

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.06.009

铝电解过程阳极气泡的析出行为

李松¹, 石忠宁², 赵志彬³

(1. 六盘水师范学院 化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553000;

2. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;

3. 沈阳铝镁设计研究院有限公司, 沈阳 110001)

摘要: 铝电解过程阳极生成的气泡在排放过程中的运动带动电解质的流动, 其流动行为影响氧化铝的溶解和金属的二次反应, 对电解过程影响较大。采用透明槽进行铝电解实验, 用高速照相机和摄像机记录电解过程中的气泡行为并进行分析。结果表明, 气泡的生成分为两个阶段。第一个阶段为气泡在阳极底部的生长, 第二个阶段为气泡脱离阳极底部在电解质中上升。在阳极电流密度 0.7 A/cm^2 下电解, 在气泡生长阶段, 阳极底部气泡层的最大厚度为 0.4 cm , 气泡生长到最大需要的时间为 12 s , 气泡脱离阳极底部在电解质中上升需要的时间为 0.27 s 。整个电解过程, 阳极侧部小气泡不断长大、逸出。采用 Matlab 数学处理软件, 用直方图均衡化方法处理摄像机拍摄的实验图像, 可获得阳极侧壁气泡生成的清晰图像, 用于深入观察和分析气泡的析出行为。

关键词: 铝电解; 阳极; 气泡

中图分类号: TF821

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2020)06-0053-05

Behavior of Anodic Bubbles Precipitation in Aluminum Electrolytic Process

LI Song¹, SHI Zhongning², ZHAO Zhibin³

(1. School of Chemical and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553000, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. Shenyang Aluminum and Magnesium Engineering and Research Institute, Shenyang 110001, China)

Abstract: The movement of anode bubbles in aluminum electrolysis cell is the main force of electrolyte flow. Its flow behavior affects the dissolution of alumina and the secondary reaction of metals, and has a greater influence on the electrolytic process. In this paper, the bubbles behavior of aluminum electrolytic cell is recorded by high speed camera and camera through the aluminum electrolysis experiment in transparent electrolytic cell. The results show that there are two stages of bubbles behavior. The first stage is the growth stage of the bubbles at the bottom of the anode, the second stage is the stage of the bubbles rising from the bottom of the anode in the electrolyte. The electrolysis is carried out at an anode current density of 0.7 A/cm^2 . It takes about 12 s for bubbles growth to the maximum thickness of 0.4 cm at first stage, and it takes 0.27 s for the bubbles escape from anode bottom to

收稿日期: 2019-11-16

基金项目: 贵州省教育厅自然科学项目(黔教合 KY 字[2017]273); 六盘水师范学院重点学科建设项目(LPSSYZDXK201708); 六盘水师范学院科技创新团队项目(LPSSYKJTD201801, LPSSYKJTD201905); 六盘水市重点实验室项目(52020-2018-03-04, 52020-2019-05-09); 六盘水市科技创新团队项目(52020-2019-05-08)

Fund: Supported by the Guizhou Provincial Department of Education Foundation(Qianjiaohe KY Zi[2017]273); Key Cultivation Disciplines of Liupanshui Normal University(LPSSYZDXK201708); Science and Technology Innovation Group of Liupanshui Normal University(LPSSYKJTD201801, LPSSYKJTD201905); Liupanshui Key Laboratory(52020-2018-03-04, 52020-2019-05-09); Science and Technology Innovation Group of Liupanshui(52020-2019-05-08).

作者简介: 李松(1988—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事熔盐电解研究。E-mail: lisong08587516@126.com

引用格式: 李松, 石忠宁, 赵志彬. 铝电解过程阳极气泡的析出行为[J]. 有色金属工程, 2020, 10(6): 53-57.

