

УДК 669.713.7 : 541.8

## **Анодное перенапряжение в криолитоглиноземных расплавах**

**Н.В. Васюнина\***,  
**И.П. Васюнина, Ю.Г. Михалев**  
*Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79<sup>1</sup>*

Received 07.12.2012, received in revised form 14.12.2012, accepted 21.12.2012

*Изучено влияние добавок фторидов алюминия, калия и лития в промышленный состав электролита (криолитовое отношение, равное 2,2 с 4 % мас. фторида кальция) на анодное перенапряжение при поддержании постоянным перегрева электролита относительно температуры ликвидуса 15 °С. Исследования проводились коммутаторным методом (методом прерывания тока). Для исследуемых составов электролитов получены поляризационные зависимости, описываемые уравнением Тафеля. Предложен механизм влияния состава электролита на анодное перенапряжение. Получено, что закисление электролита с криолитового отношения 2,2 до 2,1 существенно снижает анодное перенапряжение, введение фторида лития приводит к его увеличению в промышленном диапазоне плотностей тока. Добавление в расплав фторида калия значительно снижает анодное перенапряжение.*

*Ключевые слова: электролизер, криолитоглиноземный электролит, анодное перенапряжение, оксифторидные комплексы, фторид калия, фторид алюминия, фторид лития.*

### **Введение**

Увеличение силы тока (и плотности тока) на электролизерах является очевидным путем снижения себестоимости металла, однако приводит к изменению энергетического баланса ванны с переходом ее на горячий ход и, следовательно, к ухудшению технико-экономических показателей (уменьшению выхода по току, увеличению удельного расхода электроэнергии и съема угольной пены, появлению различных технологических нарушений и т.д.).

Предотвращение этих негативных последствий повышения силы тока на ванне возможно путем соответствующего снижения рабочего напряжения на ней, одной из главных составляющих которого выступает анодное перенапряжение ( $\eta$ ), достигающее 13-15 % от всего напряжения на ванне [1].

### **Механизм анодного процесса**

Согласно современным представлениям [2] анодный процесс состоит из следующих стадий:

\* Corresponding author E-mail address: Vasyunina\_81@mail.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

1) транспорт образованных при растворении глинозема к поверхности раздела электрод-электролит оксифторидных комплексов ( $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}_2\text{OF}_{10}^{6-}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$ ), доля и концентрация которых зависят от состава электролита;

2) разложение оксифторидных комплексов на ионы  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{AlF}_4^-$ :



3) окисление ионов кислорода с образованием промежуточных хемисорбированных комплексов  $\text{C}_x\text{O}$ :



4) распад промежуточных комплексов  $\text{C}_x\text{O}_{(\text{ад})}$  с образованием  $\text{CO}_2$  с последующей его десорбцией:



Считается [3], что замедленной является стадия распада комплексов  $\text{C}_x\text{O}$ . Вместе с тем на аноде может наблюдаться заметное перенапряжение перехода, а при больших плотностях тока и при малых концентрациях глинозема – перенапряжение диффузии оксифторидных комплексов.

### Влияние состава электролита на анодное перенапряжение

Одним из способов уменьшения анодного перенапряжения служит рациональный выбор состава электролита. В настоящее время большинство заводов работают при криолитовом отношении (КО – мольное отношение  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$ ) от 2,2 до 2,5, при этом возможными добавками в расплав являются фториды кальция, магния, лития и калия. Данные по влиянию добавок в электролит на анодное перенапряжение, представленные различными исследователями, существенно расходятся по величине  $\eta$  (это расхождение доходит до 600 мВ), однако в целом получено, что увеличение содержания фторидов алюминия, кальция и магния приводит к повышению анодного перенапряжения, глинозема и фторида лития – к его снижению, а введение фторида калия не оказывает на него существенного влияния [4, 5]. Необходимо отметить, что все исследования проводили при относительно высоких температурах (около 1000 °С), однако в современных электролизерах рабочая температура существенно ниже (955–970 °С) и определяется перегревом электролита относительно температуры ликвидуса электролита (7–15 °С).

