

## 试验研究

引文格式:盛琦凯,赵增武,张亚竹,等.稀土电解过程阳极壁面气泡聚并研究[J].中国有色冶金,2024,53(3):123-131.

SHENG Qikai,ZHAO Zengwu,ZHANG Yazhu,et al. Study on the coalescence of gas bubbles on the anode surface in rare earth electrolysis process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(3):123-131.

# 稀土电解过程阳极壁面气泡聚并研究

盛琦凯<sup>1,3,4</sup>, 赵增武<sup>2,3,4</sup>, 张亚竹<sup>1,3,4</sup>, 李友森<sup>1,3,4</sup>, 陈震宇<sup>1</sup>

(1. 内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051;

3. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010;

4. 白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

**[摘要]** 稀土电解过程中阳极侧壁产生的气泡会改变阴阳极极间电场分布,引起极间电阻增大、电压升高、电解效率降低,从而影响电解槽的稳定运行。所以,系统分析阳极侧壁气泡的成核、长大、聚并及脱离等生长行为和规律对稀土金属的提取具有十分重要的意义。本文根据相似原理,进行水电解低温实验,按照与稀土电解槽1:2的几何比例设计,通过铂丝嵌入环氧树脂的方法制备微电极。实验结果表明,垂直微电极侧壁面气泡成核、生长和脱离过程符合经典的气泡生长规律公式 $D(t) = \beta t^{1/3}$ ;为观察气泡之间的聚并、脱离行为,在微电极表面设计三个间距为500  $\mu\text{m}$ 的成核点位,通过高速摄像机拍摄发现,微电极表面下方和中间的两个气泡率先发生聚并变为一个气泡,聚并时间为0.05 s,随后吸引上方的气泡与之发生聚并,最终三个气泡合并为一个大气泡脱离微电极,气泡的脱离时间为5.06 s,脱离直径约为1352.03  $\mu\text{m}$ 。结合数值模拟的方法,进一步解释气泡之间的聚并过程,结果表明,电极表面的缺陷大小会影响气泡的脱离时间,气泡下侧与电极表面的三相接触位置会产生一个向上的涡旋,加速气泡的脱离,正确利用气泡的聚并行为可以减小稀土电解槽的槽电压,从而提高电解效率。

**[关键词]** 稀土电解; 阳极壁面; 微电极; 气泡聚并; 气泡演化; 电解过程

**[中图分类号]** TF845; TF803.2<sup>+</sup>7 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)02-0123-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.015

白云鄂博矿是全球最大的稀土、铁、铌综合性矿床,稀土储量位居世界第一<sup>[1-2]</sup>。稀土金属的提取目前通常采用熔盐电解法<sup>[3]</sup>。Muthman<sup>[4]</sup>设计了第一个氯化物熔盐体系电解槽,制备了镧、铈和镨等稀

土,成为提取稀土金属最早的方法。由于氯化物熔盐体系提取稀土金属存在电解工艺电流效率低、金属提取率低等原因,氟化物-氧化物熔盐体系提取稀土金属成为主流方法,即以稀土氧化物为主要原料,氟化物作熔盐电解质,在高温状态下,稀土氧化物(REO)溶解在熔盐电解质中,分解成带正电的稀土金属离子( $\text{RE}^{3+}$ )和带负电的氧离子( $\text{O}^{2-}$ )。

稀土电解过程中,石墨阳极表面发生复杂的电化学反应生成CO和 $\text{CO}_2$ <sup>[5]</sup>。由于阳极面积较大,气泡在阳极随机位置生成,主要发生在缝隙或空隙处<sup>[6]</sup>。随着气泡的不断生长,会发生一些聚并、破

**[收稿日期]** 2023-12-16

**[第一作者]** 盛琦凯(1996—),男,山东烟台人,硕士生,主要研究方向为电解过程气泡生长行为。

**[通信作者]** 张亚竹(1983—),女,辽宁海城人,博士,主要研究方向为流动可视化。

**[基金项目]** 国家重点研发计划(2020YFC1909102);内蒙古自然科学基金项目(2022MS05024)。

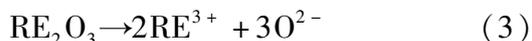
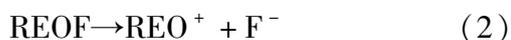
碎以及分离等现象。稀土电解槽中气泡的产生会对电解产生影响,一方面,气泡在电解质的气液两相运动中产生搅动,提高熔体的温度同时使电解质浓度分布更加均匀;另一方面,气泡改变阴阳极极间电场分布,引起极间电阻增大、电压升高,导致电解效率降低<sup>[7]</sup>。

由于受工业稀土电解槽内高温及强腐蚀等不利环境的限制,物理模型实验方法成为研究气泡动力学的主要手段<sup>[8]</sup>。目前的实验研究更多基于铝电解过程<sup>[9-12]</sup>,关于稀土电解过程的实验研究相对较少<sup>[13-14]</sup>。更全面地对稀土电解过程阳极侧壁气泡的成核、长大、聚并及脱离等生长行为和规律进行系统分析是目前研究的重点,因此,本研究基于相似原理设计和搭建低温电解实验装置,同时结合 VOF 模型进行数值计算<sup>[15-17]</sup>,深入研究阳极侧壁的气泡分布规律和生长行为,加深对实际稀土电解槽阳极侧壁气泡动力学行为及分布特性规律的认识,加速气泡从电极表面的脱离将会提高稀土电解槽的电解效率,为稀土电解槽的设计及研发提供理论依据和基础。

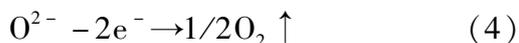
## 1 实验原理和实验步骤

### 1.1 实验原理

稀土电解槽为 1 050 ℃ 左右的高温强腐蚀熔融盐体系,槽内阳极为石墨,阴极为 Mo 棒或 W 棒,电解质为氟化物<sup>[4,18-19]</sup>。稀土电解主要在阳极侧壁发生氧化反应,在阴极发生还原反应,电解槽内总的电解反应过程见式(1)~(3)<sup>[20]</sup>。



