

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.02.015

铝电解槽阳极形状对气泡排出的影响

黄义鹏, 王兆文, 杨酉坚, 石忠宁
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 铝电解槽阳极气泡行为对工艺参数敏感, 因此, 采用透明电解槽研究阳极倾斜和阳极倒角对气泡析出行为的影响. 结果表明: 当阳极倾斜度较小(小于 2°)时, 倾角的变化对气泡行为影响较小; 当阳极倾斜度大于 2° 时, 阳极倾斜角的增加会明显加速气泡运动速度但减小气泡尺寸和覆盖率; 在倾斜阳极上观测到类似“Fortin”气泡; 阳极倒角会一定程度减小气泡尺寸和覆盖率, 但对加快气泡脱离速度的作用并不显著.

关键词: 铝电解; 透明电解槽; 倾斜阳极; 倒角阳极; 气体排出

中图分类号: TF 111.52 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2019)02-0228-06

Effect of Anode Geometry on Bubble Behavior in Aluminum Reduction Cell

HUANG Yi-peng, WANG Zhao-wen, YANG You-jian, SHI Zhong-ning

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Zhao-wen, E-mail: wangzw@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The behavior of anodic bubbles in the aluminum electrolytic cells is sensitive to the electrolysis parameters. So, transparent electrolysis cells are used to study the effects of inclined anode and rounded anode on the bubble behavior in a similar environment used in industrial cells. The results show that when the inclined angle is below 2° , the change in angle has little effect on bubble behavior, and when the inclined angle is above 2° , the bubble velocity increases significantly and the bubble size and coverage ratio decrease with the angle increasing. Moreover, "Fortin" - like bubbles are observed on the inclined anodes. The rounded anode reduces the bubble size and coverage ratio at a certain degree, while it does not promote bubbles releasing obviously.

Key words: aluminum electrolysis; transparent electrolysis cell; inclined anode; rounded anode; bubble releasing

自1886年Hall-Héroult法应用于原铝生产以来, 铝电解技术经历了百余年的生产实践, 仍然面临着能耗高、环境压力大等问题. 铝电解电能消耗由槽电压和电流效率决定. 目前, 国内外大部分铝电解工业生产电流效率可达92%~95%, 电流效率的提高空间很小. 因此, 降低槽电压是节能降耗的主要方向.

据Haupin^[1]典型铝电解槽电压分布图, 电解质欧姆压降和气泡引起的压降是能耗增加的主要来源. 电解质的欧姆压降与其电阻率(ρ)以及槽

极距(ACD)有关. 气泡引起的压降与气泡的大小和覆盖率等参数相关, 其值在 $(0.15 \pm 0.35) V$ 之间^[1], 约占槽电压的5%~10%. 因此降低气泡压降成为重要的节能方向, 如工业上阳极开槽^[2-3]等新技术的应用. 阳极气泡排放过程带动电解质的流动, 可对电解过程的传质传热产生重要影响. 因此, 电解槽内气泡行为成为热点问题.

电解槽内气泡的研究方法可以分为水模型、低温电解法和高温电解法. 水模型^[4-8]是指采用水和空气代替高温冰晶石熔盐和二氧化碳气体,

收稿日期: 2017-12-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51434005, 51529401).

作者简介: 黄义鹏(1988-), 男, 江西赣州人, 东北大学博士研究生; 王兆文(1964-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师; 石忠宁(1975-), 男, 广西都安人, 东北大学教授, 博士生导师.

以鼓入空气的方法模拟阳极气体的产生。低温电解法^[9-11]是以电解一定浓度的水溶液来模拟铝电解过程,典型方法有电解 CuSO_4 溶液和 NaOH 溶液等。高温电解法^[12-16]是实验室级的真实电解过程,一般采用透明石英电解槽。除阳极尺寸外,电化学反应和电解质等与铝电解过程完全相同,实验条件接近工业电解槽。

Xue 等^[12]是较早采用高温透明槽研究阳极气泡行为的学者,其从阳极侧部观察了阳极底掌下气泡的周期性行为。气泡生长周期分为三个阶段:形成阶段、聚并与长大阶段和脱离阶段。电解开始后,气泡呈现半球状或球状,平均直径为 0.4 ~ 0.6 mm。随着气泡的长大,其与相邻气泡聚合形成能够完全覆盖阳极底部的大气泡,气泡的直径为 11 ~ 12 mm。最后,气泡脱离阳极表面,破碎成若干个小气泡。Zhao 等^[15-16]采用优化后的透明电解槽从阳极底部清晰地观察到了气泡的生成、聚并以及释放等过程,获得了气泡的一些重要特征参数,如气泡形貌、气泡覆盖率等,并发现阳极开槽能显著降低气泡尺寸和气体覆盖率。

