



高温透明铝电解槽中 50 cm² 石墨阳极上 气泡析出行为

关月超¹, 王 壮¹, 牛宏坤¹, 杨酉坚¹, 王兆文¹, 高炳亮¹,
LIU Jingjing², Mark P TAYLOR², John J J CHEN²

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;

2. Department of Chemical and Materials Engineering, University of Auckland, Auckland 1142, New Zealand)

摘 要: 铝电解阳极气泡行为对研究电解质流场模拟和阳极效应都至关重要。本文采用高温透明电解槽观测了底面积为 50 cm² (10 cm×5 cm) 的石墨阳极上的气泡行为, 实验温度为 924 ℃。结果表明: 在阳极电流密度为 0.3~1.7 A/cm² 范围内, 最大气体覆盖率在 48%~65% 之间, 与工业电解槽炭阳极上的最大气体覆盖率相近, 低于文献中小尺寸阳极上观测到的 60%~100%。通过 SEM/EDS 分析发现, 气泡成核的优先位置与炭阳极表面的层状结构位置吻合, 层状碳结构对 CO₂ 气泡润湿性好于致密碳结构, 并抑制二氧化碳气泡的滑动, 促进大气泡的生成。

关键词: 铝电解; 透明电解槽; 炭阳极对电解质的润湿性; 气泡行为; 气泡成核

文章编号: 1004-0609(2021)-07-1933-11

中图分类号: TF821

文献标志码: A

引文格式: 关月超, 王 壮, 牛宏坤, 等. 高温透明铝电解槽中 50 cm² 石墨阳极上气泡析出行为[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1933–1943. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40048

GUAN Yue-chao, WANG Zhuang, NIU Hong-kun, et al. Bubble behavior on 50 cm² graphite anode in transparent Hall-Heroult electrolytic cell[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1933–1943. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40048

炭阳极作为铝电解槽的中枢涉及了气固液多相界面反应, 气体析出行为和阳极过程非常复杂。二氧化碳气体析出行为与电解质流场密切关联, 而阳极过程机理的阐明决定了人们能否找到阻止阳极效应发生的有效途径。

铝电解炭阳极气泡行为一直是该领域的研究热点之一。研究方法包括工业测量^[1]、水模型^[2-7] 和低温电解模型^[8-9]等宏观尺度方法, 还包括微观尺度的高温实验室电解^[10-12]方法, 以及数值模拟方法^[13-18]。

由于冰晶石熔液的高温 and 强腐蚀性, 因此早期研究主要以水模型模拟为主。FORTIN 等^[2]是采用水模型代替真实铝电解系统研究阳极气泡行为的

先驱学者之一, 他们系统研究了电流密度、极距、阳极倾斜角度和电解质流速对气泡形状、覆盖率、气泡速度和释放频率的影响。迄今为止的水模型研究总体上遵循了 FORTIN 等提出的水模型设计原理^[3-7]。美国铝业公司的 WANG 等^[7]基于水模型研究开发出开槽阳极技术, 并在工业上取得成功。由此可见, 水模型可以实现工业电解槽尺度的研究, 对研究电解槽中的电解质流场而言是一个非常有效的手段。鉴于水模型中气泡的产生原理与实际工业电解槽不同, 研究者通常采用数值模拟来补足这一缺陷。ZHANG 等^[14]采用 VOF (Volume of fluid) 模型研究了空气气泡在水模型中和二氧化碳气泡在真实冰晶石系统中的异同, 发现在同一当量直径

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51434005, 51574070)

收稿日期: 2020-08-29; 修订日期: 2021-01-07

通信作者: 高炳亮, 教授, 博士; 电话: 13804019981; E-mail: blgao@mail.neu.edu.cn

下, 气泡在阳极底部具有不同形态, 二氧化碳气泡具有更快的滑移速度和相对较小的气泡厚度。SUN等^[19-20]开发了 300 kA 电解槽的气体-电解质-铝液三维暂态多相流模型, 引入离散颗粒模型跟踪气泡的运动, 并与磁流体动力学模型耦合, 用于研究开槽阳极和传统阳极上的气泡行为差异性。结果表明, 与传统阳极相比, 开槽阳极上的气体排出速率增加 1 倍、气泡厚度降低 17.5%、气泡停留时间和聚合概率也有所降低。

既拥有水模型的大尺度优点, 又保证模型中的气体由电化学机理产生的另一种方法是低温电解模型。迄今为止, 有两种低温电解模型用于替代真实铝电解系统研究阳极上的气泡行为, 分别是 $\text{O}_2\text{-NaOH}$ 系统^[8-9]和 $\text{O}_2\text{-CuSO}_4$ 系统^[21-23]。但氧气泡的气泡行为既不同于水模型中的空气泡行为, 又与炭阳极上的二氧化碳气泡行为差异性很大。这种方法用来模拟研究铝电解惰性阳极上的气泡行为应该更有效。

无论是水模型还是低温电解模型都无法研究铝电解炭阳极表面特性和电解质对电极的湿润性等因素对炭阳极上气泡行为的影响。高温实验室电解模型, 主要是利用透明电解槽观察气泡行为, 虽然其实验尺度有限, 但是具有与工业电解槽炭阳极气泡产生原理相同的优点, 研究结果可用于验证阳极气泡数值模拟的有效性, 并为大尺度数值模拟模型提供重要的数据基础。薛济来等^[24-26]研究了实验室高温电解槽中气体排出以及阳极电压降, 将气泡的运动周期分为初始阶段, 聚合长大阶段和脱离阶段。高炳亮等^[27-28]的研究发现, 阳极气泡的释放频率随电流密度增加呈现先增加后减小的趋势; 临界电流密度值与炭阳极的尺寸以及在电解液中的浸没深度有关, 且大尺寸阳极上的气泡行为受电流密度的影响更显著。

近年来, GAO 等^[10-12]采用三维可视化高温透明电解槽观测了表面积为 11 cm^2 的阳极($5\text{ cm}\times 2.2\text{ cm}$)侧部和底部的气泡行为, 尤其是首次观察到熔盐电解状态下气泡在阳极底部的具体形貌及运动过程, 包括气泡产生、长大、聚合及逸出等行为, 并获得了气体在阳极底部的覆盖率, 实验结果佐证了阳极气泡是引起槽电压波动的重要因素之一, 并发现平均气体覆盖率随电流密度增加而呈现下降趋势。

