D \times 10^5$ , см<sup>2</sup>/с) электроактивных частиц при выделении алюминия из расплава и суспензий

Параметр	T, °C		
	715	750	800
Растворимость Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\varphi_s$ ) в электролите, мас. %*	5,70	6,85	8,35
Плотность электролита ( $\rho$ ), г/см <sup>3</sup> *	1,919	1,887	1,842
Концентрация Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/см <sup>3</sup>	0,734	0,870	1,040
Коэффициент диффузии ( $D \times 10^5$ , см <sup>2</sup> /с) в KF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3(нас)</sub> *	0,5-0,6	2,9-3,0	3,2-3,8
Коэффициент диффузии ( $D \times 10^5$ , см <sup>2</sup> /с) в KF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3(нас)</sub> при $\varphi=0,22$	0,3-0,5	0,9-1,1	1,1-1,4
Коэффициент диффузии ( $D \times 10^5$ , см <sup>2</sup> /с) в KF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3(нас)</sub> при $\varphi=0,35$	0,1-0,3	0,3-0,4	0,6-0,8

\*литературные данные

Появление в расплаве KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> взвеси Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и повышение  $\varphi$  с 0,22 до 0,35 приводят к снижению значений  $D$  при всех исследуемых температурах. Такую зависимость  $D$  при постоянной температуре и концентрации растворенного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (соответствует концентрации насыщенного раствора) можно объяснить как увеличением толщины диффузионного слоя, так и повышением вязкости исследуемых систем с увеличением  $\varphi$  в солевом расплаве.

Показано, что катодный процесс восстановления ионов алюминия в суспензиях KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исследуемом диапазоне температур (715-800°C) протекает преимущественно в условиях диффузионных ограничений по доставке электроактивных частиц к катоду. Увеличение  $\varphi$  до 0,35 усиливает эти затруднения.

В пятой главе исследовано влияние температуры (670, 715, 750 и 800 °C), КО (1,3 и 1,5 мол/мол),  $\varphi$  (0,22 и 0,35) на перенапряжение и предельную плотность тока выделения алюминия из суспензий KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стационарных условиях. На рисунке 11 представлены стационарные поляризационные кривые, характеризующие перенапряжение и плотность тока

выделения алюминия из расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{нас})$  ( $\text{KO}= 1,5$ ) и суспензий, созданных на основе этого же расплава при  $\varphi=0,22$  и  $\varphi=0,35$ , при 715, 750 и 800 °С. Наличие суспензии приводит к снижению предельных плотностей тока выделения алюминия при всех исследуемых температурах. Подобные зависимости могут быть обусловлены как снижением конвекции в суспензиях и, как следствие, увеличением толщины диффузионного слоя, так и повышением вязкости расплава.

