

试验研究

引文格式:黄义鹏,杨酉坚,王兆文. 碱/碱土金属氯化物熔盐电解石墨阳极气泡析出行为[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(4): 147-155.

HUANG Yipeng, YANG Youjian, WANG Zhaowen. Bubble behavior on the graphite anode during alkali and alkali earth chloride molten salt electrolysis[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(4): 147-155.

碱/碱土金属氯化物熔盐电解石墨阳极气泡析出行为

黄义鹏¹, 杨酉坚², 王兆文²

(1. 江西理工大学 冶金工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 电解槽内气泡一方面使得有效电导率下降、槽电压升高、能耗加大,另一方面又是加速电解质对流、强化传质的有效手段,目前关于熔盐电解阳极气泡行为的研究主要集中在铝电解过程,对于氯化物熔盐电解鲜有文献报道。本文采用邛式透明电解槽研究了碱/碱土金属氯化物熔盐电解过程中石墨阳极上气泡的析出行为,采用摄像机从阳极侧部方向记录了不同氯化物熔盐体系中气泡的生长与释放过程,并通过图像分析获得了气泡的厚度及直径等参数。结果表明:NaCl-55wt.% LiCl-45wt.% KCl和5wt.% MgCl₂-53wt.% NaCl-42wt.% KCl熔盐电解过程中气泡析出行为相似,均以扁平状大气泡的形式周期性从阳极表面脱离,气泡直径为50 mm,气泡层厚度在3.7~4 mm;KCl熔盐电解过程中气泡行为与其他氯化物熔盐存在显著差异,气泡以较快速度脱离阳极表面,气泡直径约8 mm,气泡层厚度为2 mm,并不形成覆盖阳极表面的大气泡;当电流密度大于0.7 A·cm⁻²时,NaCl电解体系会发生阳极效应;在NaCl-5wt.% MgCl₂-53wt.% NaCl-42wt.% KCl、KCl电解体系中,电解一段时间后熔液会呈现红棕色,这是由于电解生成的Cl₂分散在电解质熔液中导致。

[关键词] 碱/碱土金属;氯化物熔盐电解;透明电解槽;石墨阳极;气泡析出行为;气泡直径;气泡层厚度;阳极效应

[中图分类号] TF826; TF803.2+7 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0147-09
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.016

熔盐电解法生产金属已在工业生产中得到了广泛应用,如铝、镁、稀土等。电解过程中阳极通常伴有气体产生,对电解槽的稳定运行影响甚大。电解质熔液本相中,由于充气率的提高,有效电导率下降,导致槽电压升高,能耗加大;阳极界面上,由于气泡在电极表面的粘附、聚集,使电流分布不均匀,也妨碍电极面积的有效利用,严重时甚至危及电解的正常进行,如阳极效应的发生。与此同时,电解槽内

析气效应可加速电解质对流,是强化传质的最经济方法。鉴于阳极气泡对电解过程具有显著影响,在进行电解槽结构的设计及优化、电解参数的选择及控制、电极材料的研发时,须将阳极气泡的影响作为一个重要因素加以考虑。

目前,熔盐电解阳极气泡行为的研究主要集中在铝电解过程。水模型是应用最为广泛的铝电解槽替代模型,其理论基础是水的运动黏度非常接近电解温度下冰晶石的运动黏度,但其缺点是气体产生机理与真实电化学反应产生气体不同^[1-3]。为克服此缺点,有研究者开发了透明电解槽,为研究熔盐中气泡的行为提供了全新的手段。HAUPIN^[4]、QIU^[5]、XUE^[6]等采用透明电解槽观测到了真实电

[收稿日期] 2024-12-25

[第一作者] 黄义鹏(1988—),江西赣州人,博士,讲师,研究方向为熔盐电解和熔盐电化学。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(NO. 51434005)。

解环境下炭阳极上气泡的析出过程; CASSAY-RE^[7-8]采用透明电解槽对比分析了惰性阳极和石墨阳极材料上气泡析出行为的差异,发现惰性阳极上产生的小气泡会立刻从阳极释放,几乎没有合并现象,而石墨阳极上气泡存在较为复杂的聚并过程导致形成尺寸较大的气泡;王兆文课题组^[9-12]通过底部开设观测窗口,优化了高温透明电解槽,从底部垂直方向观测到了阳极气泡的具体形貌和生长过程,研究了阳极结构、湿润性及阳极开槽等对气泡行为的影响。目前,关于铝电解槽内气泡的行为已取得了丰富的研究成果,但对氯化物熔盐电解过程中气泡析出行为鲜有文献报道。