为了更深入地研究阳极气泡行为以及分布特性, 本文利用高温透明电解槽观察了底面积为 50 cm^2 ($10\text{ cm}\times 5\text{ cm}$) 的石墨阳极上的气泡行为, 电流密度范围为 $0.3\sim 1.7\text{ A/cm}^2$, 同时通过 SEM/EDS 分析了气泡成核位置与阳极结构的关系, 系统性地研究了阳极气泡的运动规律以及气泡行为与电流密度的关系, 为实际工业生产过程提供了可靠的理论依据。

1 实验

1.1 实验装置

要观测大尺寸阳极上的气泡行为必须研制大尺寸大功率高温透明电解槽。本文使用的高温透明电解槽结构简图见图 1 所示。该电解槽的总功率为 20 kW, 可在 3 h 内升温到 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 。

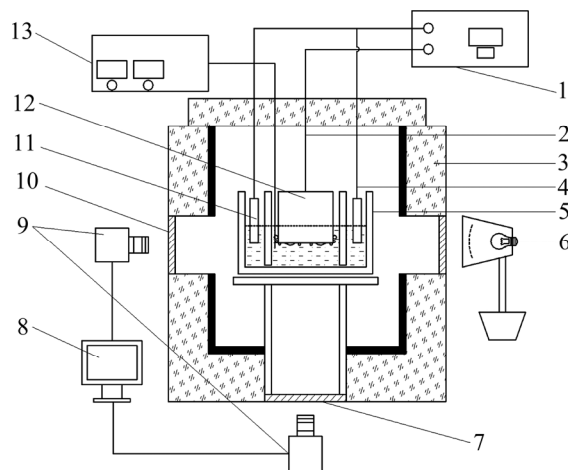


图 1 透明铝电解槽装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of transparent aluminum reduction cell: 1—200A DC power supply; 2—Anode current collecting rod; 3—Electric furnace; 4—Cathode current collecting rod; 5—Three-chamber quartz crucible; 6—Light source; 7—Bottom-observation quartz window; 8—Computer; 9—High speed camera; 10—Side-observation quartz window; 11—Graphite cathode; 12—Graphite anode; 13—Temperature controller of electric furnace

实验使用三室石英坩埚(纯度 99.99%)作为冰晶石熔盐容器(见图 2), 各室由石英隔板隔开, 坩埚底部和石英隔板底端之间留有 2 mm 的间隙, 该种结构的坩埚与前期研究中使用的双室坩埚^[10]相比, 阳极底掌上的电流分布更加均匀。

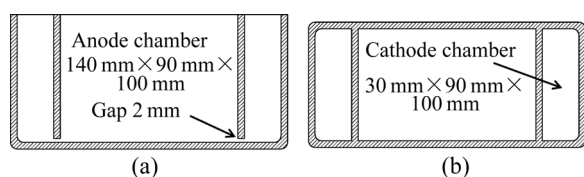


图 2 三室石英坩埚示意图

Fig. 2 Schematic diagram of three-chamber transparent silica cell: (a) Front view; (b) Top view

石墨阳极底掌和两个石墨阴极底掌与石英坩埚底部之间的距离为 20 mm。石墨阳极尺寸为长 100 mm×宽 50 mm×高 70 mm, 底面工作面积为 50 cm²。石墨阴极尺寸为长 50 mm×宽 12 mm×高 70 mm, 两个阴极底面总面积为 12 cm²。阳极电流密度施加范围为 0.3~1.7 A/cm², 变化步长为 0.2 A/cm²。使用两台工业高速摄影机(MV-VS078FC, 30FPS)分别从底部观察窗和侧部观察窗同时捕捉气泡行为。采用安捷伦数字万用表(HP34401A)记录电解槽槽电压。采用程序温度控制器(CKW-5000)控制温度为 924 ℃, 偏差为±2 ℃。

1.2 化学试剂和电极材料

实验所用的电解质组成为 NaF 43%、AlF₃ 39%、CaF₂ 5%、Al₂O₃ 3%、NaCl 10% 的混合物, 该电解质的分子比为 2.2, 液相线温度为 904.2 ℃。电解质质量为 2 kg, 熔化后的液面高度约为 5 cm。化学试剂在使用前均在 400 ℃ 下干燥 4 h 以上。本文所使用的高纯石墨阳极和阴极由沈阳金科石墨公司提供, 石墨化温度为 1850 到 1950 ℃。

为了延长高纯石英坩埚的使用寿命, 电解质中添加了 10%NaCl。氯化钠属于中性物质, 不改变电解质酸碱性, 同时可降低电解质熔点和减弱氟化物电解质对石英坩埚的腐蚀。由于电解质在使用前已经做过脱水处理, 因此在电解过程中, 氯离子不会参与到电解反应中, 不会改变阳极过程的反应机理^[29]。

1.3 图像处理

实验结束后, 采用文献[11]中的图像处理方法获得电解过程中的气泡特征参数。

为研究阳极底掌气泡成核位置与表面结构的关系, 需要统计气泡在阳极上的分布。本文将阳极底掌画分为 450 个小网格, 当某个小网格内有气泡

覆盖,

且其被覆盖面积超过 1/3, 则该网格标注为“1”, 否则不标记。采集某电流密度下 60 s 内的视频图片(总计 120 张)进行处理, 统计阳极某位置上出现气泡的次数, 记录在 EXCEL 表格中, 利用 MATLAB 软件调用 EXCEL 表格中的气泡位置信息, 绘制阳极底掌上气泡出现的频次图, 如图 3 所示。图中红色区域为气泡出现的高频次区域, 或者是气泡停留时间长的位置。

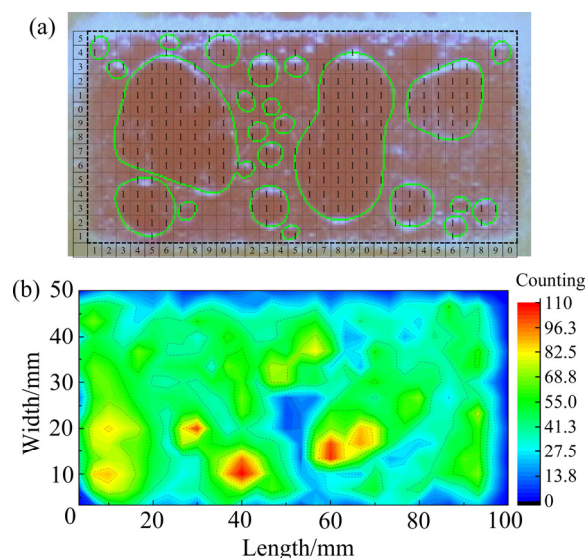


图 3 石墨阳极底掌上气泡出现频次图绘制原理

Fig. 3 Plotting principle of bubble appearing frequency diagram on graphite anode bottom: (a) Mesh generating mode on anode; (b) Map of bubble appearing frequency on anode bottom