Таблица 1. Составы исследуемых расплавов ( $\Delta T=15$  °C)

№	Составы расплавов, % мас.	$t_{\text{л}},$ °C	$t_{\text{раб}},$ °C	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{нас}},$ % мас.
1	КО = 2,2; 4 CaF <sub>2</sub>	937	952	8,1
2	КО = 2,1; 4 CaF <sub>2</sub>	929	944	7,7
3	КО = 2,2; 4 CaF <sub>2</sub> ; 5 KF	919	934	8,3
4	КО = 2,5; 4 CaF <sub>2</sub> ; 3 LiF	927	942	6,5

В данной работе для исследования были выбраны такие составы электролитов (табл. 1). За основу был принят один из промышленных составов электролита с КО 2,2 и 4 % мас. CaF<sub>2</sub> (электролит 1). Электролит модифицировали добавками фторидов алюминия (электролит 2), калия (электролит 3), фторидов натрия и лития (фторид натрия вводился для компенсации существенного снижения растворимости глинозема в электролите при введении фторида лития, электролит 4) в области концентраций, представляющей промышленный интерес.

В данной статье исследовано влияние добавок на анодное перенапряжение при соответствующем снижении температуры (поддерживался перегрев электролита относительно температуры ликвидуса  $\Delta T=15$  °C), результаты были получены в области температур, представляющих промышленный интерес. Расплавы были насыщены глиноземом. Температуру ликвидуса для данных составов и растворимость в них глинозема  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{нас}}$  рассчитывали по эмпирическим уравнениям Солхейма с сотр. [6-7].

### Методика эксперимента

В работе был использован коммутаторный метод, основанный на определении потенциала анода в момент выключения (или включения) поляризирующего тока относительно алюминиевого электрода сравнения. Исследуемый электрод поляризовался в гальваностатических условиях заданной силой тока до установления стационарного значения потенциала, которое достигалось через 150-200 с. Гальваностат обеспечивал постоянный ток до 20 А и выходное напряжение до 10 В. Затем электронным ключом ток отключали и на осциллографе типа С8-13 фиксировали кривые выключения, которые для последующей обработки записывали на цифровую видеокамеру. Электронный ключ обеспечивал время выключения тока 0,035 мкс, что позволяло уловить быстроисчезающую составляющую перенапряжения. Цикл повторялся при другой силе тока.

Схема электрохимической ячейки представлена на рис. 1. Катодом служил графитовый стакан 3, в стенку которого ввинчивался токоподвод 2 (стальной пруток диаметром 4 мм). На дно стакана 3 (внешний диаметр 100 мм, внутренний диаметр 80 мм, высота 110 мм) устанавливали корундовый диск 5, плотно прилегающий к стенкам. Изолирование дна диском было необходимо для того, чтобы подошва анода не контактировала с дном стакана и обеспечивала с ним хорошее сцепление.

В качестве анода использовали графитовый стержень 10, а для изоляции верхней и нижней частей анода и фиксирования рабочей площади его поверхности нижняя и верхняя части стерж-

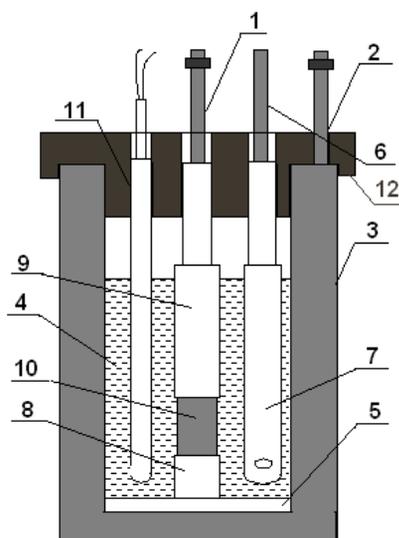


Рис. 1. Экспериментальная ячейка: 1, 2 – стальные токоподводы, 3 – графитовый стакан, 4 – расплав, 5 – корундовая подложка, 6 – вольфрамовый стержень, 7 – алюминиевый электрод сравнения, 8, 9 – корундовые трубки, 10 – графитовый анод, 11 – термопара, 12 – крышка из шамотного кирпича