当熔盐温度低于 875 ℃ 或者阳极表面电流密度较高时,阳极产生的气体主要为  $\text{CO}_2$ ;当熔盐温度高于 900 ℃ 时,阳极产生的气体主要为 CO。稀土生产过程中,电解槽内的情况很复杂,阳极气体产物主要是 CO 和  $\text{CO}_2$  的混合物<sup>[20]</sup>。阳极发生的氧化反应见式(4)~(7)。



阳极表面产生的气体受高温环境的影响,在电

解槽中会与石墨发生二次电化学反应,见式(8)~(10)。



由上述电化学反应过程可知,稀土电解过程中石墨阳极和稀土氧化物被不断消耗产生 CO 和  $\text{CO}_2$ 。稀土电解槽的超高工作温度(1 050 ℃)、电解质的高密度以及电解槽的不透明性使研究阳极表面气泡的形成和运动面临着巨大困难。因此采用低温电解水实验结合相似原理的方法来研究稀土电解过程气泡的生长和运动。

根据相似原理,确保实验的成功必须保证实验模型和实际稀土电解槽模型的几何相似和动力学相似。以 3 kA 上插式稀土电解槽为研究对象<sup>[21]</sup>,设置实验模型与稀土电解槽模型的几何相似比为 1:2。为方便研究单个气泡的生长运动行为,实验模型用矩形代替实际筒状电解槽,实验模型与稀土电解槽的尺寸参数如表 1 所示。

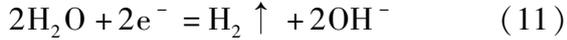
表 1 稀土电解槽和实验模型尺寸参数

Table 1 Geometric configurations of industry cell and experiment models mm

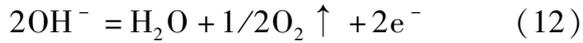
	尺寸
工业电解槽	尺寸
阳极内壁直径	200
阳极外壁直径	300
电解槽深度	240
实验模型	尺寸
长度	100
宽度	100
高度	120

动力相似要求实验模型内液体的物理性质与稀土电解槽内电解质的物理性质相同或相近。通过调研发现,水电解过程中电解质清晰透明,是研究单个气泡生长行为的简便方法,通过研究水电解过程中阴极表面产生的氢气可以得到合理的气泡生长图像数据。水电解过程电解质一般采用碱性或者酸性溶液,在微电极表面的气泡生长实验中,采用酸性溶液更容易获得电极表面较为稳定的单气泡成核过程<sup>[22]</sup>。因此实验中采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为电解质,水在微电极表面发生氧化还原反应,在阴极和阳极分别发生如下反应,见式(11)~(12)。

阴极反应



阳极反应



在电解过程中,从石墨阳极侧壁产生的气泡会受到重力、浮力、表面张力、黏力等共同作用。Grace<sup>[23-24]</sup>等人研究认为 Froude 数 ( $Fr$ ) 对气泡引起的宏观流动过程非常重要,同时气泡的形状变化及分布主要与 Morton 数 ( $Mo$ ) 和 Eotvos 数 ( $Eo$ ) 有关。这三个无量纲数是决定气泡尺寸和形状等特性的关键参数<sup>[25]</sup>,见式(13)~(15)。

$$Fr = \frac{u^2 \rho_g}{gL(\rho_l - \rho_g)} \quad (13)$$

$$Mo = \frac{g\mu^4(\rho_l - \rho_g)}{\rho_l^2 \sigma^3} \quad (14)$$

$$Eo = \frac{g(\rho_l - \rho_g)D_b^2}{\sigma} \quad (15)$$

式中: $u$ 为气流速度,m/s; $L$ 为孔口直径,mm; $D_b$ 为气泡当量直径,mm; $\sigma$ 为表面张力系数,N/m; $\mu$ 为液体的黏度,Pa·s; $\rho_l$ 为液相密度,kg/m<sup>3</sup>; $\rho_g$ 为气相密度,kg/m<sup>3</sup>; $g$ 为重力加速度,m/s<sup>2</sup>。

根据表2中CO、高温熔盐、H<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液的相关数据,计算比较CO-稀土高温熔盐体系和H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系的Froude数、Morton数和Eotvos数,验证两种体系对气泡行为的影响是否相似,保证在CO-稀土高温熔盐体系和H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系中气泡运动的相似性,计算结果如表3所示。通过计算发现,CO-稀土高温熔盐体系和H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系 $Mo$ 近似, $Fr$ 比值相近,气液两相的密度差值与各自体系的表面张力系数的比值也非常接近,对于当量尺寸相等的气泡,其 $Eo$ 同样近似。

表2 稀土电解过程与水模型实验基本物理参数对比

Table 2 Physical parameters of industry cell and experiment models

参数	实验模型	工业电解槽
密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	998.2	3 850
温度/℃	25	1 050
表面张力/(N·m <sup>-1</sup> )	0.075	0.265
运动黏度/(Pa·s)	0.893 7 × 10 <sup>-3</sup>	4.9 × 10 <sup>-3</sup>
气体密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	0.089 9	0.277

表3 稀土电解过程与水模型实验结果对比

Table 3 Comparison of rare earth electrolysis process and water model experimental results

参数	实验模型	工业电解槽
Froude 数	9.191 × 10 <sup>-2</sup>	4.895 × 10 <sup>-2</sup>
Morton 数	1.484 × 10 <sup>-11</sup>	7.885 × 10 <sup>-11</sup>
Eotvos 数	1.331 × 10 <sup>4</sup>	1.453 × 10 <sup>4</sup>