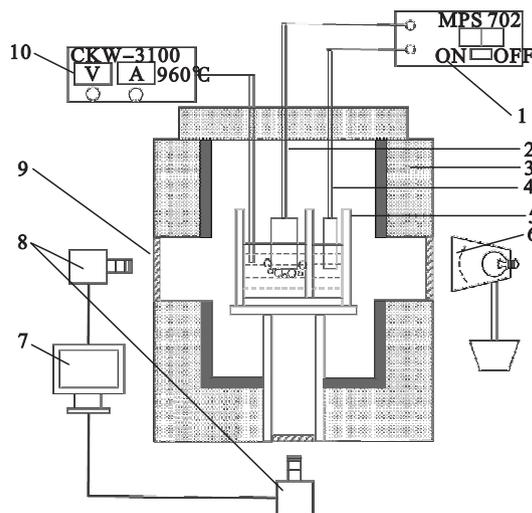
以上研究集中在阳极水平时产生的气泡流,但工业铝电解过程中,由于碳阳极的不断消耗,电解一段时间后,阳极底部会出现一定的倾角以及倒角。鉴于此,为更好地理解铝电解槽内气泡析出行为,本文采用透明电解槽观测了气泡的生长过程,对比普通阳极,考察了阳极倾斜和阳极倒角对气泡形貌、气体覆盖率和槽电压波动的影响。

1 实验

1.1 实验装置

传统透明电解槽受限于观测窗口,难以获得阳极气泡具体形貌。为此,本文采用新设计的可从底部和侧部多视角观测的高温透明槽(图1),以观察电解过程。该装置突破性地实现了从垂直阳极底部方向直接观测气泡行为。

实验装置主要由加热炉、石英坩埚、摄像系统、直流电源组成。其中石英坩埚(105 mm × 65 mm × 100 mm)分为阳极室和阴极室,两室之间由石英挡板隔开,在挡板底部留有 1 mm 的细缝以连通阴极室和阳极室,如图2所示。摄像机为工业照相机(MV- VS078FC, 维视数字图像技术有限公司,中国),拍摄速度为 30 帧/s,分辨率为 720 × 480。直流电源最大输出电流为 50 A。



1—DC直流电源;2—阳极;3—炉体;4—极;5—石英坩埚;6—光源;7—采集电脑;8—照相机;9—石英窗口;10—控温仪

图1 高温透明电解槽装置图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

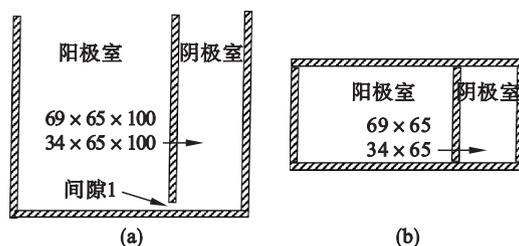


图2 石英坩埚示意图(单位:mm)

Fig. 2 Diagram of double-chamber quartz crucible (unit: mm)

(a)—主视图;(b)—俯视图。

实验过程中,将一束白光从石英窗口射入,熔液清澈透亮,可清晰观测气泡生成和运动过程。在电阻炉的一侧和底部分别放置摄像机,记录电解槽内气泡的行为和电解质的流动情况,并通过安捷伦万用表实时监测记录槽电压的波动状况。

1.2 实验材料

电解质是以冰晶石为基底的混合熔盐,其成分(质量分数,%)为:LiF 5, CaF_2 4, AlF_3 10.3, Al_2O_3 3.5;NaF 与 AlF_3 的摩尔比为 2.2。冰晶石由国内某电解铝厂提供,其他试剂均由国药集团化学试剂有限公司提供,纯度大于 98%。熔化后电解质液面高度约为 7 cm,电解温度为 $(942 \pm 2)^\circ\text{C}$ (过热度约为 20°C)。

本文进行 3 组实验(实验 1、实验 2、实验 3),分别对应 3 种类型的阳极:普通阳极,倾斜阳极和倒角阳极。阳极材质为高纯石墨。阳极的基本尺寸为 22 mm × 50 mm × 70 mm;倒角半径为 5 mm;由于未有相关文献表明真实工业铝电解过程中阳极

底部的真实形态,基于文献[4-5,7,11,17]中阳极倾角的范围,本文选择阳极倾角范围为 $0\sim 8^\circ$,即倾角分别为 $2^\circ, 4^\circ, 8^\circ$.