LI Song, SHI Zhongning, ZHAO Zhibin. Behavior of Anodic Bubbles Precipitation in Aluminum Electrolytic Process[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(6): 53-57.

electrolyte free surface at second stage. Small bubbles on the anode sidewall grow up and escape continuously during the whole electrolysis process. The experimental images taken by cameras are processed by the histogram equalization method in Matlab. Clear images of the bubbles generated on the anode sidewall can be obtained for in-depth observation and analysis of the bubbles precipitation behavior

Key words: aluminum electrolysis; anode; gas bubbles

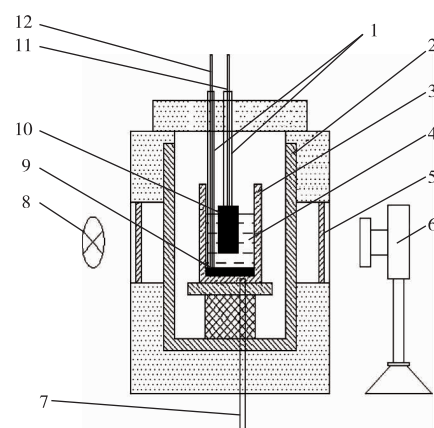
铝电解采用炭阳极,在电解过程中阳极产生二氧化碳气体,阳极气体产生的气泡在排放过程中影响铝电解过程的传质和传热,增加了电解质的电压降,影响电流密度分布。一方面,气泡的运动能影响电解质运动,有利于氧化铝溶解和扩散,均匀槽内的温度和浓度梯度,促进电解质与结壳之间的热交换;另一方面,阳极气体也可能导致铝液波动,引起槽的不稳定,增加铝再氧化的可能性,从而降低电流效率。研究阳极气泡的行为和规律,可以掌握电解过程电解质的流动行为和规律,对调整电解参数,提高电解的电效率 and 电流效率,具有非常重要的意义。

国内外学者建立了各种模型来研究阳极气泡行为,并取得了一些研究成果,比较普遍的是水模型实验、工业铝电解槽实验、计算机数值模拟等。KISS等^[1-2]从微观角度结合水模型和数学模型研究了阳极底部气泡的产生、分离、合并直至离开阳极底面的过程。澳大利亚CSIRO的FENG等^[3-5]在室温条件下,用商业软件ANSYS中的CFX模拟电解槽中气泡的逸出行为。WANG等^[6]以水模型为基础建立了数值模拟模型,对大气泡的逸出频率、运动、形状、气泡的流动情况以及电解质/铝液界面都进行了预测,并用相同尺寸的数值模拟进行了验证。ZHOU等^[7]用CFX模拟了156 kA预焙电解槽分别在电磁力作用下、气泡作用下、电磁力和气泡的联合作用下的电解质流动情况。徐君莉等^[8]研究了铝电解金属阳极上气泡的析出行为。ZHAN等^[9-10]通过低温电解实验研究了铝电解阳极气泡动力学及分布特性。分析文献可知,水模型实验以及模拟的气泡行为与真实温度下铝电解产生的气泡行为存在差异,需要设计出更接近工业电解的实验方案,研究阳极气泡的析出行为。QIU等^[11-12]发明的高温透明电解槽可以形象的观察和记录铝电解阳极气泡的真实运动情况,因此本文通过透明电解槽实验来观察阳极气泡的形成过程。

1 实验

采用透明石英坩埚模拟工业铝电解槽,用高速摄像机拍摄铝电解过程,摄像机与电脑连接,通过电

脑可以实时观察记录铝电解阳极气泡的产生以及释放过程。实验装置图如图1所示。



1—Corundum protection tube; 2—Heating furnace;
3—Quartz crucible; 4—Cryolite;
5—Quartz window; 6—High-speed camera;
7—Thermocouple; 8—Adjustable light source;
9—Graphite cathode; 10—Graphite anode;
11—Anode guide rod; 12—Cathode guide rod

图1 实验装置图

Fig. 1 Schematic drawing of experimental cell

实验采用高纯石墨作阳极,长×宽×高尺寸为50 mm×22 mm×50 mm,阴极是底面大小为50 mm×50 mm的钨板,通过镍铬丝连接,所用冰晶石分子比为2.93。为了降低电解的实验温度,加入 AlF_3 将其分子比降低到2.2,初晶温度为919℃。电解质的组成(质量分数,%)为:77.2 Na_3AlF_6 -10.3 AlF_3 -LiF-4 CaF_2 -3.5 Al_2O_3 。