## 1.2 实验设备及实验步骤

实验装置示意如图1所示。实验采用1.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>代替稀土熔盐电解质,搭建三电极电解槽实验系统。电解槽材质选用亚克力板,尺寸为100 mm × 100 mm × 120 mm。工作电极采用直径为200 μm的铂丝,对电极采用直径为500 μm的铂丝,为了减弱电极表面的极化现象,对电极与电解液的接触面积需要远大于工作电极,参比电极采用硫酸亚汞参比电极,参比电极可以降低电极极化对工作电极电势测量的影响。实现单气泡生长行为的可视化,微电极的制备必不可少,当电极的特征尺寸显著小于电极表面产生的气泡大小时,则认为该电极为微电极<sup>[26]</sup>。微电极制作过程如图2所示。实验中采用电化学工作站(上海辰华CHI760e)控制不同的电解电流密度,电流密度变化范围为0.8~25.0 A/cm<sup>2</sup>,采用Chronopotentiometry(CP)法测量工作电极瞬态电势;采用高速数码相机拍摄微电极表面气泡的成核、生长及脱离的动态过程,相机的拍摄帧率为200 fps;拍摄光源由LED灯提供,实验系统图如图3所示;使用Image-Pro Plus软件对图片进行后处理,根据图像像素的标定长度对图像中气泡的直径进行数据测量,为保证图像像素长图一致性,实验采用定焦

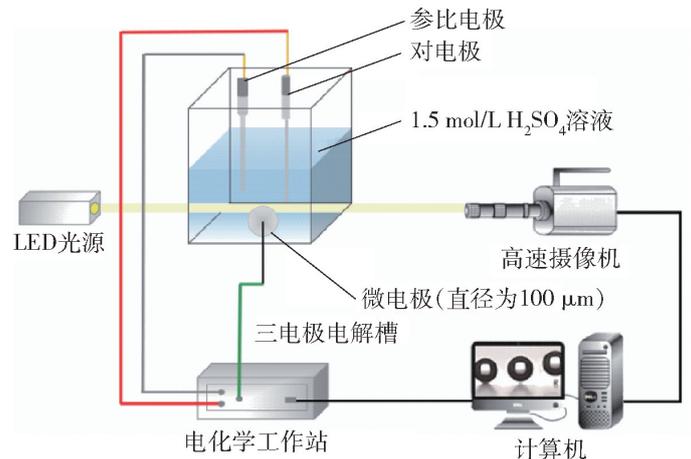


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

距镜头定位拍摄。

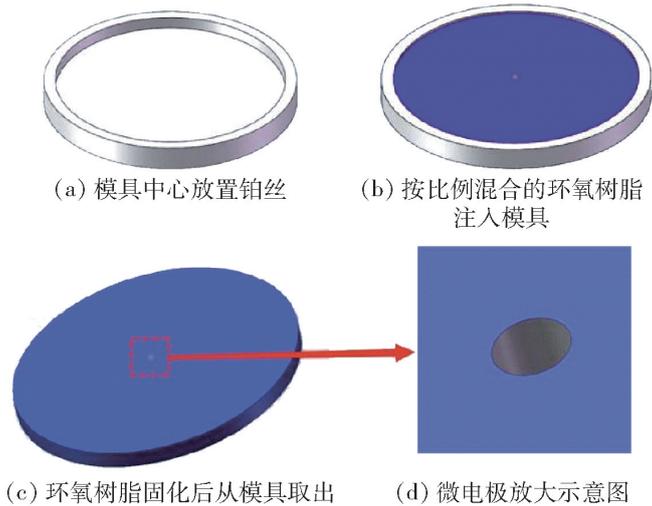


图2 微电极制备过程

Fig. 2 Microelectrode preparation process



图3 实验系统图

Fig. 3 Diagram of experimental system

## 2 数值模拟

采用二维简化模型分析稀土电解槽阳极侧壁产生的气泡,模型如图4所示。稀土电解槽中电解过程的流体流动非常复杂,是典型的多相流动,相比于整个阳极来说,模拟所选取的计算区域小,可以认为阳极是由无数个相同的计算区域组成的,同时在计算区域内气泡群引起的电解质速度是充分发展的,在进行数值模拟时必须进行相应的简化。非均相成核所需过饱和度很小,因此假设电解过程中进入电解质的气相组分不改变电解质的密度,即简化为电解质和溶解在电解质中的气相组分的混合物密度恒定,且为电解质密度;阴极产生的金属向下沉积,因此不考虑电解质中金属颗粒的影响,即简化为两相流动;由于模拟所选取的计算区域小,阳极缺陷附近的温差不明显,对气泡生长运动行为的影响不大,因

此假设温度均匀且保持恒定;由于不考虑温度变化,在求解控制方程时不求解能量方程,只求解连续性方程和动量方程;阳极表面的缺陷分布是随机的,为方便气泡间聚并行为的研究,假设阳极壁面缺陷在同一垂直方向且呈均匀分布,缺陷形状为方形,缺陷深度和缺陷直径相同。

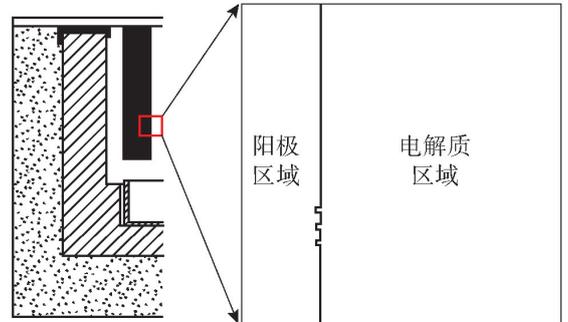


图4 模型示意图

Fig. 4 Schematic diagram of model

选择 Fluent 中的 VOF 模型与 Species Transport 模型进行数值计算。假设电解质混合均匀且电解质呈电中性,电场方程见式(16)。

$$\nabla(\omega \nabla \varphi) = 0 \quad (16)$$

式中: $\omega$  为电导率, S/m;  $\varphi$  为电势, V。

假设流经电极表面的电子全部用于阳极气体的产生。根据电荷守恒定律,阳极气体的组分产生速率  $m$  由法拉第定律计算可得式(17)。

$$m = j \times M \times I_{eff} / (a \times n \times F) \quad (17)$$

式中: $j$  为电流密度, A/m<sup>2</sup>;  $M$  为气体的摩尔质量, g/mol;  $I_{eff}$  是电流效率;  $a$  是单个气体离子转移的电荷数, C;  $n$  是形成单个气体分子所需气体离子数, n;  $F$  是法拉第常数 96 500 C/mol。