1.3 图像处理

为了从实验所得到的图片数据中定量地获得气泡特征参数,如气泡尺寸、分布情况、气体覆盖率等,需要对采集到的原始视频数据进行图像处理,处理方法参考文献[15-16].

2 结果与讨论

2.1 阳极倾斜对气泡行为的影响

2.1.1 气泡生长过程

观察发现,气泡在阳极底掌的生长过程可以分为四个阶段:气泡形核、气泡长大、气泡聚并及气泡从阳极表面释放,该过程通常被称为气泡的一个生长周期.图3给出了电流密度为 0.7 A/cm^2

时几个不同时刻的具体气泡形貌.

虽然水平阳极和倾斜阳极上气泡的周期性行为都包含形核、长大、聚并及释放,但在细节上存在差异.阳极倾斜时,当气泡长大到一定尺寸,气泡由于浮力作用开始沿着阳极底部滑动.气泡在滑动的过程中,气泡间相互碰撞、接触、聚并,形成一个尺寸更大的气泡.大气泡具有的速度更大,在滑动过程中不断“吞噬”运动速度比较慢的小气泡,导致大气泡的尺寸越来越大. Fortin 等^[4]观测到了相同的现象,他称之为“扫荡效应”:气泡在滑动过程中通过相互聚并作用获得更大的尺寸及运动速度;正是由于这种聚并行为导致阳极底面较高的一端气泡尺寸更大,相比之下另一端气泡体积则明显较小.随着倾斜角的增加,气泡运动速度和脱离频率增加,但气泡尺寸随之减小.值得注意的是,当倾角小于 2° 时,阳极倾角变化对气泡排出作用并不显著(如图3所示).