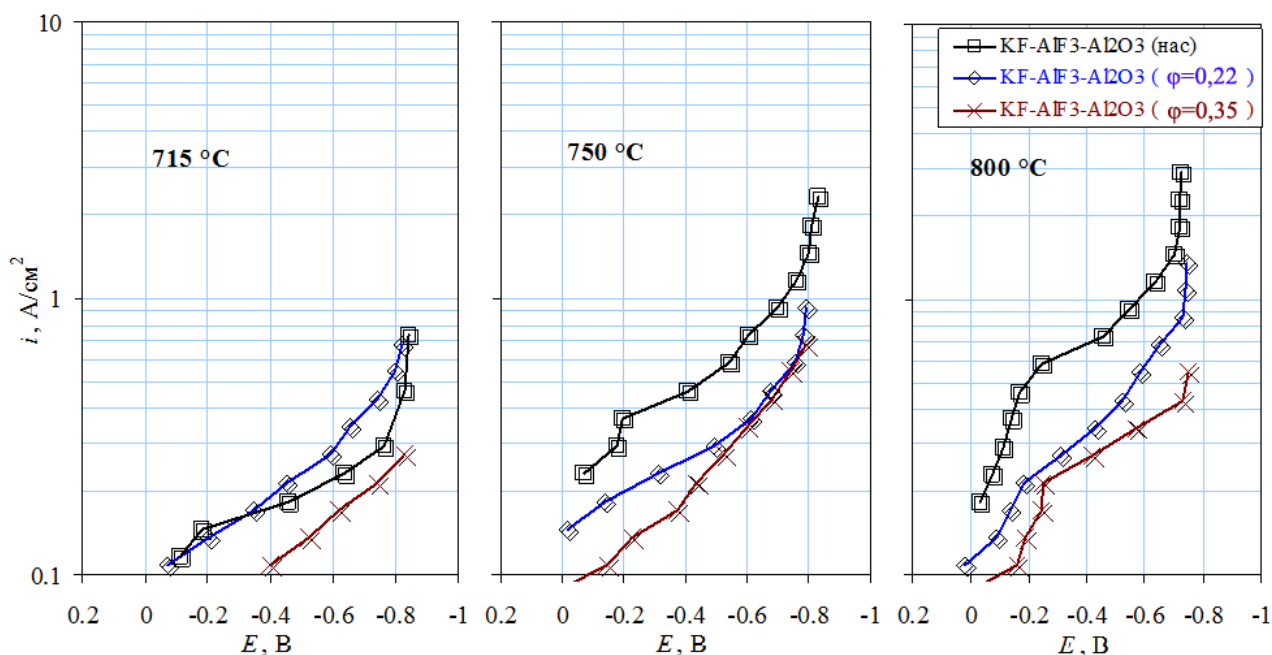


Рисунок 11 – Гальваностатические поляризационные кривые на вольфраме в расплаве (литературные данные) и суспензиях с  $\varphi=0,22$  и  $\varphi=0,35$  ( $\text{KO}= 1,5$ ) при 715, 750 и 800 °С

Аналогичная картина наблюдается в расплаве и суспензиях  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{KO} = 1,3$  (рисунок 12).