将配好的电解质混合均匀,装入透明石英坩埚。将透明石英坩埚放入加热炉中。调整控温仪,升温到500℃并保温2 h。去除加热炉和电解质中的水分,然后继续升温到955℃。当石英坩埚中的电解质呈无色透明后,将阴极和阳极置入电解质中后,调整好摄像机和照相机等记录设备,用电极导线连接直流电源,通电电解,电流密度0.7 A/cm²。通过摄像方法记录气泡的行为。

2 结果与讨论

通过实验,对所得结果进行分析。气泡的行为

分为两个阶段。第一个阶段为气泡在阳极底部的生长阶段,第二个阶段为气泡脱离阳极底部在电解质中上升的阶段。

2.1 气泡生长阶段

第一个气泡的生长阶段如图2所示。气泡生长的第一个阶段是阳极气泡逐渐长大的过程,该阶段分为5个部分,5个图像之间的时间

间隔为3 s。

$t=0$ s时,阳极底面看不到明显的气泡,但边部有很多的小气泡生成,说明在阳极的侧部有电流通过,在阳极的侧部也发生了化学反应,产生了 CO_2 。这种现象在水模型实验还有模拟中无法得到,阳极侧部的气泡虽然小,但是数量多,给阳极施加的电流有相当一部分从侧部流过。