1.4 阳极材料特性的表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM/EDS, ZEISS-EVO18, 德国)对阳极材料的形貌进行了表征。

2 结果与讨论

本文选取阳极对电解液润湿性有明显差异的两个石墨阳极(阳极 A 和阳极 B)来说明其对气泡行为的影响。电解前, 阳极 A 如图 4(a)所示, 表面光洁, 肉眼未观察到明显差异性。电解后, 阳极的某些部分裸露, 其余部分被冷凝电解质覆盖, 特别是在阳极 A 上有一个很大的裸露区域, 类似于带有延伸尾巴的变形新月形(见图 4(b))。同时观察到, 阳

极对电解质润湿性差的区域尽管被凝固电解质覆盖,但通常是一些中空的固态电解质液滴,其与阳极附着性很差,很容易从阳极上剥离。与阳极 A 相比,阳极 B 的非湿润区域和湿润区域分布均匀。随着阳极的消耗,阳极对电解质润湿性好坏的区域分布会发生变化,图 4(c)和(d)所示分别为阳极 B 电解 550 s 和 2200 s 后的阳极表面形貌图。

2.1 阳极 A 上的气泡行为

阳极电流密度为 0.9 A/cm^2 的电解过程如图 5 所示,以大气泡释放的时刻标记为 0 s。50 cm^2 石墨阳极上气泡的成长过程与先前研究^[10-12]中描述的小石墨阳极(11 cm^2)上观察到的气泡成长过程相似,即 CO_2 气体分子形成、气泡形核、气泡生长、气泡聚并、气泡释放,如图 5 和 6 所示。

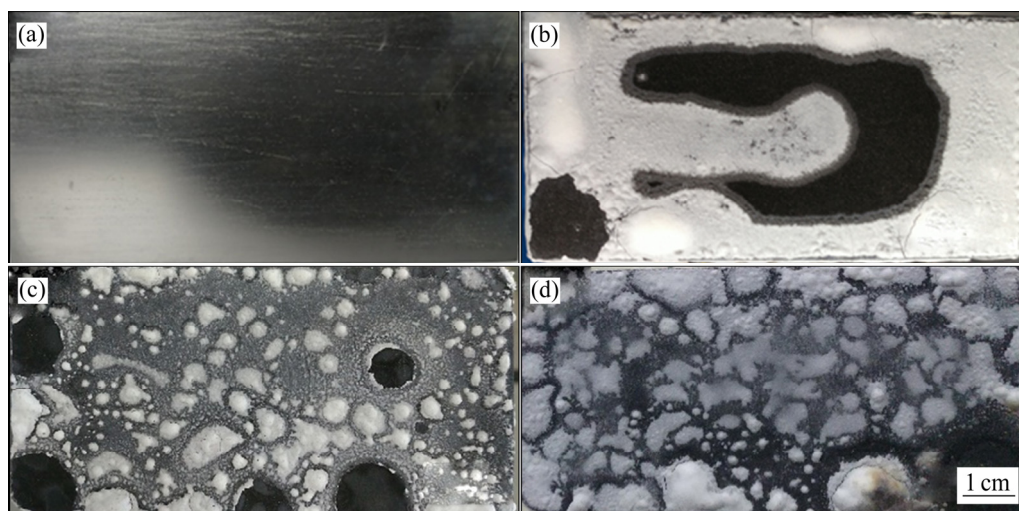


图 4 电解前后石墨阳极表面形貌

Fig. 4 Surface profiles of graphite anodes before and after electrolysis: (a) Anode A before electrolysis; (b) Anode A after 1500 s electrolysis; (c) Anode B after 550 s electrolysis; (d) Anode B after 2200 s electrolysis

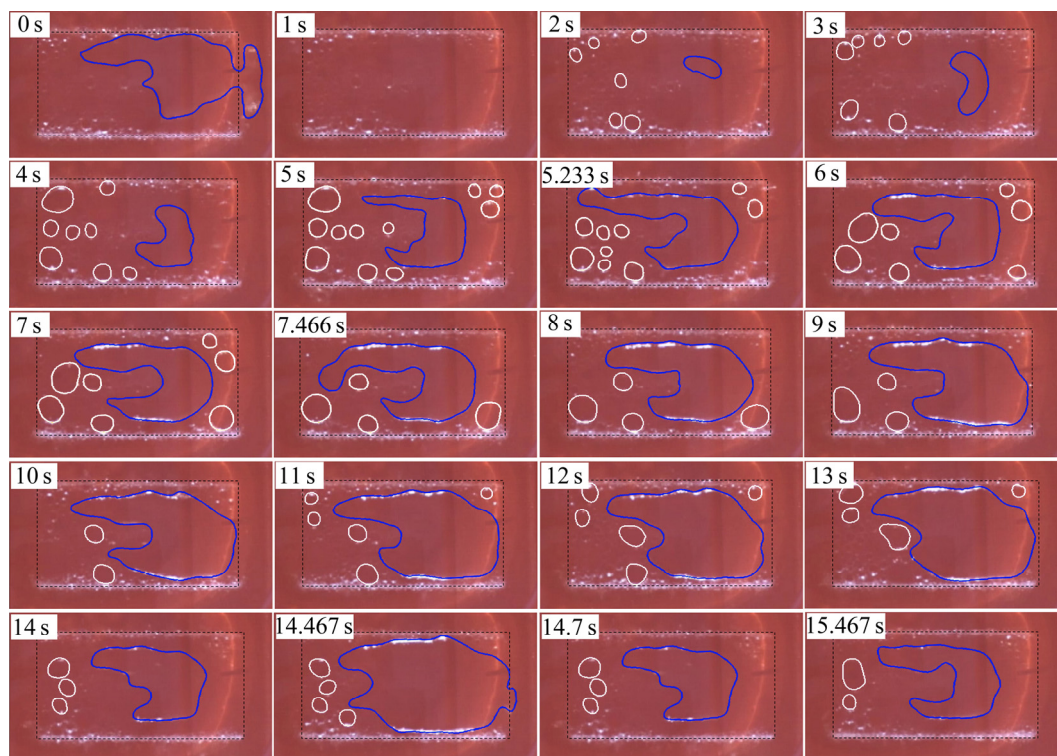


图 5 阳极电流密度为 0.9 A/cm^2 时阳极 A 上气泡形成-生长-释放过程

Fig. 5 Bubble nucleation-growth-release process on anode A at anodic current density of 0.9 A/cm^2