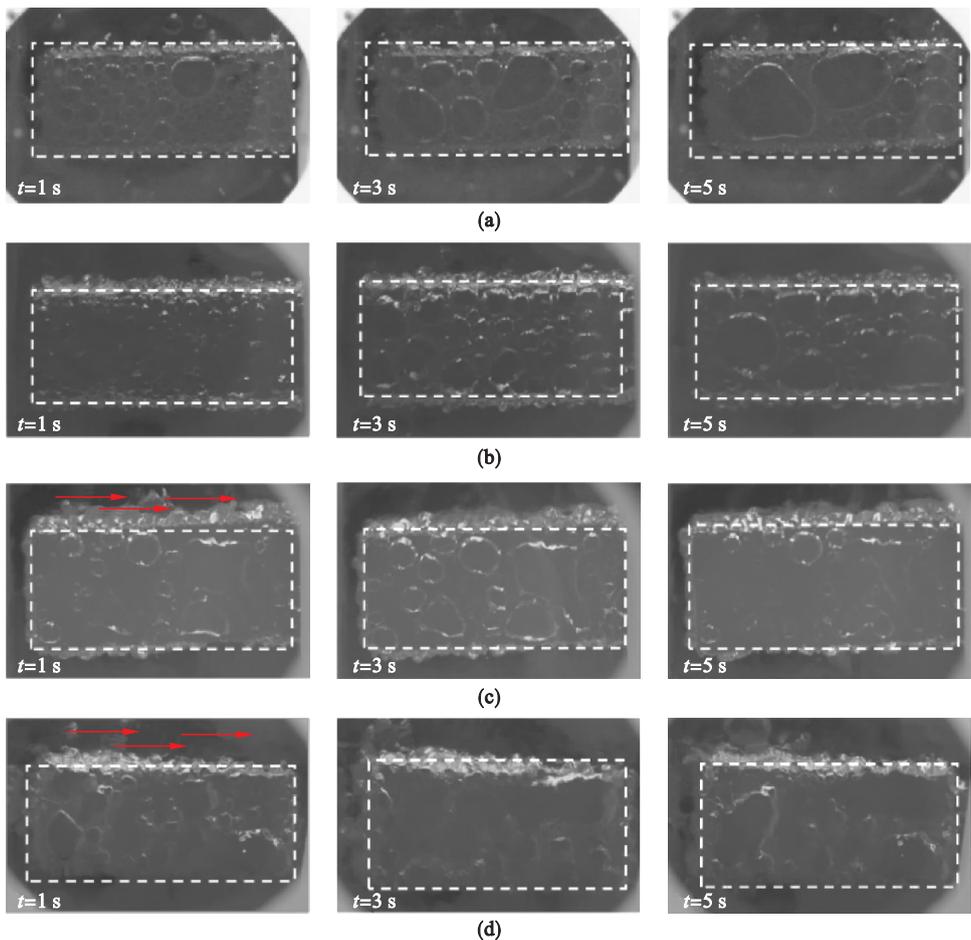


图3 电流密度为 0.7 A/cm^2 时4种阳极的表面气泡形貌

Fig. 3 Bubble morphologies on four types of anodes in a bottom view at the current density of 0.7 A/cm^2
(a)—普通阳极; (b)—阳极倾角为 2° ; (c)—阳极倾角为 4° ; (d)—阳极倾角为 8° .

阳极水平时,气泡形态主要受其体积影响,大尺寸气泡由于受较大浮力作用而呈扁平的椭球

状^[15].但阳极倾斜时,低温物理模型实验^[4-5]发现,大气泡会出现头部较高、尾部较为扁平的

“Fortin”气泡形状. 虽然目前对于“Fortin”气泡形成的原因及气泡周围流体的动力学状态还不是很明确, 但气泡的运动和体积被认为是两个重要因素^[5]. 有趣的是, 在倾斜的阳极底部, 本文观测到类似“Fortin”气泡(如图 4 所示), 该现象在之前的高温透明槽文献中未见有过报道.

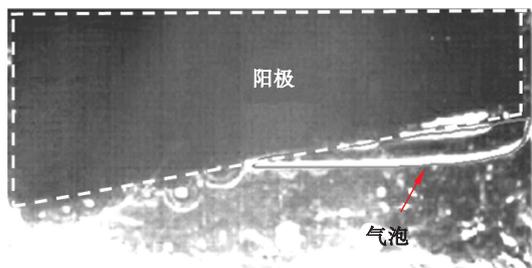


图 4 倾斜阳极上特殊的气泡形貌

Fig. 4 Special bubble morphology on inclined anode

2.1.2 气泡覆盖率

由于阳极倾斜放置时, 较明显地改变了气泡的运动速度以及在阳极底掌的停留时间, 因此气泡覆盖率比水平阳极下的气泡覆盖率小很多, 如表 1 所示. 可以看出, 倾角越大, 气泡覆盖率降低的程度越明显, 当阳极倾角从 0° 增加到 8° 时, 气体覆盖率从 87.83% 减小到 36.65%.

表 1 电流密度为 0.7 A/cm² 时不同阳极上气体覆盖率
Table 1 Gas coverage for different types of anodes at the current density of 0.7 A/cm²

阳极类型	普通阳极	倾角 2°	倾角 4°	倾角 8°	倒角阳极
覆盖率/%	87.83	80.68	65.16	36.65	54.36

2.1.3 气泡引起的电压波动

气泡在阳极底部周期性地生成与释放会引起槽电压的波动. 图 5 所示为 4 种阳极上槽电压与时间的关系曲线. 从图中可以看出, 随着阳极倾角

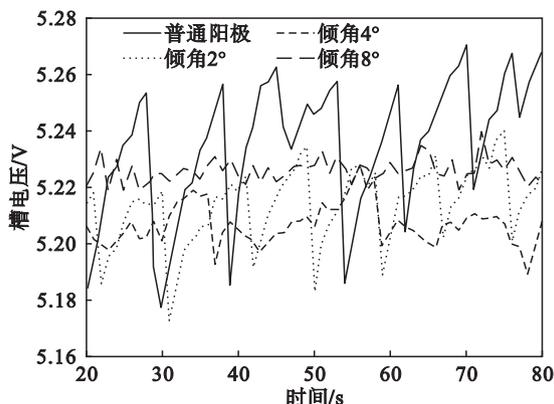


图 5 阳极倾角对槽电压波动的影响
(电流密度为 0.7 A/cm²)

Fig. 5 Impact of inclination angle on cell voltage drop at the current density of 0.7 A/cm²

的增加, 槽电压波动幅度明显减小. 该结果表明倾斜阳极(导流槽)能显著降低槽电压波动幅度, 有利于电解槽的稳定运行.