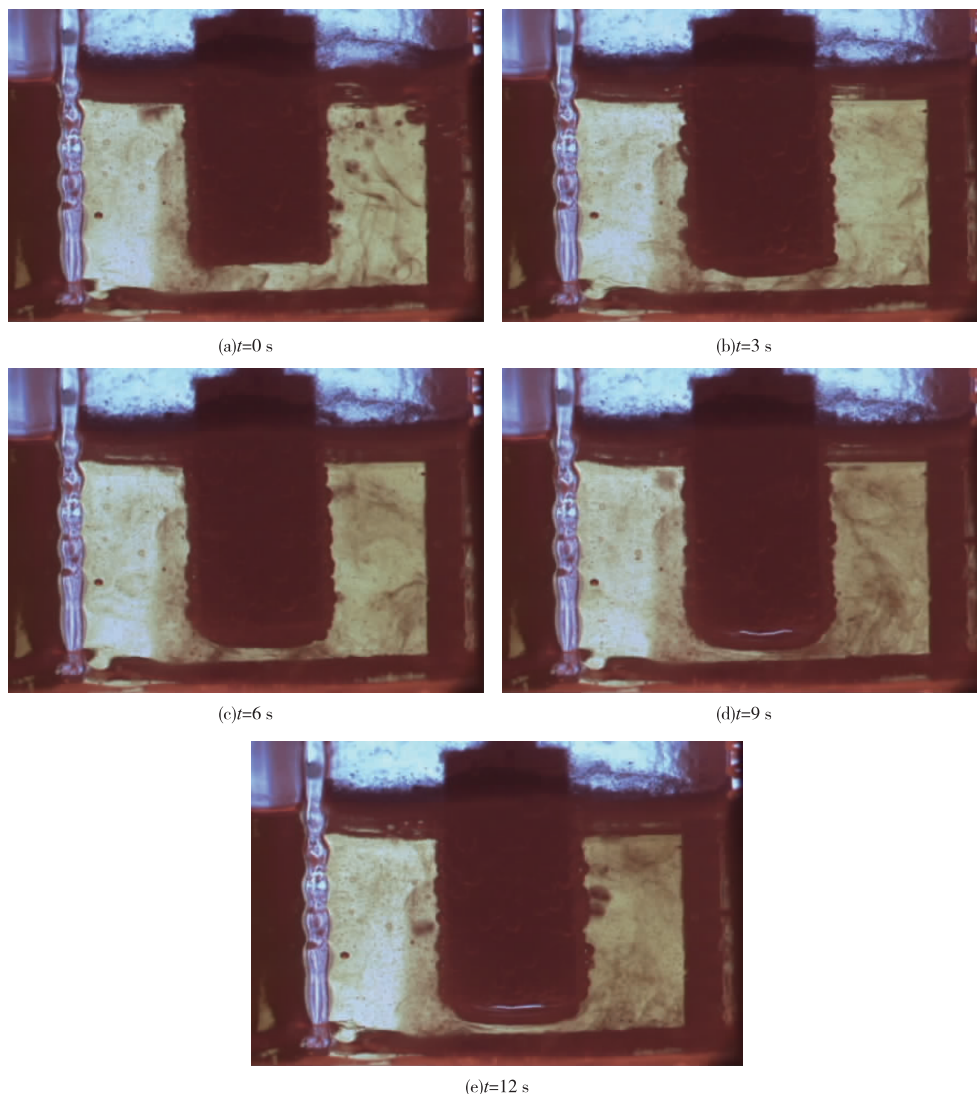


图2 气泡形成的第一个阶段

Fig. 2 The bubbles formed in the first stage

$t=3$ s时,底面的气泡开始逐渐长大,而侧面的气泡并没有因为底面气泡的长大而减小,仍然有很多的小气泡生成。气泡产生是因为电解使阳极表面反应放出气体 CO_2 ,产生的 CO_2 分子首先溶于电解质与阳极的界面中,之后在电解质与阳极的界面附近达到过饱和状态,当局部过饱和程度超过气泡在界面上成核的临界值时,气泡会在界面上成核并长大。在气泡产生过程中,发生了气泡与电解质之间

的动量、热量以及物质交换的传递过程。

$t=6$ s时,底面气泡继续长大,比 $t=3$ s大了许多。从图2c可以看到,底面开始出现亮光,这是因为气泡在不断地增大,可调光源的光线穿过底面气泡,出现光的面积越大,气泡的体积就越大。所以 $t=9$ 、 12 s出现亮光的面积越来越大,12 s的时候气泡层厚度达到最大,气泡层厚度为0.4 cm。国外的研究者对气泡层厚度也进行过测量^[13-17],结果见表2。与表2

气泡层厚度相比较,本研 究所得到的数值稍小,可能是由于电解过程中有部分气泡从侧部跑掉的缘故。

表 2 国外学者测量气泡层厚度

Table 2 Measurement of bubble layer thickness

by foreign scholars		
Thickness of bubble layer/cm	Researchers	Methods
0.4~0.6	AABERG R J	Physical model data
0.5	FORTIN S	Physical model data
0.5	HAUPIN W E	Industrial cell data
0.5	CASSAYRE L	High temperature experimental data
0.4	XUE J	High temperature experimental data
0.4	Author of this article	Transparent cell data

2.2 气泡脱离阳极和上升阶段

实验拍摄到的气泡在第二个阶段(气泡脱离阳

极的阶段)的现象如图 3 所示。气泡的第二个阶段的分为四个部分,四个图像之间的间隔为一帧。因为本实验所用的摄像机每秒为 15 帧,所以相隔的时间为 $1/15$ s。

由图 3 可见,大气泡接近阳极边部时会横向移动并脱离阳极底面。图 3a 中阳极底面的气泡有部分已经探出了底面,过了一帧的时间完全逸出了底面,在浮力与气液张力的作用下贴着阳极的侧面向上运动,在运动过程中,不断吞并存在阳极侧部的小气泡,体积不断增大,同时气泡也在不断变形。可以看到,中间形成了一个大的椭球形气泡。之后气泡脱离阳极并从侧面向电解质的表面逸出。当大气泡接触到电解质的表面之后,大气泡又破碎成很多的小气泡,最后气泡全部消失,准备进入下一周期。气泡形成的第二阶段所用的时间为 0.27 s 左右。