仅考虑气体的组分传输,且气体的组分传输不受电场影响。气体的组分扩散方程见式(18)。

$$\frac{\partial(\rho_l Y_\alpha)}{\partial t} - \nabla \rho_l D_\alpha \nabla Y_\alpha = S \quad (18)$$

式中: $Y_\alpha$  是电解质中的气体组分的质量分数;  $D_\alpha$  是气体在电解质中的扩散系数, m<sup>2</sup>/s;  $S$  是扩散源项,由上面法拉第定律计算的气体组分产生速率确定。

气泡内外的浓度差是驱动界面传质的主要动力,根据 Fick 定律,传质方程见式(19)。

$$m = k(C_A - C_\infty) = k\rho_l(Y_{\alpha,A} - Y_{\alpha,\infty}) \quad (19)$$

式中: $\rho_l$  为电解质密度, kg/m<sup>3</sup>;  $Y_{\alpha,A}$  为气液交界处的气体质量分数;  $Y_{\alpha,\infty}$  是电解质中气体的质量分数。

对于附着在侧壁面的气泡,溶解的气体组分通过

气液界面向气泡中进行传质的过程见式(20)~(21)。

$$k = \frac{ShD}{2R_g} \quad (20)$$

$$Sh = \frac{2kR_g}{D} = \left\{ 2 + 0.6 \left( \frac{2R_g v \rho}{\mu} \right)^{0.5} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \right\} = \left\{ 2 + 0.6 Re^{0.5} Sc^{1/3} \right\} \quad (21)$$

式中: $Re$ 为雷诺数; $Sc$ 为施密特数; $v$ 为液相流速,  $m/s$ 。

通过边界给定恒定电压,编写UDS,计算电流密度分布,通过UDMI储存电流密度数值。通过编写UDF,根据法拉第定律计算出在恒定电压下所产生的阳极气体的量,将其作为组分传输模型的源项进行传质,实现气泡在浓度梯度下的生长。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 微电极表面单个气泡生长特性

图5所示为 $100 \mu m$ 微电极表面单个气泡成核、

生长、聚并及脱离等一系列生长周期的典型气泡动态生长图像。电解电流密度 $J = 0.8 A/cm^2$ 时的气泡成核、成长和脱离三个阶段的图像见图5(a)。在电解过程通电的一瞬间,微电极表面的氢组分迅速聚集达到饱和条件,气泡在电极表面形成一个成核区域,周围的气体分子向该区域汇聚,优先在该气泡表面成核。微电极表面会随机产生一些极小的气泡, $t = 0.08 s$ 时,能够明显观察到微电极表面覆盖一层小气泡。随着电解过程的进行,小气泡之间发生聚并,逐渐变成一个大气泡继续生长,大气泡生长的同时在气泡与电极表面的三相接触位置仍然会有小气泡不断脱离电极表面。大气泡持续生长的驱动力来自于浓度梯度和未覆盖的微电极表面上的微小气泡的聚结所产生的气液界面的质量传递<sup>[27]</sup>。随着气泡体积的增大,气泡所受浮力逐渐增大,当接触压力和浮力的总和大于表面张力时,气泡将脱离电极表面。

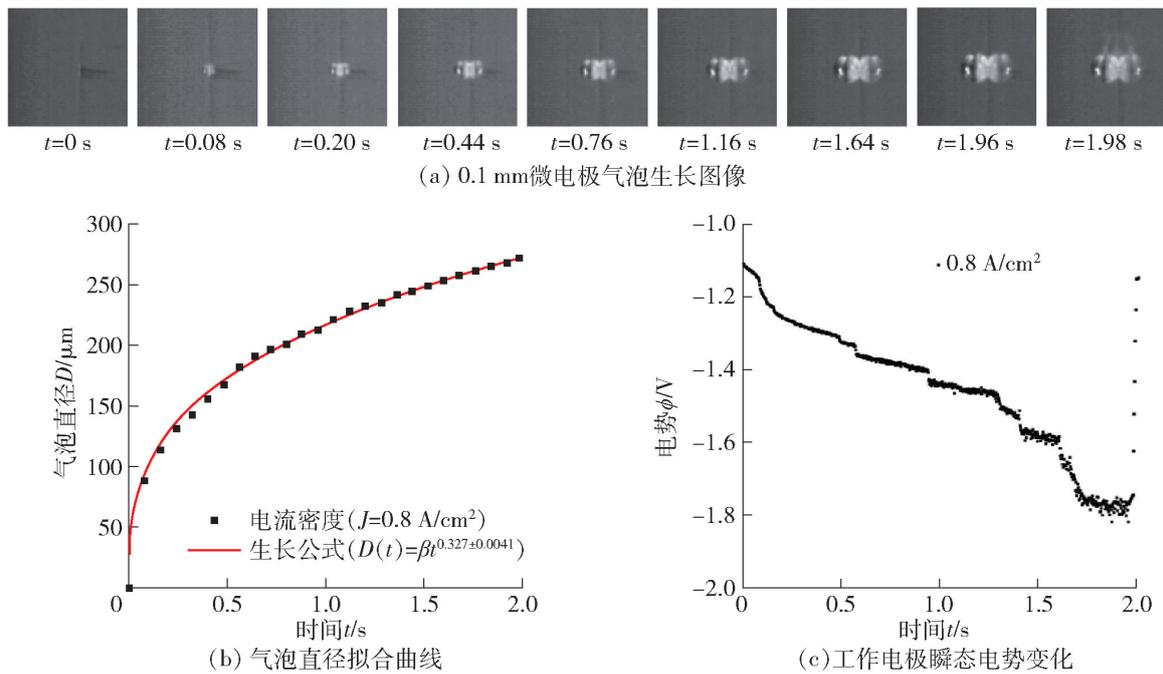


图5 0.1 mm微电极气泡生长行为

Fig.5 Bubble growth behavior of 0.1 mm microelectrode

图5(b)所示为电解电流密度 $J = 0.8 A/cm^2$ 时气泡直径 $D$ 随时间 $t$ 的变化趋势以及对应变化规律的拟合结果,拟合结果为 $D(t) = 216.868t^{0.327}$ ,符合经典的气泡生长规律<sup>[26]</sup>,见式(22)。