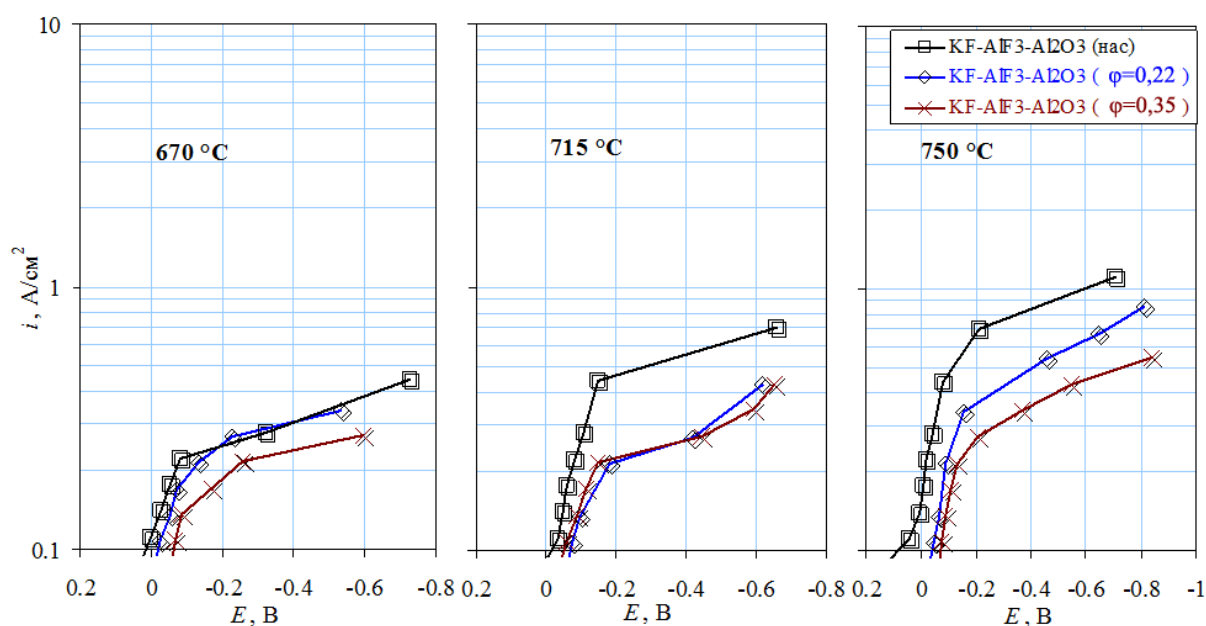


Рисунок 12 – Гальваностатические поляризационные кривые на вольфраме в расплаве (литературные данные) и суспензиях при  $\varphi=0,22$  и  $\varphi=0,35$  ( $\text{KO} = 1,3$ ) при 715, 750 и 800 °С

Введение взвеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплав  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и дальнейшее повышение  $\varphi$  при 715 и 750°C понижают предельные плотности токов выделения алюминия, соответственно повышая катодное перенапряжение.

Электролиз проводили в алундовом тигле при 700-710 °С с вертикально расположенными электродами из алюминиевой бронзы (90 масс.% Cu; 10Al). Electroды имели форму прямоугольного параллелепипеда со скругленными углами. Размер электродов составлял 2,5x2,5x0,5 см. Electroды размещали на расстоянии 1 см друг от друга и фиксировали их положение алундовой крышкой. В ходе электролиза измерялись ток и напряжение между анодом и катодом. На рисунке 13 представлено изменение напряжения на электролизере во времени.

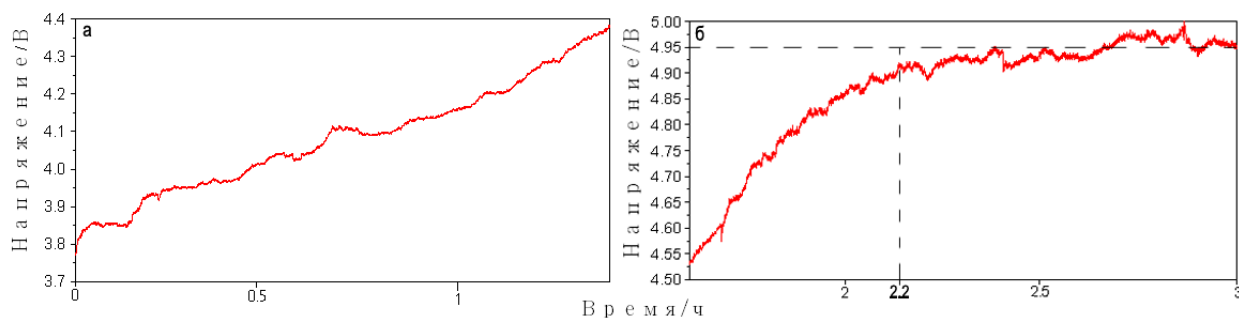


Рисунок 13 – Напряжение между катодом и анодом в ходе электролиза суспензии  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$  мол/мол) с  $\varphi=0,25$  при 700 °С (а: 0 – 1,35 ч электролиза, б: 1,55 – 3 ч)

Начальное напряжение между анодом и катодом составляло 3,8 В (рисунок 13), что сопоставимо с напряжением на лучших промышленных электролизерах. Напряжение росло преимущественно ступенчато на протяжении первых 1,3 часов электролиза, после чего начался плавный рост, который длился до 2,2 часов. После этого напряжение оставалось приблизительно постоянным и равным  $4,95 \pm 0,05$  В. Рост напряжения, по-видимому, связан с затруднениями при удалении пузырей, нарушениями токораспределения, вызванными седиментацией, расслоением суспензии и формированием оксида меди на поверхности анода.

При переходе от расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  к суспензиям  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с  $\varphi=0,22$  и  $\varphi=0,35$  катодное перенапряжение растет, а предельная плотность тока выделения алюминия снижается при всех исследованных значениях температуры и КО. Это указывает на усиление диффузионных затруднений по доставке комплексных ионов алюминия к вольфрамовому катоду. При этом определяющим фактором является вязкость расплавов и суспензий  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В **шестой главе** предложены некоторые технические решения и определены направления разработки полупромышленного электролизера, использующего новый принцип получения алюминия – электролиз концентрированных суспензий. Предложены концептуальные схемы электролизера и вертикального биполярного анода (рисунок 14).