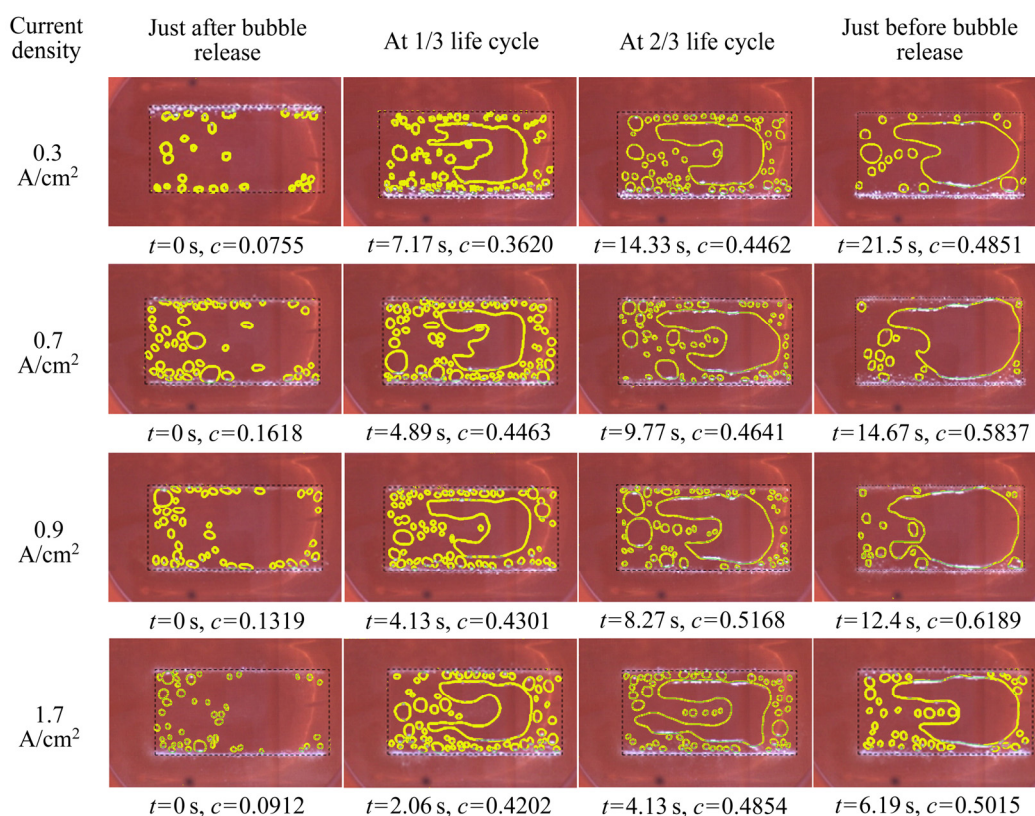
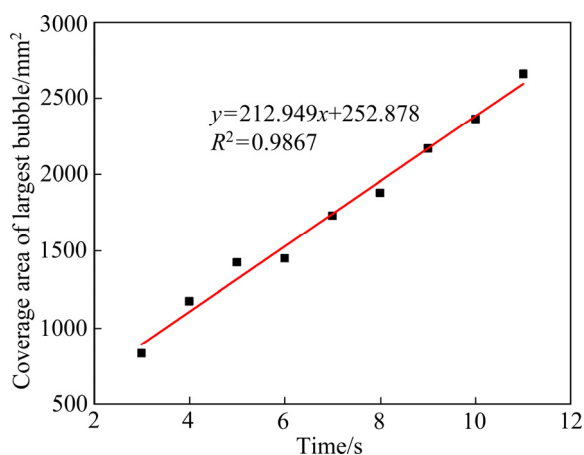


图 6 不同电流密度下的气泡成核-生长-释放过程

Fig. 6 Bubble nucleation-growth-release process under different current densities (time (t), coverage (c))

很多研究表明, 气泡聚并是气泡长大的主要模式, 但在本文中, 观察到的现象证明, 在气泡长大的初始阶段, 气泡吸收周围环境中的气体分子是气泡长大的主要模式。如图 7 所示, 最大气泡的覆盖

图 7 电流密度为 $0.9\text{ A}/\text{cm}^2$ 时阳极 A 上最大气泡的覆盖面积随时间变化关系Fig. 7 Relationship between coverage area of largest bubble and time on graphite anode A at current density of $0.9\text{ A}/\text{cm}^2$

面积在生长周期内随时间线性增加, 如果气泡聚并是长大的主要模式, 那么其覆盖面积的增加将不符合线性增长关系。根据经典成核理论^[30], 气体分子在固体表面成核(界面成核)比在液相中(均相成核)容易, 因此, 正常电解过程中电解质液相中形成的气泡少, 与观测到的实验现象相符。在图 5 中, 大气泡附近的小气泡生长非常缓慢, 特别是在远离阳极 A 边缘的区域, 这与经典成核理论^[30]相符合, 即最先生成的气泡会变为气泡成核中心, 其周围的气体分子会优先进入该气泡, 并促进气泡的长大, 这导致该气泡附近的气体分子浓度较低, 达不到成核条件, 从而阻止该气泡周围一定范围内出现新的气泡, 或者抑制周边小气泡的长大速率。

阳极底部的某些位置具有更高的气泡成核优先级, 气体分子优先在该位置成核长大, 形成气泡。气泡在这些优先成核位置的长大过程主要是通过吸收周围电解质中以及电极表面的气体分子, 而不是通过气泡之间的聚并完成的, 因此在初始阶段, 透明槽实验中观测到的最小气泡的位置可以认为

就是气泡的最初成核位置。

气泡长大的另一种模式是合并。当两个气泡靠近时, 较小的气泡总是向较大的气泡移动, 并与之合并(见图 5 中 5 s、5.233 s 和 6 s 时的快照图片)。阳极左上角的气泡与图中的最大气泡聚并, 合并后的气泡仅仅短暂覆盖两者共同的面积, 大气泡快速收缩, 原先小气泡停留的区域不再被气泡覆盖。同样的现象也可以从图 5 中 7 s、7.466 s 和 8 s 时的快照照片中观察到。