鉴于此,本文采用邱式透明电解槽,针对碱/碱土金属氯化物熔盐电解过程中气泡行为进行研究,观测了不同氯化物熔盐体系中石墨阳极气泡的产生及运动规律,并通过图像分析获得了气泡尺寸和气泡厚度等重要参数,探析碱/碱土金属氯化物熔盐电解过程中气泡析出行为规律。

1 实验

1.1 实验材料

本实验所采用的试剂均为无水氯化物,纯度为分析纯,购置于国药集团化学试剂有限公司。阳极和阴极均采用高纯石墨,阳极尺寸为 $22 \times 50 \times 70$ mm(长×宽×高),阴极尺寸为 $30 \times 13 \times 70$ mm(长×宽×高)。表1给出了实验所采用的电解质成分及电解温度,本文所选用的电解质组成和操作温度均参考当前工业电解槽中采用的工艺参数。

表1 实验所采用的电解质成分

Table 1 The electrolyte components used in the experiment

工艺	电解质成分(质量比)/%	电解温度/°C
钠电解	NaCl	900
锂电解	55% LiCl-45% KCl	800
镁电解	5% MgCl ₂ -42% KCl-53% NaCl	900
钾电解	KCl	900

1.2 实验装置

实验所采用的邱式透明电解槽装置示意图1所示。实验装置主要由加热炉、石英坩埚、摄像系统、直流电源组成。加热炉为定制电阻炉,加热元件

为电阻丝,额定功率4 kW。石英坩埚尺寸为 $105 \times 65 \times 100$ mm(长×宽×高),中间石英挡板将其分为阳极室和阴极室两部分,在挡板底部留有1 mm的细缝以连通阴极室和阳极室。光源为漫反射光源,放置于电阻炉一侧,并在电阻炉的另一侧放置摄像机(MV-VS078FC,西安维视科技有限公司),拍摄速度为30帧每秒,分辨率为 720×480 像素。直流稳压电源(MPS 702,北京切克斯电子科技有限公司)输出电流为0~50 A。

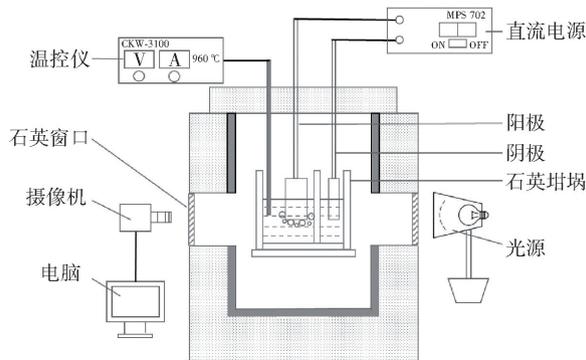


图1 邱式透明电解槽装置图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

实验每次所用的电解质为600 g,将物料混合均匀后放入石英坩埚中,升温至目标温度,待熔盐完全熔化后,将电极浸入电解质液面深度30 mm,接通电源开始电解;将光束从石英窗口射入,可清晰观测气泡生成和运动过程;采用摄像机记录气泡产生过程和电解质流动形态。实验为恒定电流电解,阳极电流密度区间为 $0.5 \sim 1.1$ A·cm⁻²,递增量为 0.2 A·cm⁻²。需要指出的是,本文定义的阳极电流密度基于阳极底部面积来计算,不包括阳极其他部分的面积。

1.3 图像处理

为了获得气泡特征参数如气泡尺寸、厚度等(图2),需要对采集的视频按一定帧数截取多个单帧图片,本文取5帧/秒,即采集图像的间隔时间为0.2 s。采用image pro-plus 6.0软件对截取的图像进行处理分析获得气泡参数。