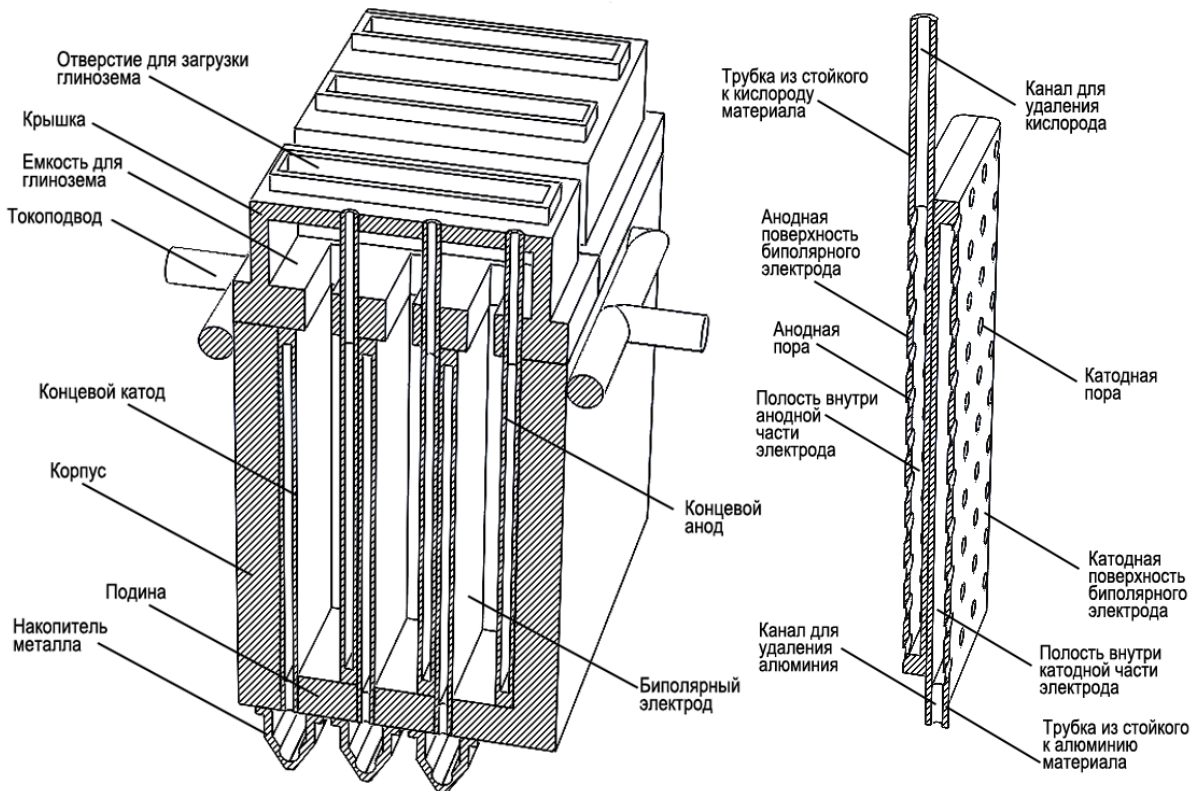


Рисунок 14 – Схемы электролизера и биполярного электрода (концепция)

На основании наших экспериментов и известных данных, предполагается:

1. Использовать аноды из алюминиевой бронзы (уточнение состава материала инертного анода для обеспечения максимальной коррозионной стойкости является задачей дальнейших исследований), катод – из композиционного материала  $TiB_2-C$ . Корпус предположительно должен быть выполнен из высокоглиноземистого бетона.

2. Установить электроды (до 20 биполярных электродов) в пазы в подине и в стенках корпуса электролизера, чтобы снизить величину байпасных токов.