$$D(t) = \beta t^{1/3} \quad (22)$$

式中: $D$ 为气泡直径, $mm$ ; $\beta$ 为增长系数; $t$ 为增长时间, $s$ 。

图5(c)所示为电解电流密度 $J = 0.8 A/cm^2$ 时

工作电极瞬态电势变化, $0 \sim 1.98 s$ 的电势变化对应着一个气泡从成核生长到脱离的整个过程。随着气泡的增大,气泡逐渐覆盖微电极表面,相当于增大了电阻,瞬态电势也相应增大,当气泡脱离的一瞬间,这个影响随之消失,电势降低到气泡成核前的状态。根据电解过程的电化学理论可知,随着电流密度的提高,单位时间内电极表面提供氢的速率也随之增大。这导致气液界面的平均过饱和浓度差增大,进

而加快了液相氢组分向气泡内部传质的速率。因此,气泡的增长明显加快,在同样的气泡生长时间里,气泡的直径也增大。当电流密度不变时,气泡在初始生长阶段的气液界面上平均过饱和浓度差较大,因此,气泡的生长速度也会不同。随着氢组分不断扩散到电解液中,气液界面上的平均过饱和浓度差会逐渐减小,从而导致气泡的生长速度逐渐减小<sup>[27]</sup>。

### 3.2 微电极表面气泡成核、生长、聚并过程

在稀土电解过程中,阳极表面的缺陷并不是单独存在的,根据阳极扫描电镜的结果,选取 500 μm 的缺

陷间距。图 6 所示为电解电流密度  $J = 0.8 \text{ A/cm}^2$  时三孔微电极的气泡生长图像,三个成核点位均采用 200 μm 铂丝作为工作电极,成核点之间的距离为 500 μm。由图可知,三孔微电极的三个成核点产生的气泡生长速度并不相同,0.40 s 时下方的成核点位最先聚并形成大气泡,中间和上方的气泡仍以小气泡的形态迅速脱离电极表面;0.90 s 时,上方的成核点位也聚并形成大气泡;1.84 s 时,中间的成核点位才聚并形成大气泡;5.00 s 时,三个气泡生长为尺寸大小相近的大气泡,随后通过聚并的方式脱离电极表面。

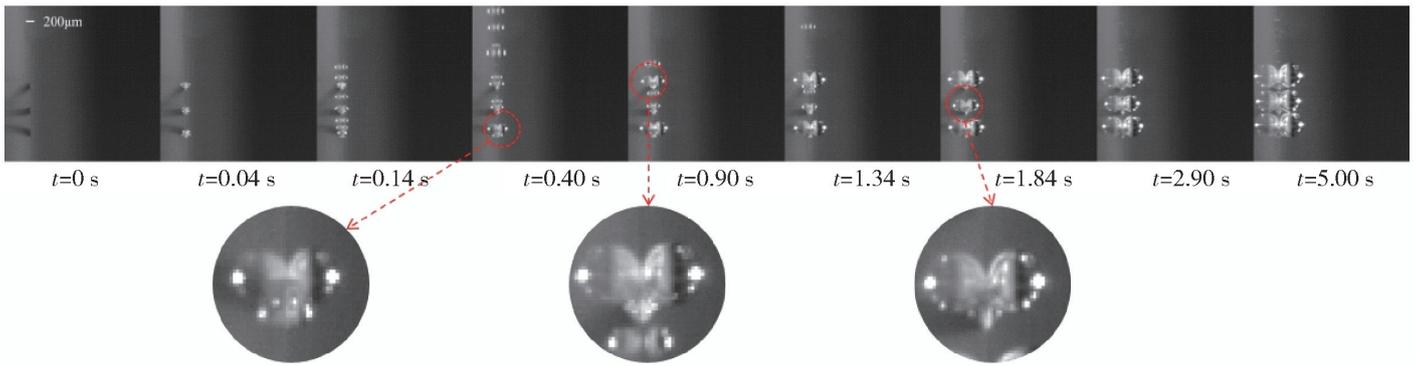


图 6 0.2 mm 三孔微电极气泡生长图像( $J = 0.8 \text{ A/cm}^2$ )

Fig. 6 Bubble growth image of 0.2 mm three-hole microelectrode( $J = 0.8 \text{ A/cm}^2$ )

图 7 所示为三孔微电极气泡聚并及脱离的过程。气泡生长到临界尺寸时,下方和中部的泡瞬间聚并,两个气泡之间产生一个向中间聚并的趋势,经过 0.01 s 的时间,两个气泡聚并形成一个大气泡脱离电极表面。同时,电极表面会不断生成新的小气泡,气泡聚并后向上移动,对上方的大气泡产生一

个吸引力,与其聚并后一同脱离电极表面,大气泡的脱离在电解质中产生扰动,在浮力、表面张力等多个力的驱使下使一部分刚成核的小气泡跟着大气泡一起脱离电极表面,在大气泡后面生成一段气羽。气泡脱离时下接触角逐渐增大,上接触角逐渐减小,气泡呈现一个上侧大下侧小的形态。