ня были плотно вставлены в корундовые трубки 8 и 9. Высота открытой части анода составляла 1,5 см, диаметр – 1,9 см, а первоначальная площадь анода во всех экспериментах – 8,95 см<sup>2</sup>. Таким образом, площадь поверхности анода была намного меньше, чем катода, что позволило пренебречь катодным перенапряжением. В верхнюю часть анода ввинчивался стальной токоподвод 1. Чтобы повысить однородность материала анода, был использован мелкозернистый графит марки АРВ-1 (ТУ 48-20-10-83) со следующими физико-механическими показателями: предел прочности на сжатие 53,3 МПа; пористость 18 %; удельное сопротивление 12 мкОм·м (Ом·мм<sup>2</sup>/м); содержание золы 0 %; предел прочности на растяжение 7,8 МПа.

Электродом сравнения 7 служил алюминий, находящийся в корундовом чехле (внутренний диаметр 14 мм) с небольшим отверстием. В алюминий помещали вольфрамовый стержень 6, заключенный в корундовую трубку внутренним диаметром 8 мм. Такое сочетание (алюминиевый электрод сравнения и вольфрам в качестве токоподвода) хорошо зарекомендовало себя при электрохимических измерениях, проводимых в криолитоглинозёмных расплавах, как с точки зрения точности измерений, так и благодаря относительно хорошей устойчивости вольфрама к воздействию расплава.

В стакан загружали предварительно наплавленный из солей марки ЧДА и Ч измельченный электролит, стакан устанавливали в шахту печи, и после расплавления электролита собиралась ячейка. В хорошо подогнанную к стенкам графитового стакана крышку из шамотного кирпича 12 устанавливали анодный токоподвод 1, чехол для термопары 11 и электрод сравнения 7. Для достижения равномерного токораспределения анод устанавливали коаксиально. Чтобы сделать конструкцию жесткой, все отверстия в крышке заделывали жаростойкой мастикой. Так как в ячейке присутствовали корундовые детали, то в течение опыта содержание глинозема во всех электролитах соответствовало концентрации насыщения. Во время опыта МИНИТЕРМ 300.31 проводили регулирование температуры нагревателя печи, а также контроль температуры рас-

плава, которая определялась с помощью хромель-алюмелевой термопары (тип К) II, защищенной от расплава корундовым чехлом.

Как правило, после окончания измерений диаметр анодов уменьшался на 0,3–0,4 мм, и, соответственно, площадь поверхности анода уменьшалась на 10 – 20 %. Поэтому фиксировалось общее время проведения измерений и делалась поправка на изменение анодной плотности тока со временем. Описание конструкции ячейки дано нами также в [8-9].

### Результаты и их обсуждение

На кривых выключения, получаемых методом прерывания тока, выделяются две составляющие перенапряжения: неинерционная (менее 0,001 с, участок I) и инерционная (рис. 2). В свою очередь, инерционная составляющая тоже разделяется на две части: более быстро исчезающую (доли секунды, II) и более продолжительную (минуты). По-видимому, неинерционная составляющая перенапряжения в основном соответствует перенапряжению перехода, поскольку формирование и изменение двойного электрического слоя происходит практически мгновенно, а инерционная определяется перенапряжением диффузии и/или реакции.

Поляризационные зависимости, полученные в электролитах исследуемых составов, представлены на рис. 3, в табл. 2 приведены соответствующие коэффициенты уравнения Тафеля.

Увеличение концентрации  $AlF_3$  с 11,2 до 12,9 % масс. (электролит 2 и 1 соответственно) уменьшает анодное перенапряжение (рис. 3). При этом коэффициент наклона  $b$  для электролита 2 ( $KO = 2,2$ ) существенно больше, чем для электролита 1 ( $KO = 2,1$ ) (0,296 и 0,095 соответственно). Так, при  $0,55 \text{ A/cm}^2$  перенапряжение, полученное для электролита 1, только на 4 мВ меньше, чем для электролита 2, тогда как при  $1,01 \text{ A/cm}^2$  это различие становится существенно большим и составляет 102 мВ.