3. Применять распыление глинозема (его загрузка представляется весьма сложной технической задачей, так как расстояние между электродами должно составлять порядка 10 мм с точностью  $\pm 1$  мм). Для максимально равномерного распределения каждой новой порции глинозема по поверхности суспензии требуется применение распылителя в емкость для глинозема, из которой глинозем поступает в суспензию через отверстия в крышке.

Благодаря последовательно-параллельному соединению биполярных электродов масса ошиновки может быть снижена в десятки раз в связи с малой силой тока, необходимой для обеспечения высокой производительности.

Предполагается использование низкотемпературного калиевого электролита состава  $KF-AlF_3$  с криолитовым отношением 1,3. Электролиз необходимо вести при  $\varphi \approx 0,3$  и при температуре  $710 \pm 10^\circ C$ .

Решением уравнений сохранения методом конечных элементов, найдены поля потенциалов, токов и температур, рассчитан энергетический баланс. Результат расчета напряжения на ванне представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Падения напряжения, В

Параметр	Значение	% от общего напряжения ванны
Омическое падение напряжения на ванне, В	30,84	36,7%
Суммарное анодное перенапряжение, В	5,00	5,9%
Суммарное катодное перенапряжение, В	0,90	1,0%
Напряжение разложения на одной паре электродов, В	2,37	–
Сумма напряжений разл. на всех парах анод-катод, В	47,34	56,4%
<b>Суммарное напряжение на ванне, В</b>	<b>84,08</b>	<b>100%</b>

Суммарное напряжение на ванне составило 84,08 В, что обусловлено последовательным соединением электродов и при относительно малом токе (1 кА) обеспечивает высокую производительность.

Разработанная версия полупромышленного электролизера имеет характеристики:

- Габариты ванны: 1,24x0,46x0,56 м;
- Ток: 1000 А;
- Высота электродов: 0,5 м;
- Расстояние между биполярными электродами: 20 мм;
- Производительность по Al: 6,334 кг/ч;
- Производительность по O<sub>2</sub>: 5,626 кг/ч;
- Расход электроэнергии: 12858 кВт\*ч/т.

В **седьмой главе** проведен технико-экономический анализ технологии получения алюминия электролизом суспензии в сравнении с традиционной технологией. Техничко-экономические показатели (ТЭП) получения алюминия в электролизерах ОА и ваннах, работающих по новой технологии, представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнение ТЭП получения алюминия (ОА и новая технология)

ТЭП	Единица измерения	Значение	
		ОА	Новая технология
Расход углерода	кг/кг Al	0,445	0
Расход анодного металла	г/кг Al	0	3,6
Сила тока	кА	275-500	1
Рабочее напряжение	В	4,22-4,42	84,1
Анодная плотность тока	А/см <sup>2</sup>	0,74-0,9	0,4
Удельный расход электроэнергии	кВт*ч/кг Al	13,0-15,0	12,8
Частота анодных эффектов на одном элементе	АЭ/сут	0,05-0,3	0
Выбросы CO <sub>2</sub>	кг/кг Al	0,815	0
Выбросы CO	кг/кг Al	0,52	0
Выбросы ПФУ	кг/кг Al	0,001	0
Выбросы C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	кг/кг Al	8,7*10 <sup>-6</sup>	0
Выход кислорода	кг/кг Al	0	0,89
Производительность	кг Al/сут	2130 – 3825	1 500 – ...
Производительность на м <sup>3</sup> объема	кг Al/м <sup>3</sup> *ч	1,6-2,6	16
Капитальные затраты	\$/эл-р	30 000	8 550
Себестоимость	\$/т Al	1350-1500	1250

Главными преимуществами новой технологии по сравнению с традиционной промышленной могут стать высокая удельная производительность в расчете на  $\text{м}^2$  ( $\text{м}^3$ ) производственного помещения, отсутствие выбросов углеродсодержащих соединений и анодных эффектов, низкие трудоемкость, удельный расход электроэнергии и себестоимость.