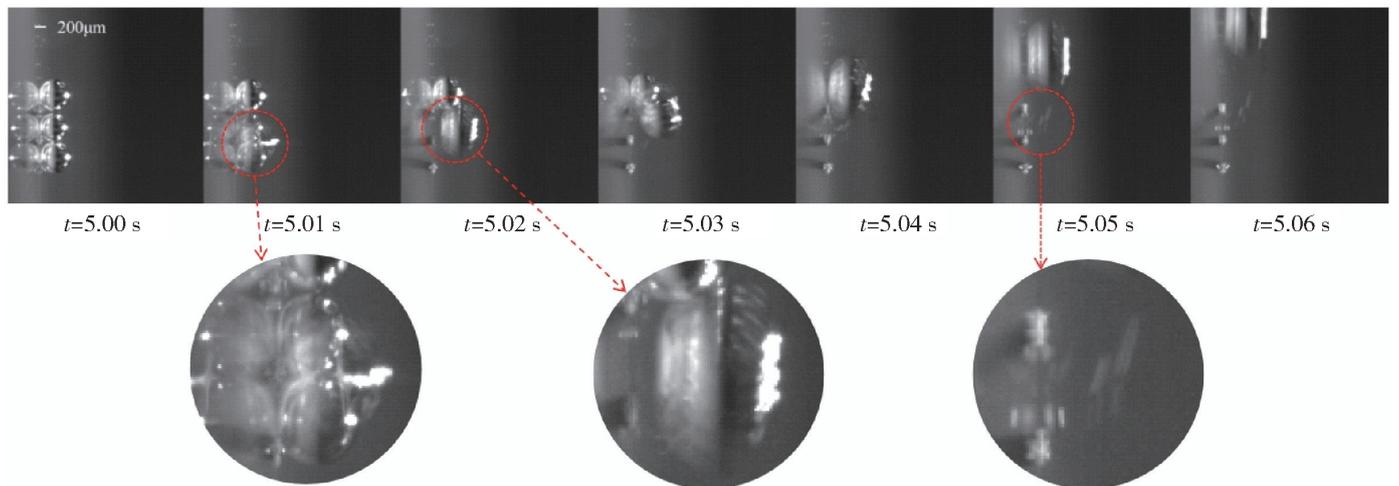


图 7 0.2 mm 三孔微电极气泡聚并、脱离图像( $J = 0.8 \text{ A/cm}^2$ )

Fig. 7 Bubble coalescence and detachment image of 0.2 mm three-hole microelectrode( $J = 0.8 \text{ A/cm}^2$ )

### 3.3 气泡成核、生长、聚并的数值模拟

数值模拟过程与低温电解实验相对应,缺陷间距取  $500\ \mu\text{m}$ ,取实验室电解槽中的阳极,通过电镜扫描,获得阳极表面缺陷分布,通过使用图像处理软件对图像进行处理,通过统计计算,得出单个阳极缺陷的平均面积大约为  $50.265 \sim 182.42\ \mu\text{m}^2$  之间,计算缺陷特征半径尺寸约为  $4 \sim 7.62\ \mu\text{m}$ ,取阳极缺陷直径为  $10\ \mu\text{m}$  进行模拟计算。使用 ICEM 对模型进行网格划分,同时对缺陷位置局部加密处理。图 8 所示为不同时刻的气相组分体积分数图。对于缺陷间距为  $500\ \mu\text{m}$  的气泡运动,电解过程开始时气泡各自生长互不影响,相对于  $200\ \mu\text{m}$  的微电极,  $10\ \mu\text{m}$  处缺陷产生的气体组分变少,气泡达不到实验时的临界尺寸,气泡之间无法发生聚并。因此,在  $0.091\ \text{s}$  的时候,最下方的气泡沿阳极侧壁向上滑移,  $0.091\ \text{s}$  时的速度场矢量如图 9 所示。

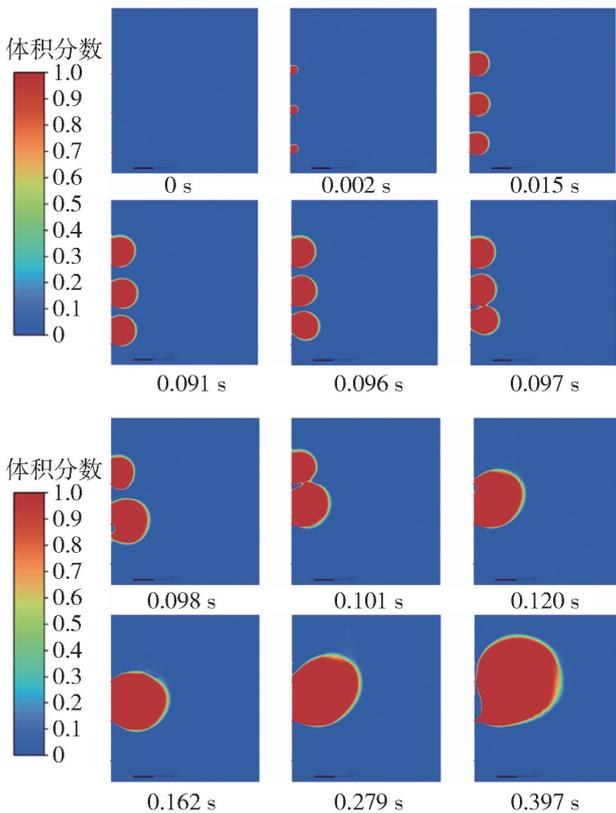


图 8 缺陷间距为  $500\ \mu\text{m}$  的气泡体积分数云图

Fig. 8 Bubble volume fraction cloud diagram with defect spacing of  $500\ \mu\text{m}$

由图 9 可知,由于下方气泡的底部与电极表面的三相接触位置边缘与缺陷达到一个临界状态,从气泡的三相接触位置不断生成连续的小气泡,在下方气泡的三相接触位置产生一个较大的向上的涡旋,使得气泡在很短时间内发生向上滑移的行为。

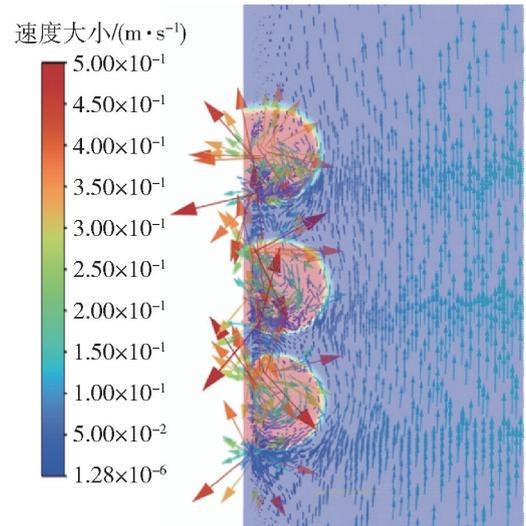


图 9  $0.091\ \text{s}$  时速度矢量图

Fig. 9 The velocity vector diagram at  $0.091\ \text{s}$

当最下方气泡向上滑移后,与中间缺陷处的气泡发生聚并,变为一个大气泡,继续生长。 $0.098\ \text{s}$  时,大气泡对上方缺陷处的气泡产生一个吸引力,这个力使两个气泡相互吸引,随后发生聚并。最终三个小气泡变为一个大气泡,随着大气泡内气体组分的增加,当气泡生长到一定尺寸时,气泡从阳极侧壁脱离,脱离时间为  $0.397\ \text{s}$ ,脱离直径约为  $939.12\ \mu\text{m}$ 。

