

文章编号: 1004-0609(2004)02-0298-04

# 铝电解金属阳极上的气泡析出行为<sup>①</sup>

徐君莉, 石忠宁, 高炳亮, 邱竹贤  
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘 要:** 利用双室透明石英电解槽研究了铝电解金属阳极上气泡的析出行为。实验发现, 在低电流密度下, 电解开始的一段时间内, 新生的氧用于氧化金属阳极表面以形成氧化物膜, 此时阳极室没有氧气析出, 而阴极室有铝雾扩散; 当形成足够厚的氧化膜后, 阳极的氧化速度减慢, 阳极表面才析出氧气。在高电流密度下, 由于单位时间内在阳极上产生的氧量高于用于氧化金属阳极表面所需的氧量, 电解一开始阳极上就有氧气析出。对低电流密度下气泡的生长过程观察发现, 气泡先在阳极表面长大, 再汇聚成一个或几个大气泡从阳极底部析出, 析出前的气泡平均直径随电流密度的增加而减小。

**关键词:** 金属阳极; 气泡; 电流密度; 透明电解槽

**中图分类号:** TF 821

**文献标识码:** A

## Bubble behavior on metal anode of aluminum electrolysis

XU Jur-li, SHI Zhong-ning, GAO Bing-liang, QIU Zhu-xian

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** The behaviour of bubble evolved from metal anode was researched during aluminum electrolysis in a two-compartment see-through quartz cell. Within some time of the beginning of electrolysis, it is discovered that there are no oxygen bubbles produced in the anodic room at lower current density, while aluminum fog disperses in the cathodic room. All renascent oxygen is consumed for oxidizing metal anode to form metal oxide film. When the oxide film is thick enough, the oxidation velocity of metal anode becomes lower, then oxygen bubbles release from the anodic surface. At higher current density, since the produced oxygen is more than that consumed, oxygen is released. Bubbles released at low current density grow, coalesce to a big one and then set free at the anodic surface. The diameter of released bubble decreases with the increasing of current density.

**Key words:** metal anode; bubble; current density; see-through electrolysis cell

低能耗、低单位产能投资和减少温室气体排放的要求促使了铝电解工业惰性电极材料研究的开展。采用惰性电极和低温铝电解技术, 再加上绝缘侧壁电解槽, 是铝电解工业的发展趋势和目标。使用惰性阳极, 阳极不参与电极反应, 其电极反应为



采用惰性阳极时在阳极上会放出氧气, 而且能提高电能效率。使用惰性阳极的理论分解电压虽然比采用炭素阳极的高, 但可以通过缩小极距来降低

过电压、改善阳极导电性得到补偿。自有铝工业以来的 100 多年间, 人们进行了大量的研究和尝试, 以寻找适合铝电解工业应用的惰性阳极材料<sup>[1-5]</sup>。东北大学在惰性阳极的研制上取得很大的进展, 研制出了一种金属阳极, 该阳极的腐蚀速度很小, 而且电解产品中金属铝的质量百分含量达到了 98%。

阳极材料的改变使得铝电解过程的一些物理化学过程及参数如槽电阻、电压等都发生了改变。阳极上的气体析出行为也当然随之变化。国外一些学

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064903); 国家“八六三”计划资助项目(2001AA335010)

收稿日期: 2003-06-03; 修订日期: 2003-10-13

作者简介: 徐君莉(1973-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 徐君莉; 电话: 024-83680245; E-mail: jlxxu@163.com

者对炭阳极上气泡的析出行为作了研究<sup>[6~11]</sup>, 而对惰性阳极上的气体析出行为则很少见报道。这主要是因为一是没有找到比较理想的惰性阳极材料, 二是电解过程产生的铝迅速在电解质中扩散开来<sup>[11]</sup>, 以及金属及其氧化物在电解质中的溶解而导致溶液不透明, 无法清晰观察阳极上的气泡析出行为。本实验利用双室透明石英电解槽对金属阳极电解过程中气泡行为进行了研究, 以进一步了解金属阳极在电解过程中的行为。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

由于阴极产生的铝雾在电解质中的溶解扩散使电解质熔盐不透明, 惰性阳极上的气泡难以观察。本实验采用双室透明石英电解槽进行电解, 解决了由于铝在电解质中扩散而改变熔液物性的问题, 清晰观察到了惰性阳极上的气泡行为。

双室透明石英电解槽的装置如图 1 所示。石英槽单室尺寸为  $20\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ , 壁厚为  $2\text{ mm}$ , 在  $800\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  的范围内, 盛装冰晶石-氧化铝熔体的石英槽在因腐蚀而变得不透明前可以使用  $1.5\text{ h}$ 。