当不断长大的大气泡的边缘接近阳极边缘时, 受到浮力的作用, 气泡从电极表面快速脱离。然而, 并不是大气泡中的所有气体都离开阳极, 阳极表面总是残留一部分气体, 见图 5 中 14.467 s 时的图片, 此时是大气泡将要脱离阳极的时刻。14.7 s 时, 依然可以在大气泡原先位置观察到一个气泡, 这不是新生成的, 而是前一个大气泡残留在阳极上的气体。这种情形并不是总是存在, 在观测的大气泡脱离过程中, 至少在 60% 的情况下, 肉眼在阳极上大气泡位置观测不到残留气泡。

图 6 所示为在 0.3~1.7 A/cm² 的电流密度下, 气泡生命周期中气泡的一些特征形态。实验观察到阳极底面上最大的气泡呈变形的新月形, 这与图 4(b) 中裸露的石墨阳极形状类似。与小阳极(11 cm²)相比较, 在相同电流密度下, 气泡行为均相似, 区别主要是最大气泡的释放频率和气泡最大覆盖率。随着电流密度的增加, 最大气泡释放频率增加, 并没有出现下降。同时, 本文中没有观察到覆盖整个阳极底掌的超大气泡。在这项研究工作中所有阳极电流密度操作条件下, 最大气体覆盖率保持在 48%~65% 的范围内(见图 8)。在小阳极(11 cm²)上, 当电流密度从 0.3 A/cm² 增加到 1.3 A/cm² 时, 最大气体覆盖率在 60%~100% 范围内。相比于工业阳极面积, 50 cm² 阳极非常小, 但在该阳极上观测到的最大气体覆盖率与工业测试结果能够很好地吻合。

2.2 阳极 B 上的气泡行为

阳极对电解质湿润性好有利于阻止大气泡的形成。在阳极 B 的底面上, 碳对电解质的非湿润区和湿润区分布较均匀, 观测到的最大气泡尺寸要比阳极 A 上的小。图 9 所示为电流密度 0.9 A/cm² 时阳极 B 上最大气泡的形成过程。19 s 时的气泡是在 5 min 电解时间段内出现的最大气泡。在大多数

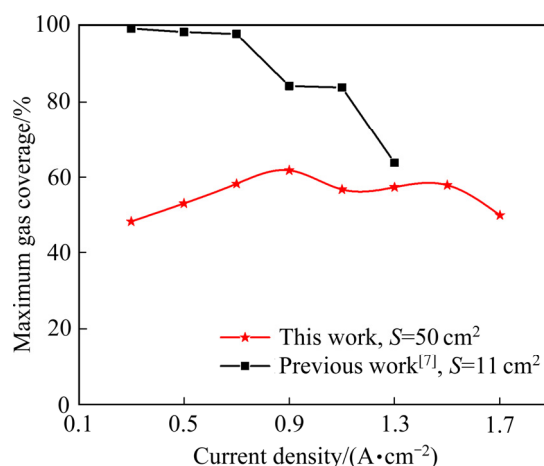


图 8 50 cm² 石墨阳极和 11 cm² 石墨阳极^[7]上最大气体覆盖率随电流密度的变化

Fig. 8 Variation of maximum gas coverage with current densities, comparing between 11 cm² graphite anode^[7] and 50 cm² graphite anode.

气泡周期中, 图中 9~11 s 时出现的大气泡就会离开阳极, 而不会形成图中 19 s 时所示的大气泡。可见大气泡的大小不仅与阳极尺寸有关, 还与阳极表面性质有关, 更重要的是与阳极对电解质的润湿性有关。

在阳极 B 的底面上, 有一些特殊的点或区域, 那里总是形成大气泡。这些位置以黄色圆形标记, 如图 9 中 19.33 s、19.495 s 和 19.561 s 时的照片所示。这些区域似乎对形成的气泡有很大的固/气界面张力, 这些点或区域上形成的气泡在气泡聚并过程中很少发生移动, 气泡似乎是固定在那里的, 可以抵抗气泡逸出导致的扰动以及电解质湍流扰动。同样, 在阳极 B 上也观察到, 即使位于该位置的大气泡从阳极上释放, 大气泡中破裂的小气泡随后仍会留在阳极表面(见图 9 中 19.330 s、19.495 s 和 19.561 s 时的照片)。

在阳极 B 边缘形成的气泡比在阳极中心区域形成的气泡生长速度快。例如, 有两个大小相似的小气泡, 分别位于阳极 B 的左上角, 用红色框标记; 位于中心区域的两个气泡用蓝色框标记, 如图 9 中 0~3 s 处的图片所示。红框内气泡生长迅速, 3 s 时聚结成大气泡, 而蓝框内气泡基本保持不变, 直到 7 s 时聚结形成大气泡。与阳极中心区域的气泡相比, 边缘气泡的释放频率更高。由于气泡逸出导致的搅动效应, 在电极边缘部位的电解质流速更快,