## 4 结论

针对稀土电解过程中阳极侧壁产生的气泡会影响电解效率的问题,本研究采用 fluent 软件模拟稀土电解槽阳极侧壁气泡演变过程,并制作微电极在实验室模拟稀土电解槽系统,进行了气泡分布规律和生长行为的探索,得到以下主要结论。

1) 可视化实验结果显示,垂直微电极侧壁生成的气泡生长拟合结果为  $D(t) = 216.868t^{0.327}$ ,符合经典的气泡生长规律  $D(t) = \beta t^{1/3}$ 。在缺陷间距为  $500\ \mu\text{m}$  时,直径为  $200\ \mu\text{m}$  的微电极表面下方和中间位置的气泡最先发生聚并,随后吸引上方的气泡与其聚并,最终三个气泡变为一个大气泡,随着气泡的不断长大从电极表面脱离,气泡聚并时间为  $0.05\ \text{s}$ ,气泡脱离时间为  $5.06\ \text{s}$ ,脱离直径约为  $1352.03\ \mu\text{m}$ 。

2) 数值模拟结果显示,在缺陷间距为  $500\ \mu\text{m}$  时,直径为  $10\ \mu\text{m}$  的缺陷处下方气泡底部边缘与电极表面的三相接触位置不断连续产生许多微小气泡,从而产生一个向上的涡旋,推动气泡的向上滑移,使下方和中间位置的气泡发生聚并,聚并后的气

泡吸引上方的气泡进而形成一个大气泡,气泡的聚并时间为 0.023 s,气泡脱离时间为 0.397 s,脱离直径约为 939.12  $\mu\text{m}$ 。

3) 结合实验结果与数值模拟结果发现,实验与数值模拟的气泡聚并时间相差不大,通过气泡生长图像可以明显看出气泡间的聚并及气泡的脱离;数值模拟对比实验发现,电极上的缺陷直径大小对气泡的脱离时间影响较大,缺陷直径大,气泡的脱离时间更快,同时气泡的脱离直径也相应减小。数值模拟选用的缺陷与实际生产过程相同,缺陷直径为 10  $\mu\text{m}$ ,而实验中难以制备相同尺寸的微电极,由于实验中微电极尺寸(100  $\mu\text{m}$ )更大,气泡与电极之间的接触面积增大,在气泡聚并后电极表面对气泡的吸附能力更强,气泡的脱离时间也相应增大,但对气泡间的聚并行为影响不大。通过数值模拟进一步发现气泡下侧的三相接触边缘存在一个向上的涡旋,促使气泡之间发生聚并。气泡的聚并行为加速了气泡的脱离,正确利用气泡的聚并行为可以减小稀土电解槽的槽电压,从而提高电解效率。

#### [参考文献]

- [1] 刘健,凌明星,李印,等. 白云鄂博超大型 REE-Nb-Fe 矿床的稀土成矿模式综述[J]. 大地构造与成矿学, 2009, 33(2): 270-282.  
LIU Jian, LING Mingxing, LI Yin, et al. REE ore-forming models of giant Bayan Obo REE-Nb-Fe ore deposit: a review [J]. Geotectonica et Metallogenia, 2009, 33(2): 270-282.
- [2] 马莹,李娜,王其伟,等. 白云鄂博矿稀土资源的特点及研究开发现状[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(6): 641-649.  
MA Ying, LI Na, WANG Qiwei, et al. Characteristics and current research situation of rare earth resources in Bayan Obo ore[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2016, 34(6): 641-649.
- [3] 石富. 稀土电解槽的研究现状及发展趋势[J]. 中国稀土学报, 2007(S1): 70-76.  
SHI Fu. Present condition of research and developing trend in the rare earth electrolysis cell[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2007(S1): 70-76.
- [4] 刘柏禄. 稀土金属熔盐电解技术进展[J]. 世界有色金属, 2009(12): 75-76.  
LIU Bolu. Progress of rare earth metal molten salt electrolysis technology [J]. World Nonferrous Metals, 2009(12): 75-76.
- [5] 谢刚. 熔融盐理论与应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 1998.  
XIE Gang. Molten salt theory and application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998.
- [6] ANGULO A, PETER Vdl, GARDENIERS H, et al. Influence of bubbles on the energy conversion efficiency of electrochemical reactors[J]. Joule, 2020, 4(3): 555-579.
- [7] PONCSAK S, KISS L, TOULOUSE D, et al. Size distribution of the bubbles in the hall-heroult cells [C]. TMS(The Minerals, Metals amp; Materials Society) Annual Meeting; 20060312-16; San Antonio, TX(US). 2006.
- [8] 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): 2605-2614.  
ZHAN Shuiqing, WANG Zhentao, YANG Jianhong, et al. Experimental research on dynamics and distribution characteristics of anodic bubbles in aluminum electrolysis cells with low temperature electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2605-2614.
- [9] 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 Yuqing, ZHOU Naijun, BAO Shengchong. 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.
- [10] 王志刚,赖延清,刘伟,等. 铝电解阳极气泡行为研究进展[J]. 轻金属, 2007(5): 27-31.  
WANG Zhigang, LAI Yanqing, LIU Wei, et al. Research progress of anode bubble behavior in aluminum electrolysis [J]. Light Metals, 2007(5): 27-31.
- [11] 李茂,王玉洁,侯文渊,等. 基于水模型实验的“Fortin”型气泡动力学研究[J]. 轻金属, 2018(3): 26-32, 48.  
LI Mao, WANG Yujie, HOU Wenyuan, et al. The study of “Fortin” bubble dynamics based on water model experiment[J]. Light Metals, 2018(3): 26-32, 48.
- [12] 李松,石忠宁,赵志彬. 铝电解槽中气泡行为的可视化研究现状与进展[J]. 有色金属工程, 2020, 10(9): 66-71.  
LI Song, SHI Zhongning, ZHAO Zhibin. Visual research status and development of bubble behavior in aluminum electrolytic cell [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(9): 66-71.
- [13] 刘中兴,韩文帅,伍永福,等. 阳极壁面向下倾斜对气泡影响的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(6): 59-62.  
LIU Zhongxing, HAN Wenshuai, WU Yongfu, et al. Study on effect of anode wall slopes downward on bubble [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(6): 59-62.
- [14] 伍永福,赵万增,徐子谦,等. 稀土电解槽阳极壁面上倾对气泡逸出过程的影响研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(4): 20-24, 47.  
WU Yongfu, ZHAO Wanzeng, XU Ziqian, et al. Study on effect of anode wall upward slope on bubble escape in re electrolyzer [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2016, 44(4): 20-24, 47.
- [15] 刘庆生,汤卫东,王建鲁. 稀土电解槽内阳极气泡行为的数值模拟[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(6): 737-746.  
LIU Qingsheng, TANG Weidong, WANG Jianlu. Numerical simulation of anode bubble behavior in rare earth electrolysis cell [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2015, 33(6): 737-746.
- [16] 伍永福,赵光磊,刘中兴,等. 不同极间距下稀土电解槽内电-热场耦合数值模拟研究[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(5): 606-613.