Подтверждено, что создание электролизера, работающего по новой технологии с применением «инертных» анодов и низкотемпературного электролита, экономически целесообразно.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

Существенно расширены представления об электролизе концентрированных криолитоглиноземных суспензий. Из анализа современного состояния технологии производства алюминия следует, что для ее развития требуется комплексное переосмысление конструкции ванны и самого процесса, актуальна проблема создания инертного анода.

Достигнуты следующие результаты:

- исследованы некоторые свойства криолитоглиноземных суспензий, связанные с самопроизвольным осаждением дисперсной фазы (ДФ). С увеличением доли ДФ  $\varphi$  скорость осаждения снижается и становится равной или близкой к нулю при  $\varphi \sim 0,32$ . Снижение среднего размера частиц  $d$  ведет к снижению скорости седиментации. Определены величины потоков ДФ как функции координат и времени. Снижение скорости седиментации суспензии достигается за счет увеличения  $\varphi$  или уменьшения  $d$ ;

- исследована динамика движения анодного газа. Получено критериальное уравнение, позволяющее моделировать процесс электролитического выделения пузырей в криолитоглиноземной суспензии. Описана макроскопическая картина выделения и движения анодного газа в концентрированной суспензии. Определено влияние удельной скорости газовыделения на характер поведения пузырей. Идентифицирован снарядный режим течения со скоростью движения снарядных пузырей  $0,002 - 0,025 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  в зависимости от плотности тока и глубины. Толщина пузырькового слоя не превышает  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ , что делает возможным установить межэлектродное расстояние менее  $10^{-2} \text{ м}$ ;

- показано, что электролиз следует проводить в условиях непрерывной эвакуации, как металла, так и газа;

- исследована кинетика нестационарного катодного процесса на вольфраме в суспензиях  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от скорости развертки потенциала, температуры и содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Катодный процесс на вольфраме в суспензиях  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в диапазоне температур ( $715\text{-}800^\circ\text{C}$ ) протекает преимущественно в условиях диффузионных ограничений по доставке комплексных ионов  $\text{AlF}_x^{x-3}$  к катоду, при этом увеличение содержания твердой фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве усиливает эти затруднения;

- исследовано влияние температуры, криолитового отношения (КО), содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на перенапряжение и предельную плотность тока катодного

выделения алюминия из суспензий  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  в стационарных условиях. При переходе от расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  к суспензиям  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с  $\varphi=0,22$  и  $\varphi=0,35$  катодное перенапряжение растет, а предельная плотность тока выделения алюминия снижается при всех исследованных температурах и КО. Это указывает на усиление диффузионных затруднений по доставке электроактивного компонента к катоду. При этом определяющим фактором является вязкость расплавов и суспензий  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Показана принципиальная возможность получения алюминия электролизом этой суспензии при относительно высокой катодной плотности тока  $0,2 \text{ А/см}^2$ ;

– разработана концепция промышленного электролизера, рассчитан энергетический баланс. Получен патент на изобретение. На математической модели электролизера на 1 кА методом конечных элементов рассчитаны поля потенциалов, токов и температур. Определены некоторые характеристики электролизера, в т.ч. производительность ( $6,334 \text{ кг}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) и удельный расход электроэнергии ( $12,86 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ );

– технико-экономический анализ предлагаемой технологии получения алюминия показал, что создание нового электролизера с «инертными» анодами и низкотемпературным электролитом, экономически целесообразно. Рассчитанное снижение себестоимости алюминия составит от 100 до 250 \$/т или 7,4 – 18,5%. Удельная производительность электролизера увеличится с 1,6 до  $16 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{ч}^{-1}$ .

Дальнейшая работа будет направлена на исследование динамики принудительной эвакуации газа и металла через пористые электроды, уточнение кинетики анодных процессов, дальнейшее выяснение реологических свойств концентрированных суспензий, разработку лабораторного электролизера и биполярных электродов, испытание конструкционных и функциональных материалов.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:**

1. Ясинский А.С. Влияние парциальной плотности глинозема на технологические параметры восстановления алюминия из криолитоглиноземных суспензий / **Ясинский А.С.**, Власов А.А., Поляков П.В., Солопов И.В. // Цветные металлы. – 2016. – № 12. – С. 33-38 (0,375 п.л. / 0,2 п.л.).