Влияние содержания  $AlF_3$  на величину перенапряжения было исследовано Янгом с сотр. [10]. Ими было получено, что с увеличением содержания фторида алюминия до 11 % масс. перенапряжение увеличивается, однако дальнейшее увеличение его содержания до 15 % масс. при плотности тока  $0,75 \text{ A/cm}^2$  приводит к уменьшению перенапряжения приблизительно на 8 мВ. Возможно, такое влияние состава электролита на  $\eta$  можно объяснить следующим.

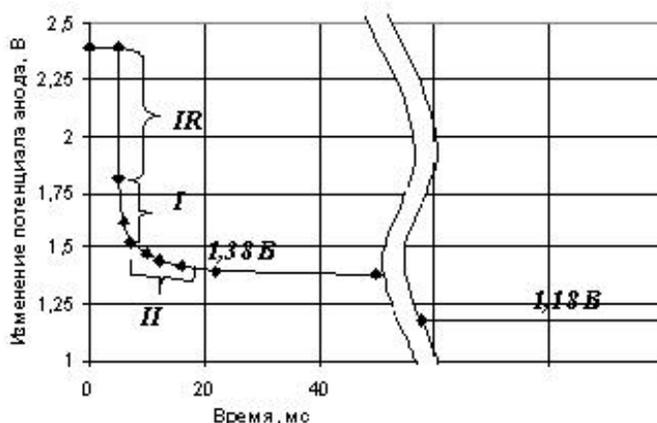


Рис. 2. Кривая выключения, полученная для электролита 1, при  $0,67 \text{ A/cm}^2$

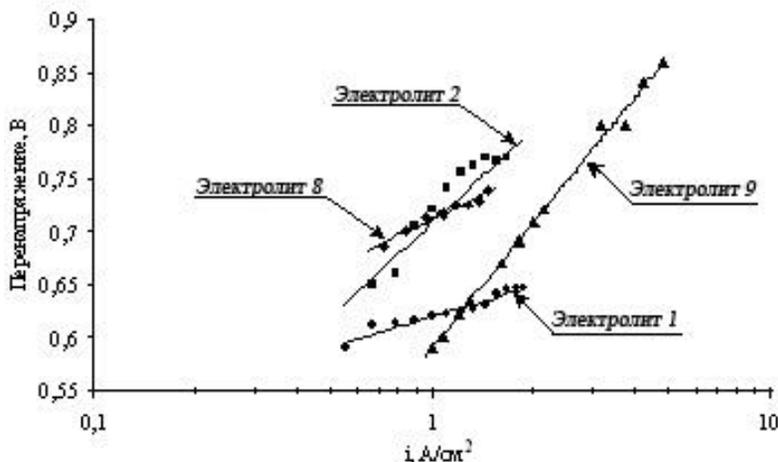


Рис. 3. Зависимости перенапряжения от плотности тока в исследуемых составах электролитов

Таблица 2. Коэффициенты Тафеля

№ состава	Состав электролита, % масс.	$t_{\text{раб}}, ^\circ\text{C}$	$a, \text{В}$	$b, \text{В/дек}$
1	KO = 2,1(11,2 AlF <sub>3</sub> ); 4 CaF <sub>2</sub> ; 7,7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	944	0,620	0,095
2	KO = 2,2 (12,9 AlF <sub>3</sub> ); 4 CaF <sub>2</sub> ; 8,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	952	0,708	0,296
3	KO = 2,5 (6,4 AlF <sub>3</sub> ); 4 CaF <sub>2</sub> ; 3 LiF; 7,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	942	0,711	0,155
4	KO = 2,2(10,5 AlF <sub>3</sub> ); 4 CaF <sub>2</sub> ; 5 KF; 8,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	934	0,590	0,394