- WU Yongfu, ZHAO Guanglei, LIU Zhongxing, et al. Numerical simulation study of electric-thermal fields coupling in rare earth electrolytic cell with different polar distance[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(5): 606–613.
- [17] 王海辉, 逢启寿, 郜飘飘. 大电流稀土电解槽三维电场的数值仿真[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(4): 514–519.
- WANG Haihui, PANG Qishou, GAO Piaopiao. Numerical simulation of three-dimensional electric field of high current rare earth electrolytic cell[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(4): 514–519.
- [18] 刘玉宝, 陈国华, 于兵, 等. 稀土熔盐电解过程出金属技术研究进展[J]. 稀土, 2018, 39(2): 134–140.
- LIU Yubao, CHEN Guohua, YU Bing, et al. Research progress of tapping technology for molten salt electrolytic preparation of rare earth metals [J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(2): 134–140.
- [19] LIU H, ZHANG Y, LUAN Y K, et al. Research Progress in Preparation and Purification of Rare Earth Metals [J]. Metals, 2020, 10(10): 1376.
- [20] 刘奎仁. 钹电解熔盐性质及电极过程研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2001.
- LIU Kuiren. Study on the properties of neodymium electrolytic molten salt and electrode process [D]. Shenyang: Northeastern University, 2001.
- [21] 冀燕子, 肖发新, 孙树臣, 等. 大电流稀土熔盐电解槽模型研究进展[J]. 中国稀土学报, 2022, 40(1): 38–45.
- Ji Yanzi, XIAO Faxin, SUN Shuchen, et al. Research progress on model cell of high current rare earth reduction cell[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022, 40(1): 38–45.
- [22] 刘宏波. 水电解制氢中气泡生长及磁场对气泡行为和两相流动特性影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- LIU Hongbo. Hydrogen bubble growth and the magnetic field influence on the bubble behavior and gas-liquid two-phase flow in water electrolysis[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [23] GRACE J R, HARRISON D. The influence of bubble shape on the rising velocities of large bubbles[J]. Chemical Engineering Science, 1967, 22(10): 1337–1347.
- [24] VÉKONY K, KISS L I. Morphology of two-phase layers with large bubbles[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010, 41(5): 1006–1017.
- [25] PERRON A, KISS L I, PONCSAK S. Regimes of the movement of bubbles under the anode in an aluminum electrolysis cell [J]. Light Metals, 2005, 565: 565–570.
- [26] YANG X G, KARNBACH F, UHLEMANN M, et al. Dynamics of single hydrogen bubbles at a platinum microelectrode [J]. Langmuir, 2015, 31(29): 8184–8193.
- [27] 詹水清, 黄雨捷, 王军锋, 等. 垂直磁场作用下水平微电极表面气泡生长特性实验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(1): 249–258.
- ZHAN Shuiqing, HANG Yujie, WANG Junfeng, et al. Experimental study on bubble growth characteristics on horizontal microelectrode surface in vertical magnetic field [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(1): 249–258.

## Study on the coalescence of gas bubbles on the anode surface in rare earth electrolysis process

SHENG Qikai<sup>1,3,4</sup>, ZHAO Zengwu<sup>2,3,4</sup>, ZHANG Yazhu<sup>1,3,4</sup>, LI Yousen<sup>1,3,4</sup>, CHEN Zhenyu<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

3. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

4. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan-Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, China)

**Abstract:** The bubbles generated on the anode side wall during the rare earth electrolysis process will affect the stable operation of the electrolytic cell. According to the similarity principle, the low temperature experiment of water electrolysis was designed according to the geometric ratio of 1:2 to the rare earth electrolytic cell, and the microelectrode was prepared by the method of platinum wire embedded in epoxy resin. The experimental results show that the process of bubble nucleation, growth and detachment on the side wall of vertical microelectrode conforms to the classical formula of bubble growth law. In order to observe the coalescence and detachment behavior between bubbles, three nucleation sites were designed on the surface of the microelectrode. Through high-speed camera shooting, it was found that the two bubbles below and in the middle of the microelectrode surface first coalesced into a bubble, and then attracted the bubbles above to coalesce with it. Finally, the three bubbles merged into a large bubble and detached from the microelectrode. Based on the numerical simulation method, the coalescence process between bubbles is further explained.

**Key words:** rare earth electrolysis; anode surface; microelectrode; bubble coalescence; bubble evolution; electrolysis process