*Yasinskiy A.S. Impact of alumina partial density on the process conditions of aluminium reduction from cryolite-alumina slurry parameters / Yasinskiy, A.S., Vlasov, A.A., Polyakov, P.V., Solopov, I.V. // Tsvetnye metally. – 2016. – № 12. – pp. 33-38 (0,375 п.л. / 0,2 п.л.).*

2. Ясинский А.С. Исследование поведения пузырей при электролизе суспензии криолитовый расплав – глинозем / **Ясинский А.С.**, Поляков П.В. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2016. – Т. 9. – № 6. – С. 854-871 (1,125 п.л. / 1 п.л.).

3. Yasinskiy A.S. Conception of "dream cell" in aluminium electrolysis / Polyakov, P.V., Klyuchantsev, A.V., **Yasinskiy, A.S.**, Popov, Y.N. // Light Metals. – 2016. – pp. 281-288 (0,375 п.л. / 0,1 п.л.).

4. Ясинский А.С. Динамика движения анодного газа в высокотемпературной суспензии «криолитовый расплав-глинозем» / **Ясинский А.С.**, Поляков П.В., Ключанцев

А.Б. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2017. – № 1. – С. 13-18 (0,375 п.л. / 0,15 п.л.).

*Yasinskiy, A.S. Motion dynamics of anodic gas in the cryolite melt–alumina high-temperature slurry / Yasinskiy, A.S., Polyakov, P.V., Klyuchantsev, A.B. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – 58 (2). – pp. 109-113 (0,25 п.л. / 0,15 п. л.).*

5. Ясинский А.С. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  / Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В., Поляков П.В., Зайков Ю.П. // Расплавы. – 2017. – № 3. – С. 205-213 (0,5625 п.л. / 0,11 п.л.).

6. Ясинский А.С. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  / Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В., Поляков П.В., Зайков Ю.П. // Расплавы. – 2017. – № 3. – С. 214-225 (0,75 п.л. / 0,15 п.л.).

**Патент:**

7. Ясинский А.С. Электролизер для получения жидких металлов электролизом расплавов / П.В. Поляков, Ю.Н. Попов, А.С. Ясинский, Ю.Г. Михалев, Ю.О. Авдеев, С.В. Агапитов, А.Б. Ключанцев // Патент РФ на изобретение №2586183, опублик. 10.06.2016. Бюл. №16.

**Публикации в сборниках материалов Российских и международных научных конференций:**

8. Ясинский А.С. Получение алюминия в высокотемпературной суспензии / Ясинский А.С. // Молодежь и наука: материалы конф. - Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – Раздел «Технические науки», секция «Цветные металлы: обогащение минерального сырья, металлургия, экологическая безопасность в промышленности». С. 40-43 (0,25 п.л. / 0,25 п.л.).

9. Ясинский А.С. Развитие нового принципа электрохимического разложения глинозема, растворенного во фторидном расплаве / Поляков П.В., Ключанцев А.Б., Ясинский А.С., Попов Ю.Н. // Сборник докладов VII Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». – Красноярск, 2015. – С. 574-578 (0,3125 п.л. / 0,08 п.л.).

10. Ясинский А.С. Газогидродинамика прианодного слоя при производстве алюминия электролизом суспензий / Ясинский А.С., Зенкин Е.Ю. // Проспект Свободный – 2016: мат-лы науч. конф., отв. ред. А.Н. Тамаровская. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2016. – Раздел «Технические науки», секция «Переработка минерального сырья, содержащего цветные металлы». С. 91-94 (0,25 п.л. / 0,2 п.л.).

11. Ясинский А.С. Поведение высокотемпературных оксифторидных суспензий / Ясинский А.С., Поляков П.В., Власов А.А., Юшкова О.В. // Сборник тезисов докладов VIII Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2016. – С. 108-109 (0,0625 п.л. / 0,016 п.л.).