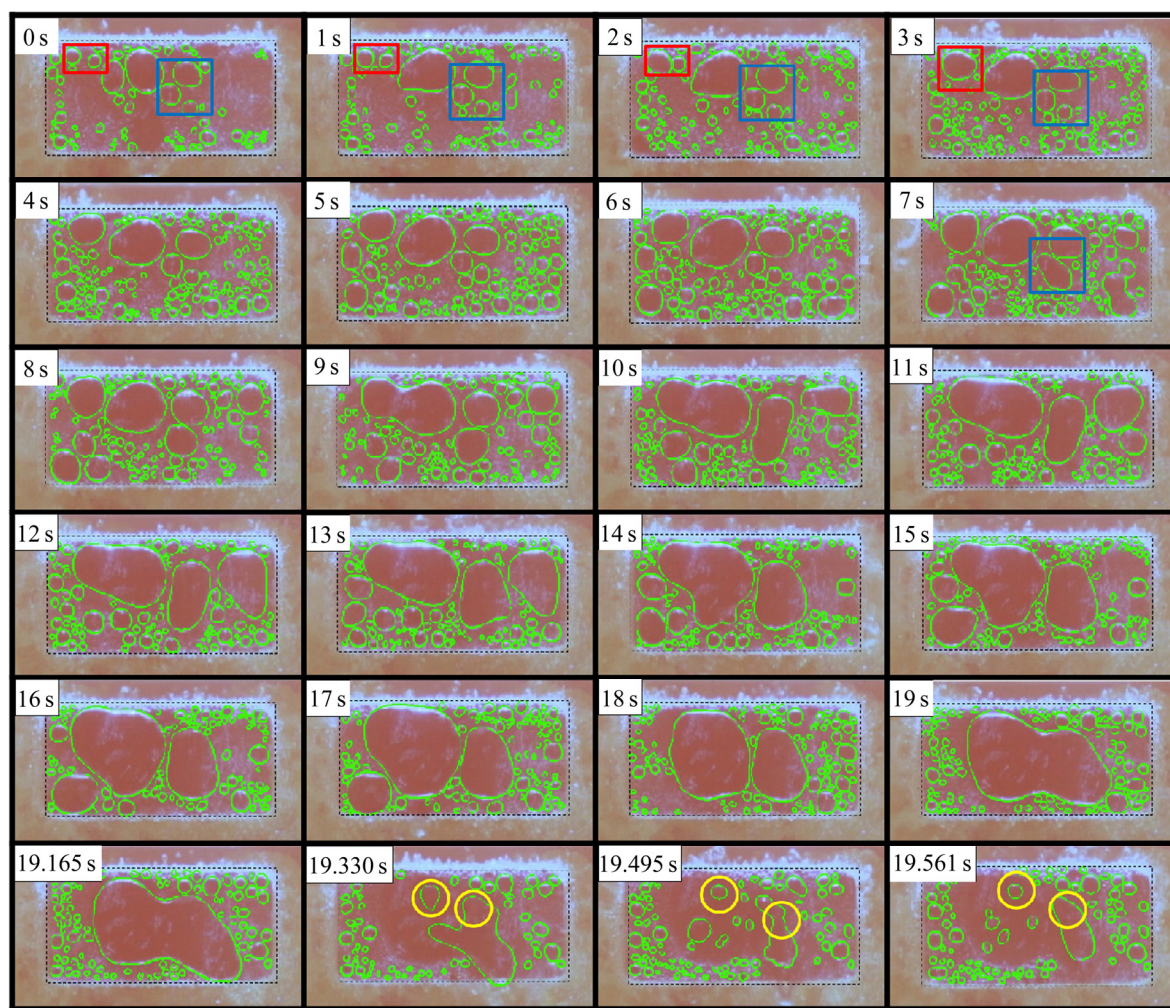


图 9 在 0.9 A/cm² 和 925 °C 下阳极 B 上气泡形成过程

Fig. 9 Bubble formation process on anode B at 0.9 A/cm² and 925 °C

电化学活性组分向阳极边缘迁移明显比向中心迁移更快, 阳极边缘部位更易得到电活性离子, 电极反应速度更快, 从而导致阳极边缘附近气泡的快速生成。本研究中并没有在 11 cm² 的石墨阳极上观察到这样的差异现象, 在整个小阳极表面上, 气泡的增长速度几乎相同。

2.3 石墨表面结构与气泡成核位置的关系

比较阳极 A 和阳极 B 上的气泡行为, 阳极 A 上有大片对电解质湿润性差的区域, 并在该区域上形成了大气泡。阳极 B 上的这种非湿润性区域面积较小, 观察到的大气泡尺寸也较小。由此可以得出, 这些区域性差别可能是碳结构不同造成的。THORNE 等^[31]的研究发现, 冰晶石熔盐对具有层状结构的碳湿润性差。在本研究中, 裸露的石墨表面

对电解液的润湿性较差, 图 10 所示的气泡在阳极上的出现频次区域分布图显示, 阳极对电解质湿润性差的区域是气泡高出现频次区域, 气泡总是优先在这些区域成核长大。那么这些区域的碳结构是否也具有层状碳结构。

