

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1118- 04

# 钽电解阳极产物的研究<sup>①</sup>

刘奎仁, 陈建设, 魏绪钧  
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**[摘要]** 用 Orsat 气体分析器和色谱-质谱联用仪研究了正常电解和发生阳极效应时钽电解的阳极气体成分, 探讨了温度、阳极电流密度等对阳极气体组成的影响, 计算了钽电解的总反应方程式。结果表明, 正常电解时钽电解的阳极气体主要成分为 CO, 另有少量 CO<sub>2</sub>, 气体组成与铝电解有所不同。电解温度升高, CO 的相对含量增多, 电流密度增加, CO 的相对含量减少。发生阳极效应时, 利用色谱-质谱联用仪首次检测出阳极气体中所含氟碳化合物为 CF<sub>4</sub>。

**[关键词]** 钽电解; 阳极气体; 阳极效应

**[中图分类号]** TF 845. 6

**[文献标识码]** A

分析钽电解的阳极气体可以确定气体中各类物质的组成, 得出正常电解的总反应方程式, 探讨阳极反应历程, 并验证理论计算及其它方法得到的结论。阳极气体的组成受很多因素(温度、电流密度、金属氧化物浓度、电解质组成等)的影响, 由于电解槽为敞开体系, 空气中的 O<sub>2</sub> 也参与反应, 因此, 无法确定阳极气体中单纯由电解过程产生气体的比例。此外, 当金属氧化物浓度过低时, 容易发生阳极效应, 并生成氟碳化合物及碳氧氟化合物<sup>[1, 2]</sup>。上述因素导致阳极气体成分复杂, 影响了对阳极气体的研究。对于氟化物体系熔盐电解过程的阳极气体, 铝电解研究得较充分<sup>[3~5]</sup>, 钽电解在这方面的研究则较少, 尤其当发生阳极效应时, 阳极气体中所含氟碳化合物究竟为何物, 尚无定论。作者在研究了钽电解临界电流密度和熔盐性质的基础上<sup>[6~9]</sup>, 设计了一套密闭的钽电解装置, 分析了正常电解和发生阳极效应时的阳极气体组成, 探讨各种因素对阳极气体组成的影响, 并计算钽电解的总反应方程式。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

实验所用试剂 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiF, NdF<sub>3</sub>, CuCl, NaOH, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>(焦性没食子酸)等均为分析纯, 使用前, 试剂经干燥处理后放入干燥器内备用。

### 1.2 实验方法

利用 Orsat 气体分析器并结合色谱-质谱计算机联用仪测定阳极气体组成。所用电解池为高纯石墨坩埚, 其内径为 35 mm, 深 70 mm, 用带螺纹的上盖密封, 坩埚兼作阳极, 钼棒作阴极。实验装置如图 1 所示, 高温炉采用 SiC 加热, 炉内通氩气保护。用 DWT702 温控仪控温, 控温精度为 ±1 °C。Orsat 气体分析器是根据化学吸收原理, 用特定的溶液吸收某种气态组分, 通过被吸收的气体数值来确定所含气体的体积。实验时, 先用 Orsat 气体分析器测定气体中的 CO 和 CO<sub>2</sub>, 然后将混合气体中的 CO 和 CO<sub>2</sub> 吸收完全, 以便富集混合气体中的氟碳化合物, 再用 JMS-D300, JMA-2000 数据系统, 色谱-质谱计算机联用仪检定氟碳化合物。电解时熔盐组成为(质量分数) 80% NdF<sub>3</sub>-20% LiF, 另加入过量的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 电解温度控制在 1 050 °C。

## 2 实验结果

### 2.1 正常电解时的阳极气体组成

#### 2.1.1 温度对阳极气体组成的影响

用 Orsat 气体分析器和色谱-质谱计算机联用仪分析正常电解时的阳极气体组成, 阳极气体中只有 CO 和 CO<sub>2</sub>, 未见氟碳化合物, 测定结果见表 1, 温度对阳极气体组成的影响见图 2。