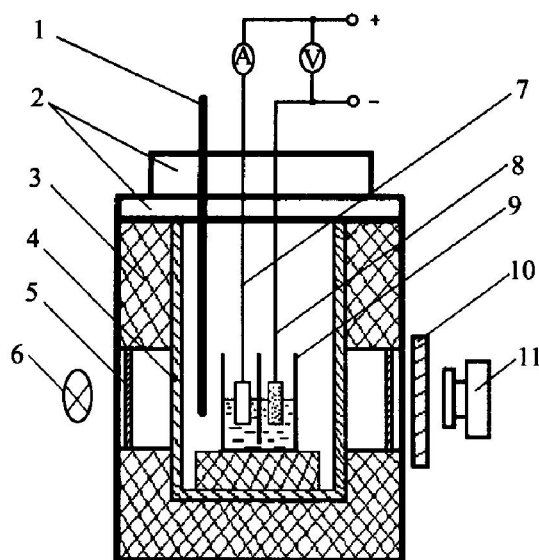


图 1 双室透明石英电解槽

Fig. 1 Two-compartment see-through quartz electrolysis cell

- 1—Temperature controller thermocouple;
- 2—Lid; 3—Attenuator;
- 4—Electric furnace; 5—Quartz windows;
- 6—Adjustable lamp; 7—Anode rod;
- 8—Cathode rod; 9—Quartz crucible;
- 10—Glass windows; 11—Camera

### 1.2 实验材料

电解质组成为  $w(\text{NaCl}) = 10\%$ ,  $w(\text{CaF}_2) = 3\%$ ,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 4\%$ ,  $\text{NaF}$  与  $\text{AlF}_3$  的摩尔比为  $2.0$ , 电解质总量为  $130\text{ g}$ , 在  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  下电解。

阳极材料构成为  $\text{X}-\text{Y}-\text{Z}$  ( $\text{X}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Z}$  均为金属), 其制作方法如文献[13]所述。阳极宽  $22.30\text{ mm}$ , 伸入电解质高度  $17.00\text{ mm}$ , 厚  $7\text{ mm}$ 。阴极为高纯石墨。

在电解质熔化过程中, 同时将电极伸入到透明槽内预加热, 以免冷电极伸入坩埚中和电解质发生热交换而导致电解质的部分冷凝。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属阳极上的气泡生长过程

本电解实验的电流密度在  $0\sim 0.36\text{ A/cm}^2$  之间变化, 利用摄像机观察金属阳极上气泡的生成。

当电流密度从  $0$  逐渐增加到  $0.36\text{ A/cm}^2$  时(每分钟升  $0.045\text{ A/cm}^2$ ), 一直没有发现阳极上有气泡生长, 而电解一开始阴极上铝雾生成就很明显, 如图 2 所示。图中左室为阴极, 右室为阳极。



图 2 低电流密度下金属阳极电解情形

Fig. 2 Situation of metal anode electrolysis at low current density (Left: cathode cell; Right: anode cell)

当电流密度升到  $0.36\text{ A/cm}^2$  之后, 阳极上突然出现气流的涌出, 电解质液面上出现了很厚的泡沫层, 电解反应非常激烈, 气泡以气流的形式沿着阳极表面向上排出, 观察不到单个气泡生长与析出过程。因此, 降低电流密度(每分钟降  $0.045\text{ A/cm}^2$ )以观察阳极上气泡的生长。当电流密度降至  $0.18\text{ A/cm}^2$  时, 气流的涌出还是很激烈; 电流密度继续下降到  $0.09\text{ A/cm}^2$  时, 阳极上气泡的析出变

缓慢, 能看到阳极底部气泡的生长过程; 电流密度再降至  $0.04 \text{ A/cm}^2$  时, 气泡的生长停止。此时, 再往回升电流密度到  $0.09 \text{ A/cm}^2$ , 气泡的生长又变得明显。

与在炭电极上观察到的气泡行为一样, 在低电流密度下, 金属阳极电解过程中, 气泡的析出是一个动态过程, 它先在阳极表面形核, 以球形方式长大, 水平移动, 并相互“挤碰”, 汇聚成一个或几个大气泡“摇摆挣扎”从阳极边缘离开。