2 结果与讨论

2.1 钠电解气泡析出过程

图3所示为钠电解过程中气泡生长过程,电流密度为 0.7 A·cm⁻²。与铝电解阳极气泡析出动力

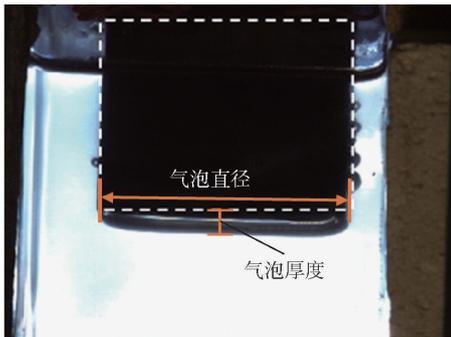


图2 气泡特征参数示意图

Fig. 2 Measurement for characteristic parameters of bubble growth process. Sodium electrolysis bubble growth process is also divided into 4 stages: bubble generation, growth, coalescence and release. The anode bottom surface is smooth and bubble-free (Fig. 3(a)), indicating that no significant gas evolution reaction has occurred at the beginning of electrolysis ($t = 0$ s). As electrolysis proceeds, the anode surface begins to form extremely small bubbles (Fig. 3(b), $t = 1$ s), nucleation of bubbles may occur at the defects on the electrode surface. These initial bubbles gradually grow at the nucleation sites, their growth is mainly dominated by the surface diffusion rate of bubbles, at this time bubbles do not undergo obvious coalescence, the distance between bubbles is greater than the critical coalescence distance, this process is called the growth process of bubbles. When adjacent bubbles grow to the point where their edges are in contact, bubbles coalesce due to collision, at this time the increase in bubble size is more obvious, this process is called the coalescence process of bubbles (Fig. 3(c), $t = 5$ s). In the bubble coalescence stage, the anode bottom

气泡形态的主要变化趋势是气泡的数量在减少,气泡尺寸在增大。气泡之间聚并作用使整个阳极底掌覆盖着具有一定厚度的连续气泡层(图3(d), $t = 8$ s),经图像分析,气泡层厚度约为3.7 mm。

通过实验发现,随着电解时间的延长(即气泡连续生长几个周期后),大气泡释放瞬间有气体滞留于阳极表面,具体表现为覆盖于阳极表面的气泡只是厚度减小(图4),阳极表面上始终存在一层连续气膜。此后,气泡长大表现为气泡层厚度的增加,该现象在铝电解过程中并未见相关文献报道。推测原因,可能是随着电解的进行,阳极表面逐渐积累了更多的碳-氯化物^[13],这种积累改变了阳极表面成分,导致电解质熔液对其润湿性变差,气泡不易于从阳极脱离。

通过分析图4可以得出,电解一段时间后,阳极周围电解质开始呈现红棕色,随着反应时间的延长逐渐消失,这是由于电解开始时生成大量的 Cl_2 分子,分散在电解质熔液中显现红棕色,随着反应时间的延长,阴极生成的金属雾越来越多地从阴极室进入阳极室^[5],使电解质中的 Cl_2 分子与金属钠发生反应,重新生成氯化钠,致使熔液红棕色消失。

通过监测不同电流密度($0.5 \sim 0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)下气泡的行为,发现随着电流密度的增加,气泡尺寸并未减小,一直形成完全覆盖阳极底掌的大气泡,气泡

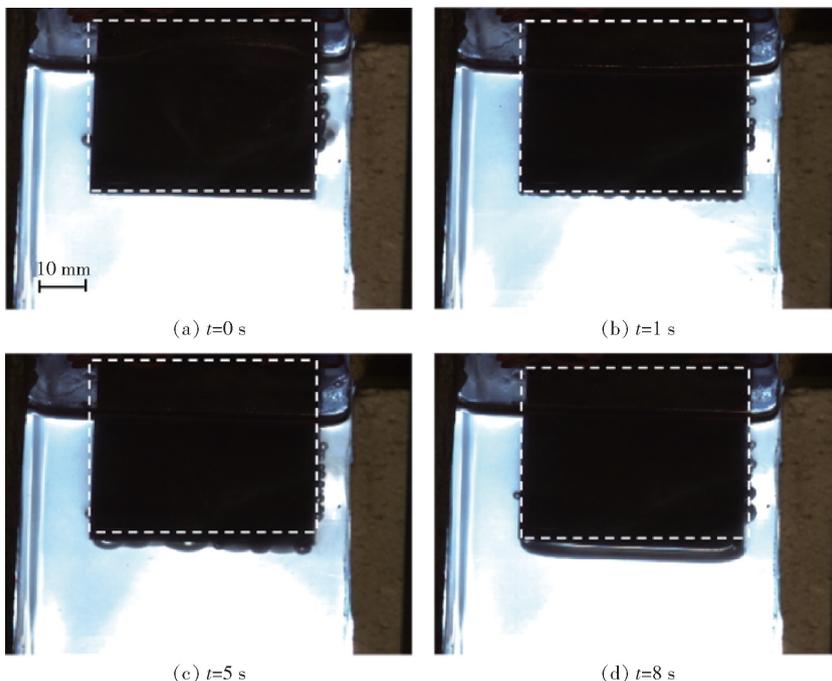
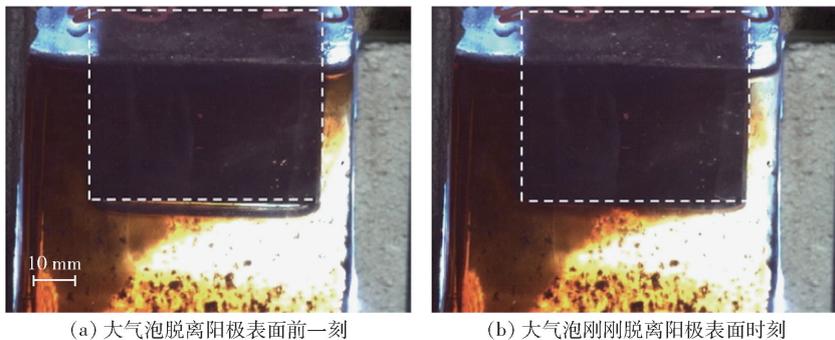