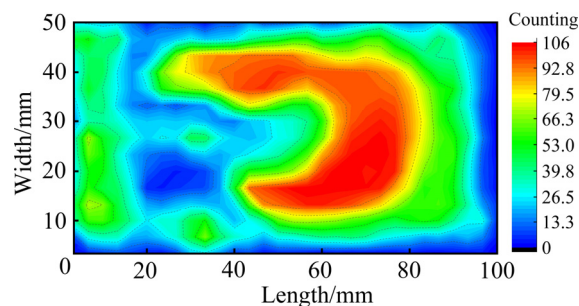


图 10 阳极 A 气泡出现频次区域分布图

Fig. 10 Distribution of bubble appearing frequency on anode A

对阳极 A 取样进行 SEM 表征和能谱(EDS)元素分析, 取样部位见图 11(I)中红色四边形框标记的部位。根据碳对电解液润湿性好坏将取样区域分为

三个部分: 润湿性良好的区域(用 *a* 标记)、润湿性较差的区域(用 *c* 标记)和过渡区域(用 *b* 标记), 如图 11(II)所示。

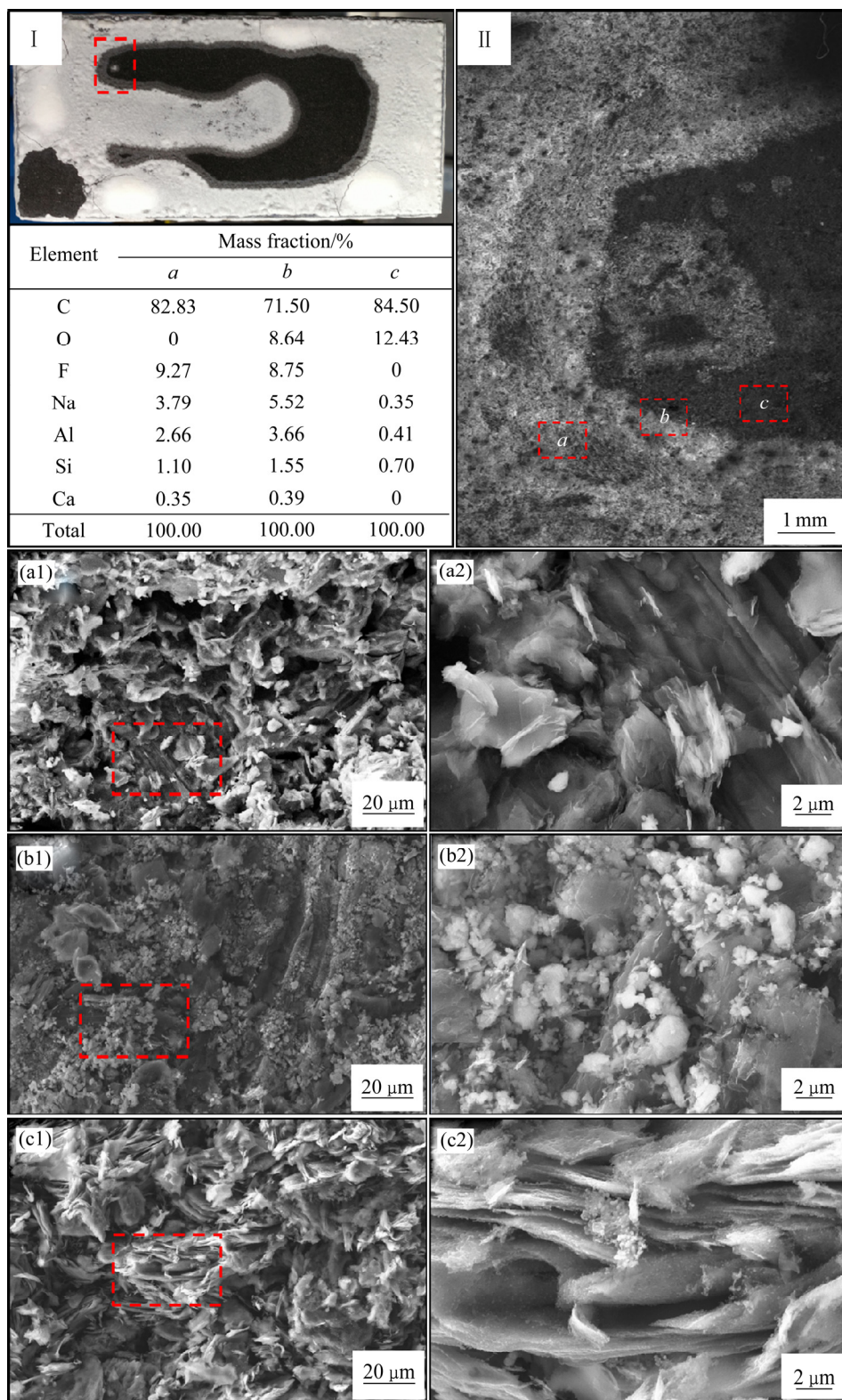


图 11 石墨阳极 A 底面 SEM 观察和 EDS 分析

Fig. 11 SEM characterization and EDS analysis of underside surface of anode A: (I) SEM image and EDS results; (II) Location of areas *a*, *b* and *c*; (a1), (a2) Area *a*; (b1), (b2) Area *b*; (c1), (c2) Area *c*

EDS 分析表明,各区域的元素含量有显著差异。区域 *c* 的氧元素含量最高, F、Na 和 Al 元素含量最低, 表明该区域基本没有电解质渗透; 相反, 区域 *a* 的氧元素含量最低, F、Na 和 Al 元素含量最高; 区域 *b* 的元素含量则介于二者之间。SEM 观察发现区域 *a* 和区域 *c* 的结构差异显著(见图 11(a1) 和(c1)): 区域 *a* 和区域 *b* 致密, 区域 *c* 由层状碳片组成, 具有明显的层状缝隙(见图 11(c2))。由此可以推断, 层状碳结构是电极表现出不同的电解质湿润性和气泡行为的本质原因。

层状碳结构中残留的大量氧元素表明氧离子优先在该区域发生电化学氧化反应, 并与碳反应生成不稳定的碳氧中间化合物, 该化合物随后在缺陷部位断裂生成二氧化碳分子。由于该区域二氧化碳分子浓度高, 更易达到气泡成核条件, 从而在该区域优先成核, 在宏观上表现出阳极气泡生成的区域化特征。

石墨阳极上出现的这种层状碳结构是石墨化程度不够造成的。对工业阳极而言, 由于焙烧温度较低, 工业阳极上存在大量的层状碳结构, 基于本文研究, 工业阳极上更容易形成大气泡, 大气泡的生成周期会小于石墨阳极。提高焙烧温度和阳极密度, 有助于减少层状碳结构在炭阳极表面的面积占比, 抑制大气泡的形成。当然这一推论还需要实验验证, 我们后续将开展与此相关的研究。

3 结论

1) 本文采用高温透明电解槽观察了 50 cm² 石墨阳极上的气体析出行为, 在电流密度为 0.3~1.7 A/cm² 的研究范围内, 最大气体覆盖率在 48%~65% 的范围内, 最大气泡的释放频率随电流密度升高而增大, 未出现高电流密度下下降的情况。

2) 基于 SEM/EDX 分析, 结合气泡出现频次区域分布图, 阳极上存在的层状碳结构是导致碳对电解质的润湿性差的结构原因, 也是阳极气泡优先成核位置。

REFERENCES

[1] HAUPIN W E. A scanning reference electrode for voltage contours in aluminum smelting cells[J]. The Journal of the

Minerals, Metals and Materials Society, 1971, 23(10): 46–49.

- [2] FORTIN S, GERHARDT M, GESING J A. Physical modeling of bubble behaviour and gas release from aluminum reduction cell anodes[C]// MCGEER J P. Light Metals 1984. Los Angeles, CA, USA: TMS, 1984: 721–741.
- [3] CABOUSSAT A, KISS L, RAPPAZ J, et al. Large gas bubbles under the anodes of aluminum electrolysis cells[C]// LINDSAY S J. Light Metals 2011. San Diego, CA, USA: TMS, 2011: 581–586.
- [4] WANG Yu-feng, ZHANG Li-feng, ZUO Xiang-jun. 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.
- [5] CHE D F, CHEN J, TAYLOR M. Gas bubble formation and rise velocity beneath a downward facing inclined surface submerged in a liquid[J]. Chemical Engineering Research and Design, 1991, 69(1): 25–29.
- [6] CASSAYRE L, PLASCENCIA G, MARIN S, et al. Gas evolution on graphite and oxygen evolving anodes during aluminium electrolysis[C]// GALLOWAY T J. Light Metals 2006. San Antonio, TX, USA: TMS, 2006: 379–383.
- [7] WANG Xiang-wen, TARCY G, WHELAN S, et al. Development and deployment of slotted anode technology at Alcoa[C]// SORLIE M. Light Metals 2007. Orlando, FL, USA: TMS, 2007: 299–304.
- [8] QIAN K, CHEN Z D, CHEN J J J. Bubble coverage and bubble resistance using cells with horizontal anode[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28(10): 1141–1145.
- [9] QIAN K, J. 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.
- [10] ZHAO Zhi-bin, WANG Zhao-wen, GAO Bing-liang, et al. Observation of anodic bubble behaviors using laboratory scale transparent aluminium electrolysis cells[C]// HYLAND M. Light Metals 2015. San Francisco, CA, USA: TMS, 2015: 801–806.
- [11] ZHAO Zhi-bin, WANG Zhao-wen, GAO Bing-liang, et al. Anodic bubble behavior and voltage drop in a laboratory transparent aluminum electrolytic cell[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47B(6): 1962–1975.
- [12] ZHAO Zhi-bin, GAO Bing-liang, FENG Yu-qing, et al. Effects of anode wettability and slots on anodic bubble

