

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СМАЧИВАЕМОГО АЛЮМИНИЕМ КАТОДА

Островский И.В., Морозов М.М.

Научные руководители – профессор Поляков П.В., профессор Иванов В.В.

Сибирский федеральный университет

В электролизерах Эру-Холла реальной катодной поверхностью является слой расплавленного алюминия толщиной 25-50 см. Наличие такого слоя необходимо для защиты углеграфитовой подины, которая выполняет функцию отвода тока и одновременно является внутренней футеровкой электролизера. Несмотря на это, футеровка подины в ходе достаточно продолжительного срока службы электролизеров подвержена взаимодействию с алюминием и катодно выделяющимся натрием, который, внедряясь в структуру углерода, вызывает так называемое “натриевое расширение” подины. Кроме того, существует множество других механизмов разрушения подины промышленных электролизеров (электрохимический износ, пропитка расплавленными солями, эрозия и т.д.). Большинство этих недостатков обусловлено плохой смачиваемостью углеродных материалов алюминием. Отсутствие смачивания алюминием поверхности углерода не позволяет использовать этот подходящий в остальном материал для изготовления вертикальных катодов.

Материал смачиваемого алюминием инертного катода должен удовлетворять следующим требованиям:

- хорошо смачиваться алюминием;
- обладать достаточной механической прочностью и стойкостью к растрескиванию при термическом или химическом воздействии;
- обладать хорошей адгезией к угольным материалам катода;
- обладать достаточной электропроводностью;
- иметь низкую растворимость и низкую реакционную способность по отношению к алюминию и криолит-глиноземному расплаву;
- обладать стойкостью к проникновению криолита;
- обладать высокой стойкостью к окислению любыми газами, воздействию которых он может подвергаться, особенно при повышенных температурах;
- иметь низкую теплопроводность, для снижения энергетических потерь.

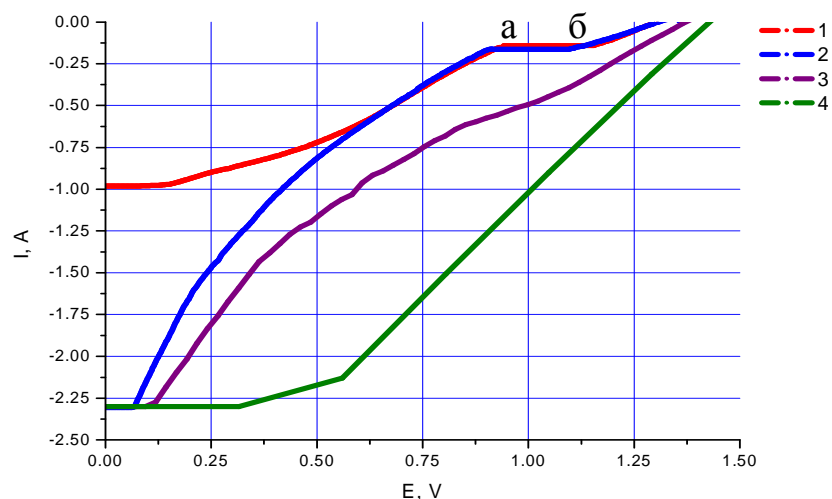
По указанным свойствам в наибольшей степени для изготовления инертных катодов подходят тугоплавкие бориды, карбиды, силициды и нитриды переходных металлов с четвертой по шестую группу периодической системы. Они обладают высокими температурами плавления, твердостью, электронной проводимостью, смачиваются жидкими металлами и хорошо противостоят воздействию расплавов алюминия и криолита. К недостаткам следует отнести хрупкость и чувствительность этих материалов к термоудару.

Для применения в качестве инертных катодов указанные выше соединения могут подвергаться спеканию в чистом виде или в смеси друг с другом.

Основными задачами исследований катодного процесса были изучение осаждения алюминия на вертикальном смачиваемом композиционном катоде при разных криолитовых отношениях, выбор наиболее подходящего состава композита, а также определение катодной плотности тока.

Для изучения данной системы из множества методов анализа выбрали электрохимический метод. Электрохимические методы – это методы качественного и количественного анализа веществ, находящихся в газообразном, жидком (в растворах или расплавах), или твердом состояниях, основанные на электрохимических явлениях в исследуемой среде или на границах соприкасающихся фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации.

После проведения всех сканирований были получены вольтамперные зависимости, представленные на рисунке 1.



Скорость развертки: 1- 0.5 В/с; 2 – 1В/с; 3 – 10В/с; 4 – 100В/с

Рисунок 1.12 – Хроновольтамперметрические кривые, полученные на смачиваемом катоде.

Хроновольтамперметрические кривые были сняты при разных скоростях линейного изменения потенциала от 100 до 0,5 В/с. На вольтамограммах отсутствуют пики, характерные для диффузионных процессов, а вместо этого присутствуют площадки, типичные для полярографических кривых, что говорит о необратимости катодного процесса. Согласно теории хроновольтамперметрии подобная форма кривых может соответствовать процессу, контролируемому стадией химической реакции. Существует ряд критериев, по которым можно различать тот или иной вид механизма для изучаемого процесса. Одним из критериев определения процессов с предшествующей или каталитической реакцией является то, что для первого при уменьшении скорости изменения потенциала характерно изменение формы кривой в сторону проявления пика тока, а для второго зависимость обратная. Для чего и снималось четыре кривых с уменьшением скорости изменения потенциала. Как видно на рисунке 1 уменьшение скорости изменения потенциала приводит к более явному проявлению площадки «а-б», из чего можно сделать вывод об определяющей роли механизма каталитического процесса образования субионов алюминия, так как при уменьшении скорости изменения потенциала очевидно образование площадки на кривых. Значит контролирующей стадией катодного, процесса при потенциалах положительнее равновесного потенциала алюминия, является каталитическая реакция растворения алюминия.