图 3 所示是在电流密度为  $0.09 \text{ A/cm}^2$  时, 气泡在阳极上的生长过程。

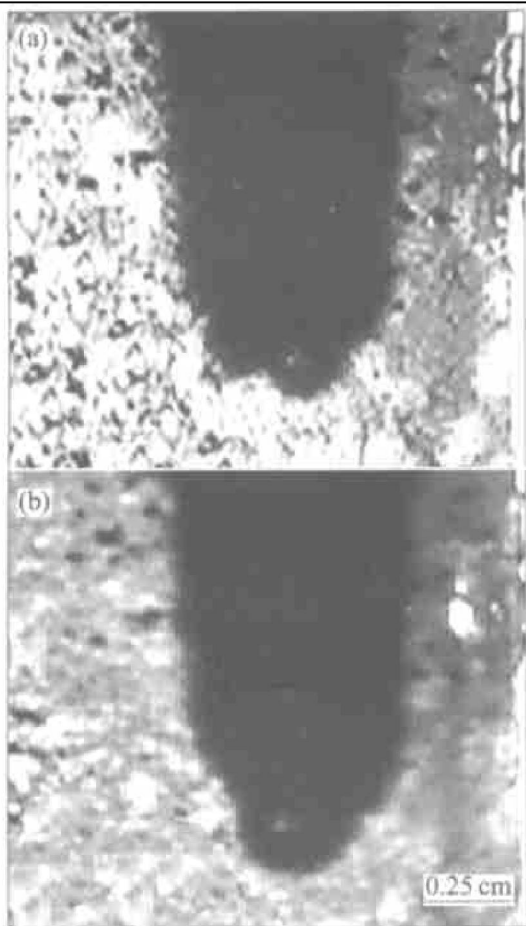


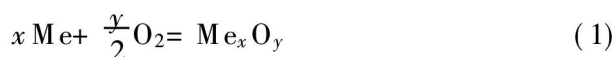
图 3 金属阳极底部气泡的生长

Fig. 3 Bubble growth at bottom of metal anode

- (a) —Small bubbles contact each other;  
(b) —Small bubbles coalesce to a big bubble

在电流密度增加到  $0.36 \text{ A/cm}^2$  前没有气泡产生, 其原因是电解刚开始时, 小电流密度下电解产生的氧量少, 阳极产生的氧全部用于氧化金属阳极表面, 而没有剩余的氧可以排出。此时发生的电极反应为

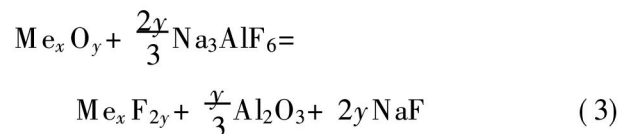
阳极反应:



阴极反应:



氧化膜的生成阻止了活性氧向阳极内部和金属原子向阳极表面的进一步传输, 使惰性阳极与电解质之间存在一层保护隔板, 起到保护惰性阳极的作用。但绝大多数氧化物都溶于冰晶石中, 溶解反应可能为<sup>[14]</sup>:



生成氧化膜后, 在低于  $0.04 \text{ A/cm}^2$  的电流密度下, 阳极表面气泡生长停止, 而电解液的颜色却发生了改变, 由原来的透明逐渐变得不透明。主要原因是电解时间较短, 尚未形成足够厚的氧化膜, 且电解质中溶有的阳极氧化膜成分浓度未饱和, 发生了阳极的电化学溶解。由此可知, 要保证电解的正常进行, 降低阳极的腐蚀速度, 需要保证足够大的电流密度。

从式(3)也可看出, 可以通过加大电解质中  $\text{Al}_2 \text{ O}_3$  的浓度来抑制  $\text{Me}_x \text{ O}_y$  溶解, 减少基体合金的腐蚀。但合金表面的  $\text{Me}_x \text{ O}_y$  膜动态平衡、膜的溶解与生成及扩散间较难控制, 有待于进一步深入研究。

## 2.2 气泡析出尺寸与电流密度的关系

金属阳极电解时, 气泡析出前平均尺寸与电流密度的关系如图 4 所示。

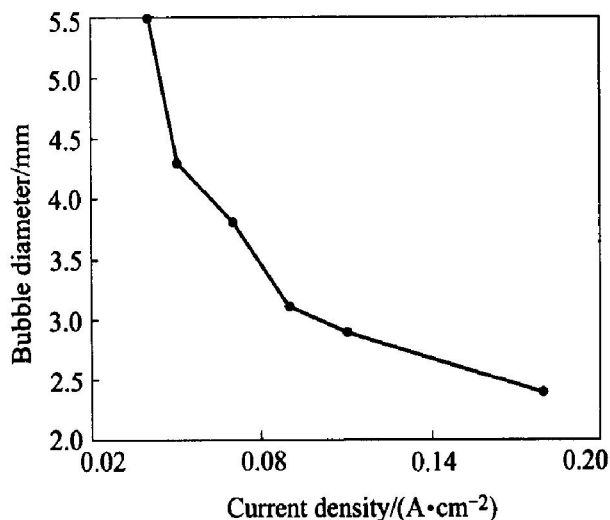


图 4 不同电流密度下的气泡析出直径

Fig. 4 Average bubble diameter before release at different current density

可以看出, 气泡脱离阳极前的直径随电流密度的增加而减小。在电流密度为  $0.04 \text{ A/cm}^2$  时, 析

出的气泡直径为 5.5 mm; 而在 0.18 A/cm<sup>2</sup> 时则降到 2.5 mm。这是因为在大电流密度下, 氧气析出量多, 气泡的汇聚没有象在低电流密度下多, 气泡的析出速率快。