2.1.4 分析与讨论

气泡在倾斜阳极底掌面的受力情况如图 6 所示. 忽略电解质表面张力和黏性力时, 气泡主要受重力、浮力和气-液相间阻力作用. 根据受力分析可知, 气泡沿倾斜方向的合力为浮力沿斜面方向分量与重力沿斜面方向分量及相间阻力的差值. 在其他条件保持不变时, 气泡沿倾斜方向的合力理论上只与倾斜角度有关, 倾斜角越大, 气泡合力越大, 因此气泡运动速度也越大, 故气泡停留在阳极表面的时间变短, 气泡聚合现象减少, 最终导致倾角越大, 气泡尺寸越小.

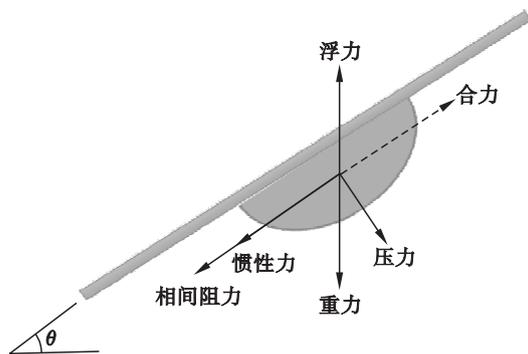


图 6 阳极倾斜时气泡受力分析

Fig. 6 Dynamics stress analysis for the bubble when the anode inclining

在倾角一定的条件下, 大气泡沿倾斜方向的合力更大, 运动也更快. 这是因为气泡尺寸增大, 其所受的浮力增大比较明显, 但其受到的气-液相间阻力却不能增大同样的比例. 综合考虑气泡体积和阳极倾角的影响, 当阳极倾角增加到一定值后, 气泡速度将不随倾角的增大而增加, 该现象在文献[17-18]中有报道.

2.2 阳极倒角对气泡行为的影响

2.2.1 气泡形貌

图 7 显示电流密度为 0.7 A/cm² 时普通阳极和倒角阳极上不同时刻的气泡形貌. 由图可知, 阳极具有倒角时, 靠近阳极底掌边缘的气泡易于从阳极两端倒角处释放, 而中间区域的气泡由于受到气泡间的阻碍作用, 以及本身运动距离较长的缘故, 其离开阳极表面的时间较长, 从而聚合成体积较大的气泡. 与普通阳极相比, 倒角阳极上气泡尺寸较小, 但主要气泡的逸出过程并没有明显加快.

阳极倒角能降低气体覆盖率, 如表 1 所示. 由表 1 可知, 当电流密度为 0.7 A/cm² 时, 普通阳极

和倒角阳极上气体覆盖率分别为 87.83% 和 54.36% .