При растворении глинозема в расплаве в основном образуются комплексы  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ , а также при  $\text{KO} > 2$  –  $\text{Al}_2\text{OF}_{10}^{6-}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$  (рис. 4). Механизм распада этих комплексов с образованием ионов кислорода до конца не ясен, однако есть основания предполагать, что происходит разложение комплексов с более высоким координационным числом до комплексов  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$  с последующим их распадом по реакциям (2), (3), (4) и (5). Различия в ходе поляризационных кривых при изменении состава электролита заставляют предположить, что не только стадии перехода и последующей гетерогенной химической реакции, но и предшествующей гомогенной химической реакции являются замедленными. Последнюю стадию можно считать квазиобратимой. Вследствие этого влияние состава электролита на анодное перенапряжение объясняется изменением концентрации и доли комплексов типа  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$  [11].

Зависимость между перенапряжением химической гомогенной реакции и плотностью тока будет выражаться уравнением Тафеля

$$\eta = \frac{2,3RT}{pnF} \lg k \cdot \bar{C}_k^p + \frac{2,3RT}{pnF} \lg i,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $p$  – порядок химической реакции;  $n$  – число ассимилируемых электронов;  $F$  – число Фарадея,

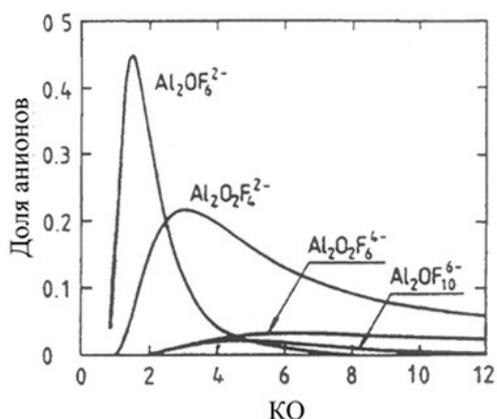


Рис. 4. Доля оксифторидных комплексов в электролите в зависимости от его КО [11]

96480 Кл;  $k$  – константа скорости этой реакции;  $\bar{C}_e$  – равновесная концентрация оксифторидного комплекса;  $i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>.

Увеличение содержания глинозема в расплаве и, следовательно, концентрации оксифторидных комплексов должны приводить к уменьшению  $\eta$  (за исключением концентраций глинозема свыше 10 % масс., когда происходит резкий подъем вязкости электролита). Однако известно, что ионы  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  образуются при малых содержаниях глинозема; для концентраций глинозема, близких к насыщению, характерно образование  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ . В случае же разложения комплексов  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  порядок химической реакции будет в два раза больше (а коэффициенты  $b$  и, возможно,  $a$  меньше), чем при разложении ионов  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$  с той же концентрацией в расплаве. Следовательно, увеличение доли ионов  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  в расплаве может приводить к снижению  $\eta$ .

При снижении КО растворимость глинозема уменьшается, что приводит к увеличению  $\eta$  в расплавах, насыщенных глиноземом. Однако, по данным Стертена [11], в области КО 2,3–2,0 доля комплексов  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  резко увеличивается и становится преобладающей. Поскольку закисление электролита с КО 2,2 до 2,1 мало снизит растворимость глинозема, можно ожидать уменьшения  $\eta$  и  $b$ . Действительно, при снижении КО с 2,2 до 2,1 нами получено снижение перенапряжения на 88 мВ (при 1,0 А/см<sup>2</sup>) и существенное уменьшение коэффициента наклона  $b$ .