图3 钠电解过程气泡生成及长大过程(电流密度 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Fig. 3 Bubble growth process during sodium electrolysis (current density $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)



(a) 大气泡脱离阳极表面前一时刻 (b) 大气泡刚刚脱离阳极表面时刻

图4 阳极底掌气泡形貌

Fig.4 Bubble morphologies under the anode

横向直径为 50 mm(阳极底掌长度 50 mm),但大气泡释放周期变短。

在电流密度为 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下,电解过程持续 2 min 后开始监测槽电压数值,钠电解过程中槽电压波动曲线如图 5 所示。由图可知,气泡引起的电压波动幅度约为 8 mV,而槽电压波动与气泡析出过程密切相关。气泡周期性行为是引起槽电压波动的重要因数,当气泡在阳极表面开始形成并逐渐长大时,槽电压会随之上升,当气泡从阳极表面脱离后,阳极表面恢复为空白表面,槽电压会迅速下降至最低值^[9]。而如前文所述,钠电解过程中,当大气泡从阳极表面脱离后,阳极表面会滞留大量气体,此时阳极表面被气膜所覆盖,气泡脱离后只表现为厚度的减少,因此,气泡释放后槽电压波动较小。

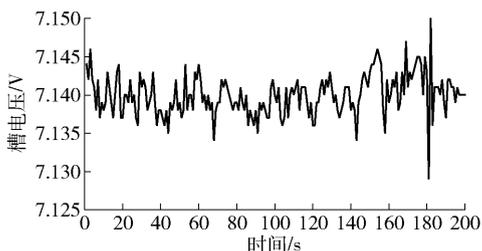


图5 钠电解槽电压随时间变化

(电流密度 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Fig.5 Cell voltage versus time (current density $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

当电流密度增大到 $0.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,电解一段时间后,阳极侧部和底部不再产生气泡,此时阳极底部被一层气膜所覆盖,如图 6 所示。此时,槽电压超过 25 V,但电流只有 0.2 A 左右,电解已经不能继续进行。此后停电中断电解,停滞一段时间后,发现阳极表面有一层白色薄膜物质从阳极表面脱落,当薄膜

脱落后,继续电解,发现阳极上又能产生气泡,槽电压值恢复正常,但很快又重复上一个过程。重复断电和通电过程几次,均发现相同现象。以上结果表明,相对于铝电解而言,氯化钠熔盐电解过程容易发生阳极效应。

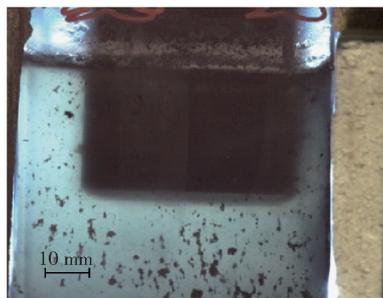


图6 钠电解过程中阳极效应

Fig.6 Anodic effect during sodium electrolysis

阳极效应是熔盐电解中发生的一种特殊现象。由于各种电解质熔盐体系物理化学性质有很大差别,因此发生阳极效应的机理并非完全相同。在铝电解领域,众多研究者探讨了阳极效应的产生机制,并提出了若干理论学说^[14],但氯化物熔盐电解阳极效应产生的原因尚未有相关理论报道。本文根据实验现象,推测白色薄膜可能是导致阳极效应发生的直接原因,由于该物质的生成使得电解质熔液对阳极表面的润湿性变差,使得气体难以从阳极表面脱离而引发阳极效应的发生。图 7 为电解后熔盐成分的 X 射线衍射(XRD)分析结果。由图 7 可知,除氯化钠相外,未发现其他物相,对于脱落的物质,还需要更多的研究来确认其成分。