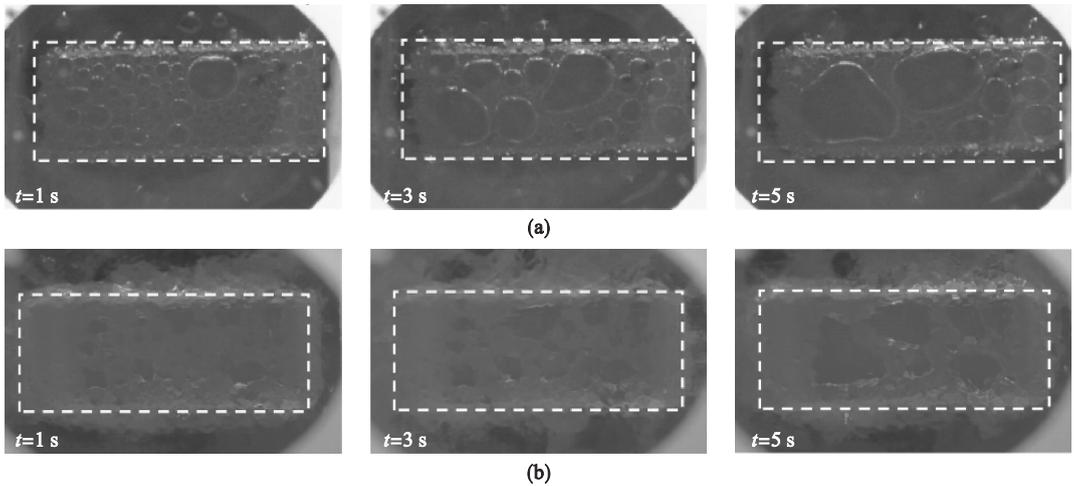


图 7 电流密度为 0.7 A/cm^2 时阳极表面气泡形貌

Fig. 7 Bubble morphologies for two types of the anodes in a bottom view at the current density of 0.7 A/cm^2
(a)—普通阳极; (b)—倒角阳极.

2.2.2 气泡引起的槽电压波动

图 8 显示电流密度为 0.7 A/cm^2 时普通阳极和倒角阳极上槽电压随时间的变化曲线. 由图可知, 阳极倒角能降低槽电压波动幅度, 槽电压波动幅度由普通阳极的 78.62 mV 降低至倒角阳极的 50.45 mV , 降低率为 35.8% .

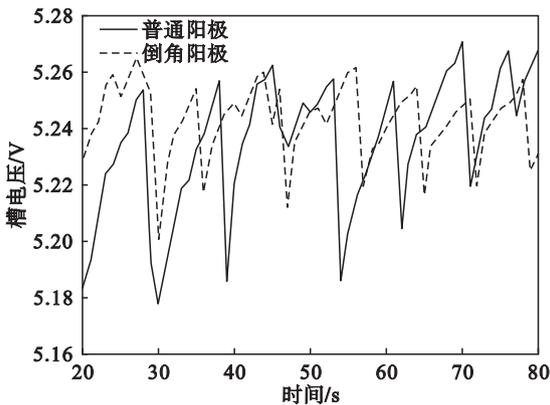


图 8 电流密度为 0.7 A/cm^2 时不同阳极上槽电压与时间的关系曲线

Fig. 8 Cell voltage against time for the common and rounded anodes at the current density of 0.7 A/cm^2

3 结 论

1) 阳极倾角影响气泡运动速度和尺寸. 增大阳极倾角, 气泡速度增大, 但气泡尺寸和覆盖率随之减小, 尤其当阳极倾角大于 2° 时, 影响显著. 电流密度为 0.7 A/cm^2 时, 阳极倾角从 0° 增加到 8° 时, 气体覆盖率从 87.83% 减小到 36.65% .

2) 在冰晶石-二氧化碳真实系统中首次观

察到类似“Fortin”气泡, 该观测结果为铝电解槽中存在这种特殊形貌的气泡提供了重要佐证.

3) 阳极倒角能减小气泡尺寸、覆盖率及槽电压波动幅度. 如在电流密度为 0.7 A/cm^2 时, 槽电压波动幅度降低了 35.8% , 但其对促进气泡的释放速度作用并不明显.

参考文献:

- [1] Haupin W E. Scanning reference electrode for voltage contours in aluminum smelting cells[J]. *Journal of Metals*, 1971, 23(10):46-49.
- [2] Wang X W, Tarcy G, Whelan S, et al. Development and deployment of slotted anode technology at Alcoa [J]. *Essential Readings in Light Metals*, 2007, 2:539-544.
- [3] Meier M W, Perruchould R C, Werner K, et al. Production and performance of slotted anodes [J]. *Light Metals*, 2007: 277-282.
- [4] Fortin S, Gerhardt M, Gesing A J. Physical modeling of bubble behavior and gas-release from aluminum reduction cell anodes[J]. *Light Metals*, 1984:721-741.
- [5] Vekony K, Kiss K L. Experimental study of the morphology and dynamics of gas-laden layers under the anodes in an air-water model of aluminum reduction cells [J]. *Metallurgical and Materials Transactions; B*, 2012, 43(5):1086-1097.
- [6] Shekhar R, Evans J W. Physical modeling studies of electrolyte flow due to gas evolution and some aspects of bubble behavior in advanced hall cells; part 1. Flow in cells with a flat anode [J]. *Metallurgical and Materials Transactions; B*, 1994, 25(3):333-340.
- [7] Wang Y F, Zhang L F, Zuo X. Fluid flow and bubble behavior in the aluminum electrolysis cell [J]. *Light Metals*, 2009:581-586.
- [8] Solheim A, Johansen S T. Gas induced bath circulation in aluminum reduction cell [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1989, 19(5):703-712.
- [9] Alam M, Yang W, Mohanarangam K, et al. Investigation of anodic gas film behavior in Hall-Héroult cell using low temperature electrolyte [J]. *Metallurgical and Materials*

Transactions;B,2013,44(5):1155-1165.