从表 1 和图 2 可以看出, 当电解温度升高时, 阳极气体中 CO 的相对含量增多, 电流密度为 1.0

① [收稿日期] 2001- 01- 16; [修订日期] 2001- 05- 21

[作者简介] 刘奎仁(1967- ), 男, 副教授, 博士。

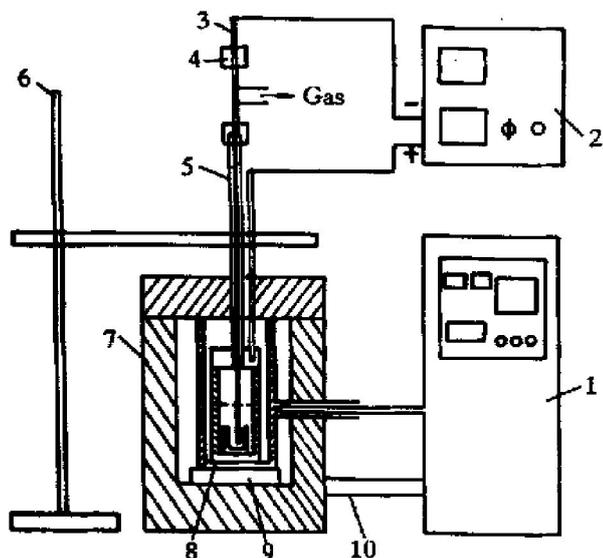


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental apparatus

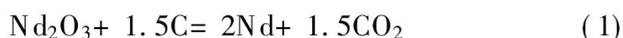
- 1—Temperature controller; 2—Power; 3—Cathode;
- 4—Seal; 5—Alumina; 6—Ascending and descending device; 7—Electric furnace; 8—Crucible;
- 9—BN crucible; 10—Thermal couple

表 1 阳极气体中 CO/CO<sub>2</sub> 体积比和 CO 的相对含量

Table 1 Volume ratio of CO to CO<sub>2</sub> and relative content of CO in anodic gases

Current density / (A·cm <sup>-2</sup> )	CO/CO <sub>2</sub>			CO content / %		
	1 000 °C	1 050 °C	1 100 °C	1 000 °C	1 050 °C	1 100 °C
0.6	5.4	9.3	20.4	84.0	90.3	95.5
0.8	3.7	4.9	11.5	76.1	82.9	91.8
1.0	1.8	3.1	7.5	62.2	74.4	87.8

A·cm<sup>-2</sup>, 温度由 1 000 °C 升高到 1 100 °C 时, 阳极气体中 CO 的相对含量由 62.2% 增加到 87.8%, 阳极气体中 CO 居多, 而铝电解的阳极气体中 CO<sub>2</sub> 居多, 此结果与铝电解有所不同<sup>[3]</sup>。产生上述结果的原因为实际电解中发生以下反应:



由计算可知<sup>[7]</sup>, 相同温度下反应(2)比(1)的理论分解电压更低, 即产物为 CO 的反应更易发生, 因此, CO 的相对含量较多。温度改变时, 二反应的  $\Delta G_T^\ominus$  随温度升高而变大, 而分解电压则变小, 反应均易进行, 但反应(2)较(1)的反应趋势更显著, 所以, 温度愈高, 阳极气体中 CO 的相对含量愈多。钕电解温度(1 050 °C)较铝电解温度(950~ 970 °C)约高 100 °C, 由热力学计算可知, 温度愈高, 愈有利于布达反应向生成 CO 的方向进行, 由于一次反