Добавление фторида лития снижает растворимость глинозема в электролите, но, по данным Олсена [12], приводит к существенному уменьшению доли ионов  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ , поскольку ионы  $\text{Li}^+$  образуют более сильную связь с ионом  $\text{F}^-$ , чем  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , а образование  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$  требует больше свободных ионов  $\text{F}^-$  в расплаве (реакции (2) и (3)). Поэтому в электролитах разного состава влияние фторида лития на  $\eta$  может быть разным, однако при его введении коэффициент  $b$  должен уменьшаться. Действительно, даже при более высоком КО (электролит 3) при  $i < 1$  А/см<sup>2</sup> получено несколько большее  $\eta$ , а коэффициент  $b$  существенно меньше, чем в электролите 2 (при  $i = 0,8$  А/см<sup>2</sup> – 696 и 679 мВ соответственно). Увеличение  $\eta$  можно объяснить и существенным снижением температуры (по данным Дорварда,  $\partial\eta/\partial t = -2,4$  мВ/°С). При введении фторида лития в расплав при постоянной концентрации глинозема можно ожидать снижения анодного перенапряжения за счет увеличения доли комплексов  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ .

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что добавка KF существенно снижает перенапряжение. Так, при плотности тока  $1 \text{ A/cm}^2$  величина  $\eta$  для электролита 4 на 118 мВ ниже, чем для электролита 2. Однако коэффициент  $b$  для электролита 4 несколько больше, и поэтому с ростом плотности тока расхождения в величинах  $\eta$  будут меньше. Снижение перенапряжения при введении фторида калия и увеличение коэффициента  $b$  можно объяснить существенным увеличением растворимости глинозема и доли  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_4^{2-}$  в расплаве.

Следует отметить, что в электролите 4 неинерционная составляющая перенапряжения существенно выше (примерно на 100–130 мВ), чем было получено в электролитах 1, 2 и 3. Влияние добавки фторида калия на анодное перенапряжение было рассмотрено нами в [13].

Поскольку общее перенапряжение является суммой четырех составляющих, нельзя говорить о наличии однозначных зависимостей  $\eta$  от состава. Однако полученные данные подтверждают точку зрения Тонстеда, согласно которой имеет место существенная замедленность предшествующих гомогенных химических реакций.

### Выводы

Можно сделать вывод, что в области  $0,5 < i_a < 1,2 \text{ A/cm}^2$  самое низкое перенапряжение получено в электролите с КО = 2,2 и 5 % мас KF. Однако при более высоких плотностях тока в связи с большим коэффициентом  $b$  перенапряжение для электролита данного состава становится больше, чем для электролита с КО = 2,1 с наименьшим коэффициентом  $b$ . Плотности тока выше  $1,2 \text{ A/cm}^2$  в промышленности пока не используются, и с точки зрения снижения перенапряжения в интересующем нас диапазоне  $0,9\text{--}1,1 \text{ A/cm}^2$  добавка KF очень привлекательна. Однако введение в электролит KF свыше 5 % масс. приводит к существенному увеличению щелочного расширения катодных блоков. Также нужно иметь в виду, что существенное снижение перенапряжения может привести к увеличению осыпаемости анода, поскольку в электрохимическую реакцию в первую очередь вовлекается кокс связующего, как обладающий большей реакционной способностью. Так, в электролите КО = 2,2 и 5 % мас KF после проведения опыта наблюдалось самое большое уменьшение площади поверхности анода и большое количество пены в электролите.

Из представленных результатов видно, что при уменьшении КО от 2,2 до 2,1 (электролиты 2 и 1 соответственно) можно существенно снизить  $\eta$ , причем чем больше плотность тока, тем эта разница существеннее вследствие большего коэффициента  $b$ , полученного для электролита 2, чем для электролита 1.

В электролите КО = 2,5 и 3 % мас LiF в диапазоне плотностей тока от  $0,7$  до  $1,05 \text{ A/cm}^2$  были получены большие перенапряжения. Введение фторида лития и снижение температуры электролиза приведут к уменьшению растворимости (и скорости растворения) глинозема. Это создает опасность образования осадков в ванне, а следовательно, неравномерного токораспределения, возникновения неустойчивости и снижения ВТ. Необходимо учитывать также высокую стоимость лития и загрязнения алюминия литием.

### Список литературы

- [1] *Haupin, W.* Interpreting the components of cell voltage / *Light Metals*. 1998. P. 531-536.