- [10] Qian K, Chen J J J, Matheou N. Visual observation of bubbles at horizontal electrodes and resistance measurements on vertical electrodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, 27(4): 434-440.
- [11] Qian K, Chen Z, Chen J J J. Bubble coverage and bubble resistance using cells with horizontal electrode [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28(10): 1141-1145.
- [12] Xue J, Øye H. Bubble behavior-cell voltage oscillation during aluminum electrolysis and the effects of sound and ultrasound [J]. *Light Metals*, 1995: 265-271.
- [13] Utigard T A, Toguri J M. Anode gas behavior during electrolysis [J]. *Light Metals*, 1986: 405-413.
- [14] Cassayre L, Utigard T A, Bouvet S. Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anode [J]. *JOM*, 2002, 54(5): 41-45.
- [15] Zhao Z B, Gao B L, Feng Y Q, et al. Anodic bubble behavior and voltage drop in a laboratory transparent aluminum electrolysis cell [J]. *Metallurgical and Materials Transactions;B*, 2016, 47(3): 1962-1976.
- [16] Zhao Z B, Gao B L, Feng Y Q, et al. Effects of anode wettability and slots on anodic bubble behavior using transparent aluminum electrolytic cells [J]. *JOM*, 2017, 69(2): 281-291.
- [17] Perron A, Kiss L I, Poncsák S. An experimental investigation of the motion of single bubbles under a slightly inclined surface [J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2006, 32(5): 606-622.
- [18] Maxworthy T. Bubble rise under an inclined plate [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1991, 229: 659-674.

(上接第227页)

- [2] 封国富, 张晓. 世界锂工业发展格局的变化对中国锂工业的影响和对策 [J]. *稀有金属*, 2003, 27(1): 57-61.
(Feng Guo-fu, Zhang Xiao. The effect of the development pattern of the world lithium industry on the lithium industry in China and the countermeasures [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2003, 27(1): 57-61.)
- [3] Sun Y Z, Song X F, Wang J, et al. Preparation of lithium carbonate hollow spheres by spray pyrolysis [J]. *Crystal Research and Technology*, 2011, 46(2): 173-177.
- [4] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [5] 陶箴奇. 以盐湖碳酸锂为原料制备电池级碳酸锂的研究 [D]. 西宁: 青海大学, 2016.
(Tao Zhen-qi. Study on preparation of battery grade lithium carbonate by lithium carbonate produced from salt lakes [D]. Xining: Qinghai University, 2016.)
- [6] Mu P T, Zheng Y, Yu X D. The research progress on preparation of battery-grade lithium carbonate from salt lake [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2014, 88(1): 359-360.
- [7] Zhao Q F, Wu J, Yao Y C. Effect of carbonation temperature on the purification of lithium carbonate [J]. *Advanced Materials Research*. 2014, 846/847: 1911-1914.
- [8] Xu Z H, Zhang H J, Wang R Y, et al. Systemic and direct production of battery-grade lithium carbonate from a saline lake [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(42): 16502-16507.
- [9] Sitando O, Crouse P L. Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 102/103: 45-50.
- [10] Sun Y Z, Song X F, Wang J, et al. Determination of seeded super solubility of lithium carbonate using FBRM [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(2): 294-300.
- [11] Sun Y Z, Song X F, Wang J, et al. Preparation of Li_2CO_3 by gas-liquid reactive crystallization of LiOH and CO_2 [J]. *Crystal Research and Technology*, 2012, 47(4): 437-442.
- [12] Felix B, Reiner H. New concepts for lithium minerals processing [J]. *Mineral Engineering*, 2010, 23(8): 659-661.
- [13] 王彦飞, 王磊鑫, 邢红, 等. 反应结晶制备碳酸锂的粒度及形貌控制 [J]. *无机盐工业*, 2016, 48(9): 13-17.
(Wang Yan-fei, Wang Lei-xin, Xing Hong, et al. Size and morphology controlling of lithium carbonate in reactive crystallization process [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(9): 13-17.)