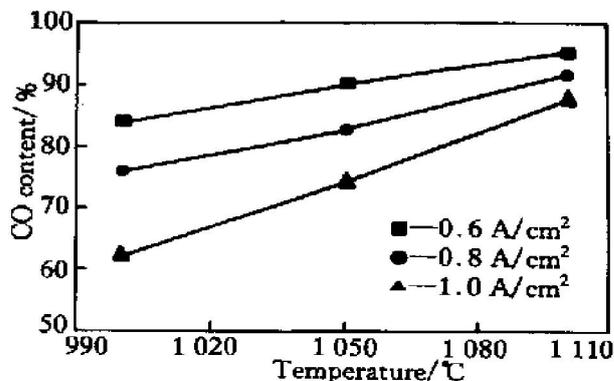


图 2 温度与 CO 相对含量的关系

Fig. 2 Relationship between temperature and CO content

应和二次反应的结果, 导致钕电解阳极气体中 CO 含量多, CO<sub>2</sub> 含量少。

### 2.1.2 阳极电流密度对阳极气体组成的影响

图 3 所示为阳极电流密度对阳极气体组成的影响。由图 3 可以看出, 当电流密度增大时, 阳极气体中 CO 的相对含量减少, 1 050 °C 下, 阳极电流密度由 0.6 A·cm<sup>-2</sup> 增加到 1.0 A·cm<sup>-2</sup> 时, CO 的相对含量从 90.3% 减少到 74.4%。实际电解时, 电流密度增大, 槽电压将增大, 分解电压相对较大的反应(1)也可进行, 因此, CO<sub>2</sub> 在阳极气体中的相对含量增加。将表中相关数据代入反应(1)及(2), 叠加可得正常电解条件下(电解温度为 1 050 °C、阳极电流密度为 1.0 A·cm<sup>-2</sup>)的总反应方程式:

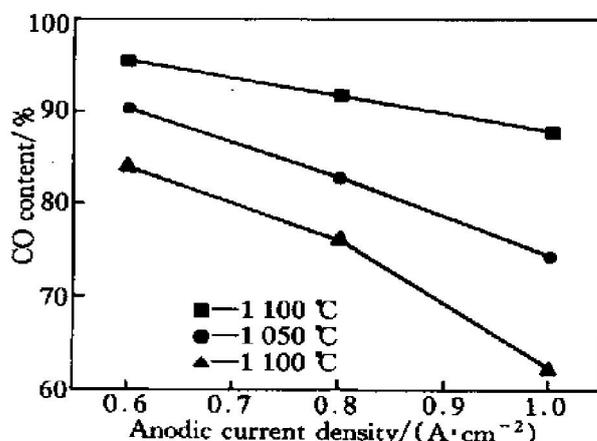
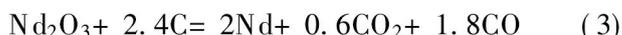


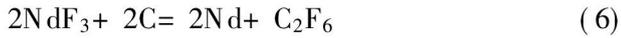
图 3 阳极电流密度与 CO 相对含量的关系

Fig. 3 Relationship between current density and CO content

### 2.2 阳极效应时的气体组成

铝电解发生阳极效应时, 已检测出阳极气体中含有 CO, CO<sub>2</sub> 和少量的 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 等气体<sup>[2, 3]</sup>。同

样, 钕电解发生阳极效应时, 根据热力学计算, 阳极气体中除 CO, CO<sub>2</sub> 外, 也应有少量氟碳化合物。阳极效应时可能发生的反应有



以上各式在 1 050 °C 下的理论分解电压分别为: 2. 798, 3. 309, 2. 976, 3. 487 V<sup>[7]</sup>。当电流密度增大或 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度降低时, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分解电压增高。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度过低时, 容易发生阳极效应, 此时, 较 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 理论分解电压略高的反应, 如反应(4) 将可能进行, 阳极气体中除了 CO 和 CO<sub>2</sub> 外, 还应存在氟碳化合物。但以往仅仅是推测, 没有足够的证据证明。为此, 测定了阳极效应时的阳极气体组成。实验条件为: 电解温度 1 050 °C, 电流密度为 1. 20 A/cm<sup>2</sup>, 电解 10 min。收集到的气体经 Orsat 气体分析器吸收 CO 和 CO<sub>2</sub> 后, 将剩余的气体用色谱-质谱计算机联用仪进行测定, 检测结果见图 4。

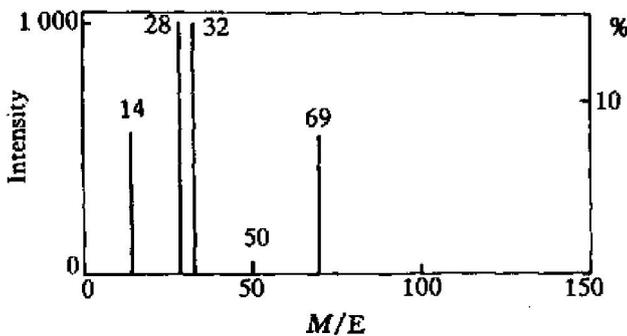


图 4 色谱-质谱联用分析结果

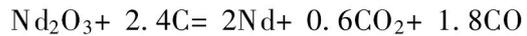
Fig. 4 Chromatography-mass spectrum

质谱分析<sup>[10]</sup>通过对质谱图的剖析来测定物质的分子量、分子式及结构。分析上述质谱图可以看出, 在质量为 50 和 69 处有明显的碎片峰, 此为 CF<sub>4</sub> 的特征峰。若阳极气体中存在 CF<sub>3</sub>, 则应在 51 处有更明显的特征峰, 若气体中存在 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, 则应在 119 处有特征峰, 但质谱图中并没出现 CF<sub>3</sub> 及 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 峰, 因此, 确认阳极效应时气体中含有的碳氟化合物为 CF<sub>4</sub>, 未见其它碳氟化合物(质谱图中 14, 28, 32 处出现的峰为色谱-质谱测定时的空气夹杂物, 与本实验无关)。