[2] *Gudbrandsen, H.* Field study of the anodic overvoltage in prebaked anode cells / H. Gudbrandsen, N. Richards, S. Rolseth, J. Thonstad // *Light Metals*. 2003. P. 323-328.

[3] *Ветюков, М. М.* Электрометаллургия алюминия и магния: учебник для вузов / М. М. Ветюков, А. М. Цыплаков, С. Н. Школьников. М.: Metallургия, 1987. 320 с.

[4] *Grjotheim, K.* Aluminium electrolysis. Fundamentals of Hall-Heroult Process. 2-nd edition / K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiašovský, J. Thonstad. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1982. 443 p.

[5] *Thonstad, J.* Aluminium electrolysis. Fundamentals of Hall-Heroult Process. 3-nd edition / J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Hiveš, H. Kvande, Å. Sterten // Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 2001. 359 p.

[6] *Solheim A., Rolseth S., Skybakmoen E., Støen L.I., Sterten Å., Støre T.* // *Metall. and Mater. Trans. B*. 1996. 27B. P. 739.

[7] *Solheim A. Rolseth S., Skybakmoen E., Sterten Å.* // *Light Metals*. 1995. P. 451.

[8] *Васюнина, Н.В., Сотников Д.Л.* Влияние плотности тока, состава и температуры электролита на величину анодного перенапряжения // Перспективные материалы: получение и технологии переработки: сб. материалов Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых / сост. В.В. Сувейзда; ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ». Красноярск, 2004. С. 111-112.

[9] *Васюнина, Н.В., Виноградов А.М., Лескив М.Д.* Исследование анодного перенапряжения // Совершенствование методов поиска и разведки, технологии добычи и переработки полезных ископаемых: сб. материалов Межрегиональной науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых / сост. В.В. Сувейзда; ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ». Красноярск, 2006. С. 133–134.

[10] *Yang, J.* Factors affecting anodic overpotential of carbon anodes in cryolite-alumina melts / J. Yang, Q. Zhang, J. Thonstad, Y. Liu. // *Aluminium Trans*. 1999. № 1. P. 171-178.

[11] *Sterten, Å.* Structural entities in NaF–AlF<sub>3</sub> melts containing alumina / *Electrochimica Acta*. 1980. 25. P. 1673–1675.

[12] *Olsen, J.E.* Structure and thermodynamics of alkali fluoride Aluminium fluoride melts with additions of calcium fluoride, magnesium fluoride and alumina. Vapor pressure, solubility and raman spectroscopic studies / Institute for Uorganisk Kjemi, March. 1996.

[13] *Михалев, Ю.Г., Васюнина И.П., Васюнина Н.В.* Анодное перенапряжение в электролитах, модифицированных добавкой фторида калия // *Алюминий Сибири 2005*: сб. научн. ст. Красноярск: Бона Компани, 2005. С. 33–35.

## **Anodic Overvoltage in Cryolite-Alumina Melts**

**Natalya V. Vasyunina,  
Irina P. Vasyunina and Yryi G. Mihalev**  
*Siberian Federal University  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*Influence of additives was studied aluminum, potassium and lithium fluorides in the industrial composition of the electrolyte (CR 2.2 and 4 %  $\text{CaF}_2$ ) on the anodic overvoltage while maintaining a constant electrolyte superheat of 15 °C (relative to liquidus). Studies were carried out switching method (method of interrupt current). Polarization dependences were received for the studied electrolyte compositions, described polarizing Tafel equation. The mechanism of the influence of electrolyte composition on the anodic overvoltage was proposed. It is obtained that cryolite ratio (CR) decrease with the 2.2 to 2.1 reduces the anodic overvoltage significantly, introduction of lithium fluoride causes rise it in the industrial range of current densities. Adding in the melt of potassium fluoride reduces the anodic overvoltage significantly.*

*Keywords: cell, cryolite-alumina electrolyte, anodic overvoltage, oxy-fluorite complexes, potassium fluoride, aluminum fluoride, lithium fluoride.*

---