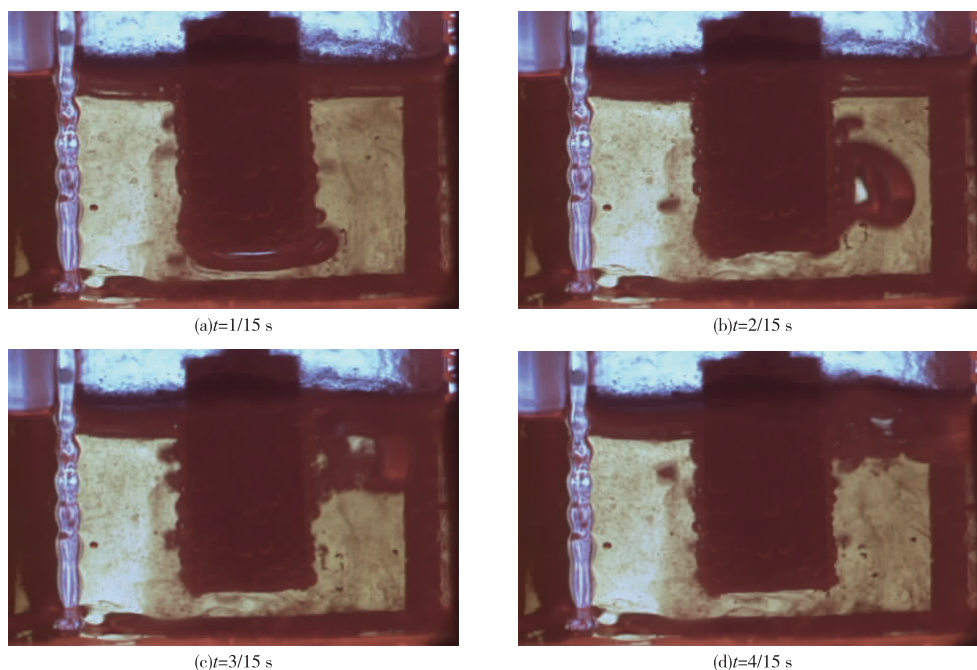


图 3 气泡行为的第二个阶段

Fig. 3 The bubbles behavior in the second stage

2.3 阳极侧部气泡的形成

上面分析了阳极底面大气泡的形成过程,国内外的研究者通过数值模拟还有水模型对阳极气泡的行为进行了研究,但是都有一个共同的问题,那就是没有考虑侧部气泡的影响。作者在实验中发现,阳极侧部的气泡占有相当一部分的体积,这部分体积不可以忽略。摄像机拍摄到的图片不是很清晰,作者在之前的研究^[18]中发现,可以通过 Matlab 软件对原图像进行处理,经过 Matlab 处理可以清晰地观察到气泡行为,如图 4 所示。图 4a 为摄像机拍摄的

原始图像。图 4b 是经过 Matlab 处理,用直方图均衡化方法所得到的图像。经过图像处理可以更加清晰地观察到阳极侧壁的气泡。本实验所用阳极是按照工业阳极的长宽比来设计的。图 4 为阳极长轴面侧面在实验过程中得到的图像。可以看出,在侧部有很多的小气泡。一部分气泡在不断长大,一部分气泡不断逸出。在实验过程中,小气泡不断地长大、逸出,而且贯穿整个电解过程。由此可以推断,铝电解过程的部分电流通过阳极的侧部,并在阳极的侧部电解产生了阳极气体。