- behavior using transparent aluminium electrolytic cells[J]. The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2017, 69(2): 281–291.
- [13] ZHAN Shui-qing, HUANG Yu-jie, WANG Zhen-tao, et al. CFD simulations of gas-liquid multiscale flow characteristics in an aluminum electrolysis cell with population balance model: Effect of anode slot configuration[J]. The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society, 2019, 71(1): 23–33.
- [14] ZHANG Kai-yu, FENG Yu-qing, SCHWARZ P, et al. Computational fluid dynamics (CFD) modeling of bubble dynamics in the aluminum smelting process[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52(33): 11378–11390.
- [15] ZHAO Zhi-bin, FENG Yu-qing, SCHWARZ M P, et al. Numerical modeling of flow dynamics in the aluminum smelting process: comparison between air-water and CO₂-cryolite systems[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 48: 1200–1216.
- [16] EINARSRUD K E, JOHANSEN S T. Modelling of bubble behaviour in aluminium reduction cells[J]. Progress in Computational Fluid Dynamics, 2012, 12: 119–130.
- [17] EINARSRUD K E, JOHANSEN S T, EICK I. Anodic bubble behaviour in Hall-Héroult cells[C]// SUAREZ C. Light Metals 2012. Orlando, FL, USA: TMS, 2012: 875–880.
- [18] LIU Xiao-zhen, YANG You-jian, WANG Zhao-wen, et al. CFD modeling of alumina diffusion and distribution in aluminum smelting cells[J]. The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2019, 71(2): 764–771.
- [19] SUN Mei-jia, LI Bao-kuan, LI Lin-min, WANG Qiang, et al. Effect of slotted anode on gas bubble behaviors in aluminum reduction cell[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(12): 3161–3173.
- [20] WANG Qiang, SUN Mei-jia, LI Bao-kuan, et al. Numerical modeling of effect of slot on bubble motion in aluminum electrolytic process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1670–1678.
- [21] 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(10): 1155–1165.
- [22] 薛玉卿, 周乃君, 包生重. 铝电解槽内阳极气泡运动的冷态模拟[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(10): 1823–1828.
- XUE Yu-qing, ZHOU Nai-jun, BAO Sheng-zhong. Normal temperature analogue experiment of anode bubble's behavior in aluminum electrolysis cells[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(10): 1823–1828.
- [23] 詹水清, 王贞涛, 杨建红, 等. 铝电解阳极气泡动力学及分布特性的低温电解实验研究[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2605–2613.
- ZHAN Shui-qing, WANG Zhen-tao, YANG Jian-hong, et al. Experimental research on dynamics and distribution characteristics of anodic in aluminum electrolysis cells with low temperature electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2605–2613.
- [24] XUE Ji-lai, ØYE H A. Bubble behaviour cell voltage oscillation during aluminium electrolysis and the effects of sound and ultrasound[C]// EVANS J W. Light Metals 1995. La Vegas, NV, USA: TMS, 1995: 265–271.
- [25] XUE Ji-lai, ØYE H A. Spectrum analysis of the bubbling acoustic signals through carbon anode[C]// ECKERT C E. Light Metals 1999. San Diego, CA, USA: TMS, 1999: 247–253.
- [26] XUE J, HITA A, LABORDE J L, et al. Experimental and numerical studies on bubble removal under anodes by using ultrasound in water solutions and cryolitic melts[C]// KVANDE H. Light Metals 2005. San Francisco, CA, USA: TMS, 2005: 553–558.
- [27] GAO Bing-liang, LI Hai-tao, WANG Zhao-wen, et al. A new study on bubble behavior on carbon anode in aluminum electrolysis[C]// KVANDE H. Light Metals 2005. San Francisco, CA, USA: TMS, 2005: 571–575.
- [28] WANG Zhao-wen, GAO Bing-liang, LI Hai-tao, et al. Study on bubble behavior on anode in aluminum electrolysis-part I [C]// GALLOWAY T J. Light Metals 2006. San Antonio, TX, USA: TMS, 2006: 463–466.
- [29] 邱竹贤, 王兆文, 高炳亮. 铝电解添加氯化钠的研究[J]. 轻金属, 2002, 3: 32–34, 41.
- QIU Zhu-xian, WANG Zhao-wen, GAO Bing-liang. Study on adding sodium chloride to aluminum electrolysis[J]. Light metals, 2002, 3: 32–34, 41.
- [30] JONES S F, EVANS G M, GALVIN K P. Bubble nucleation from gas cavities-A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 80(1): 27–50.
- [31] THORNE R J, SOMMERSETH C, RATVIK A P, et al. Bubble evolution and anode surface properties in aluminium electrolysis[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162: 104–114.

Bubble behavior on 50 cm² graphite anode in transparent Hall-Heroult electrolytic cell

GUAN Yue-chao¹, WANG Zhuang¹, NIU Hong-kun¹, YANG You-jian¹, WANG Zhao-wen¹,
GAO Bing-liang¹, LIU Jing-jing², Mark P TAYLOR², John J J CHEN²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Department of Chemical and Materials Engineering, University of Auckland, Auckland 1142, New Zealand)

Abstract: In aluminum electrolysis, understanding the anodic bubble behavior has been critical for bath flow field simulation and anode effect investigation. In this paper, bubble behavior on graphite anodes with underside surface area of 50 cm² (10 cm×5 cm) was studied in a transparent Hall-Heroult electrolytic cell at 924 °C. The results indicate that the largest bubble coverage on the graphite anodes operated at 0.3–1.7 A/cm² is in the range of 48%–65%, which agrees with the data obtained on industrial aluminum reduction cell, and lower than that of the smaller anodes, 60%–100%, reported in literatures. Priority sites for bubble nucleation were found to be linked to a highly layered carbon structure on the anode surface combined with SEM/EDS analysis. The layered carbon structure illustrates good wettability to CO₂ bubbles, preventing adhered bubbles from gliding across the anode to result in the formation of large bubble.

Key words: aluminum electrolysis; transparent electrolytic cell; wettability of carbon anode to aluminum bath; bubble behavior; bubble nucleation

Foundation item: Projects(51434005, 51574070) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-08-29; **Accepted date:** 2021-01-07

Corresponding author: GAO Bing-liang; Tel: +86-13804019981; E-mail: blgao@mail.neu.edu.cn

(编辑 何学锋)