然而, 根据电解槽的结构可知, 阳极底部的电流密度比侧部的大, 但只有底部能够形成大气泡, 这是因为侧部气泡与底部气泡所受的力的作用不同。侧部气泡没有受到阳极给它的压力, 而只有表面张力, 它受新生阳极气体的排斥作用, 迅速离开阳极表面; 而底部气泡则由于受到阳极底部压力的作用, 气泡只能靠表面张力和阳极气体排斥的作用在阳极底部“摇摆挣扎”朝阳极边缘移动, 在移动过程中, 不断遇到小气泡而汇聚成大气泡。当气泡大到一定程度, 其边缘露出阳极之外, 在浮力和阳极气体排斥的共同作用下, 最后离开阳极底部。

### 3 结论

1) 金属阳极电解时, 首先是阳极表面氧化膜的形成过程。

2) 阳极气泡的析出是一个动态过程, 它先在阳极表面形核, 以球形方式长大, 小气泡在长大过程中汇聚成大气泡。

3) 惰性阳极上气泡析出前的直径随电流密度的增加而减小。

### REFERENCES

- [1] Sadoway D R. Inert anodes for the Hall-Héroult cell: the ultimate materials challenge[J]. JOM, 2001, 53(5): 34 - 35.
- [2] Sekhar J A, Liu J. Non-consumable anode materials [A]. Welch B. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 1998. 597 - 603.
- [3] Pawlek R P. Inert anodes for the primary aluminium industry[A]. Hale W. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 1996. 243 - 248.
- [4] Beck T R. A non-consumable metal anode for production of aluminum with low temperature fluoride melts[A]. Evans J. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 1995. 355 - 360.
- [5] 于亚鑫, 杨宝刚, 于先进, 等. 铁锌和铁镍尖晶石材料的高温导电性[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(S2): 336 - 337.
- YU Ya-xin, YANG Bao-gang, YU Xian-jin, et al. Conductivity of Fe-Zn and Fe-Ni spinel at high temperature [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8 (S2): 336 - 337.
- [6] Grjotheim K, Kvande H, QIU Zhur-xian, et al. Interfacial phenomena in molten salt electrolysis[J]. Aluminium, 1989, 65(2): 157 - 162.
- [7] Laszlo J K, Sandor P. Effect of the bubble growth mechanism on the spectrum of voltage fluctuations in the reduction cell[A]. Schneider W. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 2002. 365 - 370.
- [8] Xue J, Oye H. Bubble behaviour — cell voltage oscillation during aluminium electrolysis and the effects of sound and ultrasound[A]. Evans J. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 1995. 265 - 270.
- [9] Hyde T H, Welch B J. The gas under anodes in aluminium smelting cells(part I): Measuring and modelling bubble resistance under horizontally oriented electrodes [A]. Huglen R. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 1997. 333 - 340.
- [10] Aaberg R J, Ranum V, Williamson K, et al. The gas under anodes in aluminum smelting cells(part II): gas volume and bubble layer characteristics[A]. Huglen R. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 1997. 341 - 346.
- [11] Sadoway D R. A materials systems approach to selection and testing of non-consumable anode for the hall cell [A]. Boxall L G. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 1990. 403 - 407.
- [12] Cassayre L, Utigard T A, Sylvie Bouvet. Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes [J]. JOM, 2002, 54(5): 41 - 45.
- [13] 石忠宁, 徐君莉, 高炳亮, 等. Cu-Ni-Al 惰性阳极铝电解应用测试[J]. 东北大学学报, 2002, 24(4): 361 - 364.
- SHI Zhong-ning, XU Jun-li, GAO Bing-liang, et al. Application and testing of Cu-Ni-Al super-alloy as inert metal anode for aluminum electrolysis[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2002, 24 (4): 361 - 364.
- [14] 邱竹贤. 铝电解原理与应用[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998. 428 - 429.
- QIU Zhur-xian. Theory and Application of Aluminium Electrolysis[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1998. 428 - 429.

(编辑 袁赛前)