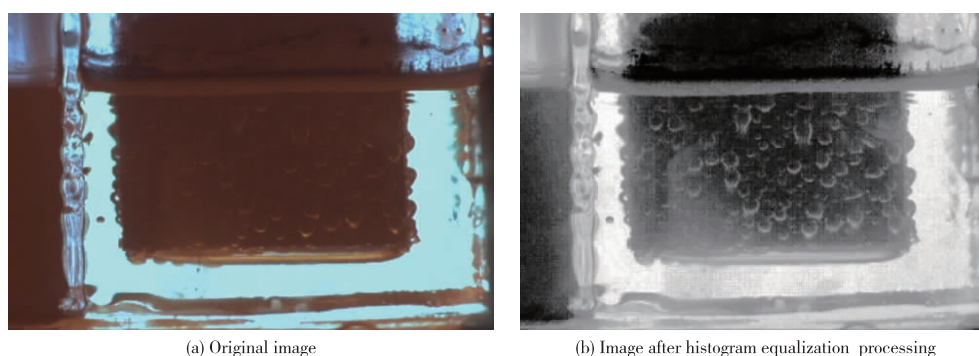


图4 阳极侧壁气泡

Fig. 4 The bubbles on the anode side wall

3 结论

1)通过铝电解透明槽实验可研究阳极气泡在阳极生成、长大和逸出行为。阳极气泡的行为可分为两个阶段。第一个阶段为气泡在阳极底部的生长阶段,第二个阶段为气泡脱离阳极底部在电解质中上升阶段。

2)当气泡长大到一定程度时,开始合并,形成气泡层,随着时间的延长,气泡层厚度逐渐长大,当达到最大厚度时,气泡逸出阳极底面。

3)阳极侧部小气泡不断地长大、逸出,而且贯穿整个电解过程。通过 Matlab 用直方图均衡化方法所得的图像,经过图像处理可以更加清晰地观察到阳极侧壁气泡的生成。

参考文献:

- [1] KISS L I, PONCSAK S, ANTILLE J. Simulation of the bubble layer in aluminum electrolysis cells[C]//Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 2005:559-564.
- [2] KISS L I, PONCSAK S, TOULOUSEET D, et al. Detachment of bubbles from their nucleation sites[C]//Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 2004:159-167.
- [3] FENG Y Q, COOKSEY M, SCHWARZ M P. CFD modeling of alumina mixing in aluminum reduction cells[C]//Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 2011:287-292.
- [4] FENG Y Q, YANG W, COOKSEY M. Development of bubble driven flow CFD model applied for aluminium smelting cells [J]. The Journal of Computational Multiphase Flows, 2010, 2(3): 179-188.
- [5] FENG Y Q, SCHWARZ M P, YANG W, et al. Two-phase CFD model of the bubble-driven flow in the molten electrolyte layer of a Hall-Héroult aluminum cell[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46(4): 1959-1981.
- [6] WANG Y F, ZHANG L F, ZUO X J. Simulation of the fluid flow-related phenomena in the electrolyte of an aluminum electrolysis cell [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011, 42(5): 1051-1064.
- [7] ZHOU N J, XIA X X, BAO S Z. Effect of electromagnetic force and anode gas on electrolyte flow in aluminum electrolysis cell[J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(5): 496-500.
- [8] 徐君莉, 石忠宁, 高炳亮, 等. 铝电解金属阳极上的气泡析出行为[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 298-301.
- [9] XU Junli, SHI Zhongning, GAO Bingliang, et al. Bubble behavior on metal anode of aluminum electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 298-301.
- [10] ZHAN S Q, YANG J H, WANG Z T, et al. CFD simulation of effect of interphase forces and turbulence models on gas-liquid two-phase flows in non-industrial aluminum electrolysis cells [J]. JOM, 2017, 69(9): 1589-1599.
- [11] ZHAN S Q, LI M, ZHOU J M, et al. A CFD-PBM coupled model predicting anodic bubble size distribution in aluminum reduction cells [C]//Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 2014:777-782.
- [12] QIU Z X, FAN L M, GRJOTHEIM K. Dissolution of aluminum in cryolite-alumina melts (see-through cell studies)[C]//New Orleans: The Minerals, Metals & Materials Society, 1986:525-533.
- [13] QIU Z X, FAN L M, GRJOTHEIM K, et al. Formation of metal fog during molten salt electrolysis observed in a see-through cell[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1987, 17(4): 707-714.

(下转第 96 页, Continued to P96)