### 3 结论

1) 正常电解时, 钕电解的阳极气体主要成分

为 CO, 另有少量 CO<sub>2</sub>。温度升高, CO 的相对含量增多; 电流密度增加, CO 的相对含量减少。电解温度为 1 050 °C、阳极电流密度为 1. 0 A/cm<sup>2</sup> 时, 阳极气体中 CO 的相对含量约为 75%。此时钕电解的总反应方程式为



2) 发生阳极效应时, 利用 Orsat 气体分析器和色谱-质谱联用仪检测出阳极气体中含有的氟碳化合物为 CF<sub>4</sub>。

### [ REFERENCES ]

[ 1 ] Grjothim K. Principle of Aluminium Electrolysis(铝电解原理) [ M ]. QIU Zhur xian(邱竹贤) transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982. 64- 66.

[ 2 ] Tabereaux A, Richards N, Satchel C. Composition of reduction cell anode gas during normal conditions and anode effects [ J ]. Light Metals, 1995: 325- 333.

[ 3 ] QIU Zhur xian(邱竹贤). Principle of Aluminium Electrolysis and Its Application(铝电解原理与应用) [ M ]. Xuzhou: Chinese Mineral University Press, 1998. 219- 220.

[ 4 ] Orgard A, Halvorsen T, Thonstad J. Parameter study of the formation of C-F gases during anode effect aluminium reduction gas [ J ]. Light Metals, 1995: 279- 287.

[ 5 ] Kazadi J B, Cutshall E. Influence of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> on results of bench scale carbon consumption experiments [ J ]. Light Metals, 1987: 477- 481.

[ 6 ] LIU Kuì ren(刘奎仁), CHEN Jiar she(陈建设), WEI Xu jun(魏绪钧). 钕电解阳极临界电流密度的研究 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2001, 11(Suppl. 1): 99- 101.

[ 7 ] LIU Kuì ren(刘奎仁), CHEN Jiar she(陈建设), WEI Xu jun(魏绪钧). 钕电解相关物质理论分解电压的计算 [ J ]. Rare Earth(稀土), 2001, 22(2): 30- 33.

[ 8 ] LIU Kuì ren(刘奎仁), CHEN Jiar she(陈建设), WEI Xu jun(魏绪钧). NdF<sub>3</sub>-LiF-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系表面张力的研究 [ J ]. Rare Earth(稀土), 2000, 21(6): 37- 39.

[ 9 ] LIU Kuì ren(刘奎仁), CHEN Jiar she(陈建设), WEI Xu jun(魏绪钧). NdF<sub>3</sub>-LiF-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系熔盐密度的研究 [ J ]. Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金), 2000(4): 7- 10.

[ 10 ] FANG Yu zhi(方禹之). Instrument Analysis(仪器分析) [ M ]. Shanghai: East China Normal University Press, 1990, 4: 304- 308.

## Analysis of anodic gases in neodymium electrolysis

LIU Kuiren, CHEN Jianshe, WEI Xurjun

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

**[Abstract]** The anodic gases composition in neodymium electrolysis in the cases of both normal electrolyzing process and anodic effect happening state was analyzed by means of Orsat analyser and chromatographymass spectrography technique, and the effects of temperature and anodic current density on it were discussed, the final reaction equation was figured out. The results show that the anodic gases consist of large amount of carbon monoxide and some amount of carbon dioxide in normal neodymium electrolysis process, unlike that in aluminum electrolysis. The portion of CO in the gases increases with temperature, but decreases with anodic current density. While an anode effect occurs, using chromatographymass spectrography technique, the fluoride and carbon containing complex compound in the anodic gases was measured to be  $CF_4$ .

**[Key words]** neodymium electrolysis; anodic gas; anode effect

(编辑 袁赛前)