2.2 锂电解气泡析出过程

LiCl-KCl 熔盐熔化后并不完全透明,这跟熔盐自身性质有关。图 8 所示为锂电解过程气泡生长及

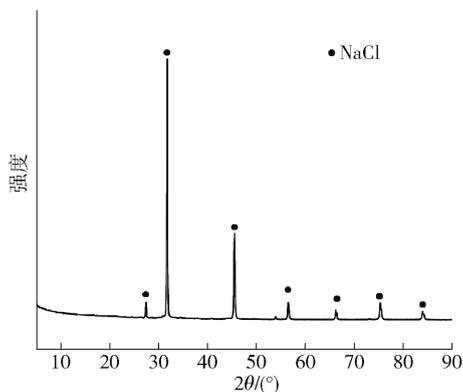
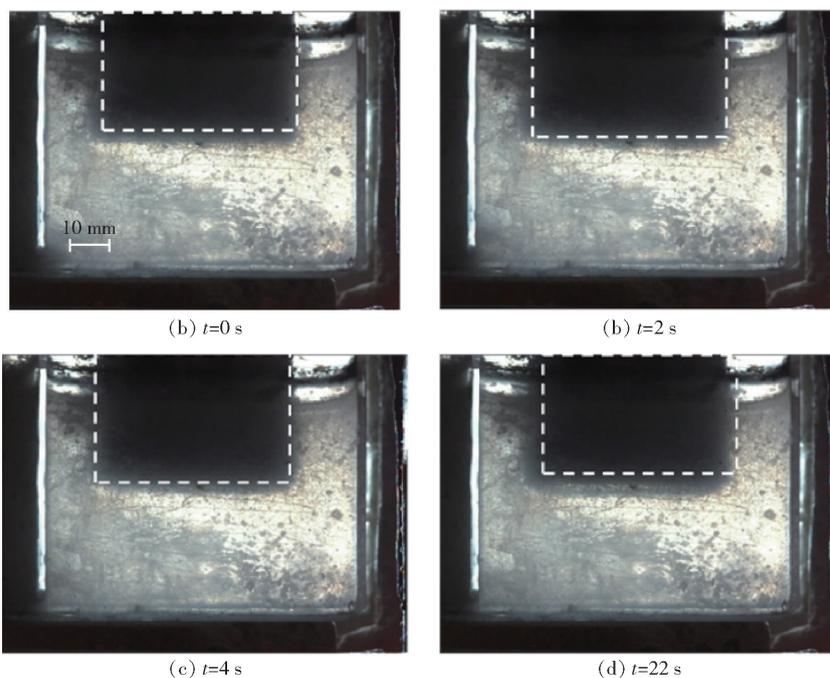


图7 电解后熔盐 XRD 图

Fig.7 XRD pattern of molten salts

图8 锂电气泡生成及长大过程(电流密度 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)Fig.8 Bubble growth process from lithium electrolysis (current density $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

大,气泡尺寸基本保持不变,气泡直径为 50 mm(阳极长度为 50 mm),但气泡释放频率随着电流密度的增大而增大。

气泡析出过程行为也可以从电压波动曲线中来反映,在电流密度为 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下,电解过程持续 2 min 后开始监测槽电压数值,锂电电解过程电压波动曲线如图 9 所示。由图 9 可以看出,槽电压波动曲线呈现非常规则的周期性变化,电压波动幅度约为 57 mV。与铝电解得到的槽电压曲线结果相似^[15-16],曲线呈锯齿状。槽电压波动曲

脱离过程,电流密度为 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。电解开始后,小气泡迅速长大并相互聚并形成覆盖阳极底掌的气泡膜,随后气泡的增长主要体现在厚度的增加上;当气泡从阳极脱离后,未见有气体滞留阳极表面,电极表面迅速形成新的成核位点,开始新一轮的气泡生长周期。经图像分析,气泡层厚度约为 4 mm。值得注意的是,大气泡脱离阳极表面的周期较长,大气泡释放周期达到 22 s 左右,表明气泡不易从阳极底掌释放。需要指出的是,在锂电电解过程中,并未观察到电解质熔液颜色变为红棕色的现象。

通过监测不同电流密度条件下 ($0.5 \sim 1.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 气泡的行为,发现随着电流密度的增

线与气泡行为密切相关,当阳极表面气泡以单个大气泡的形式从阳极边缘释放,槽电压波动表现为单个气泡行为,曲线具有很强的周期性和规律性,气泡波动周期和电压波动周期相吻合。综合分析图 8 和图 9 得出,槽电压达到峰值时,存在一个阶段,在此期间电压基本保持在一个稳定的数值。这是因为此时覆盖在阳极底掌的大气泡一直吸附于阳极并未释放,而此时气泡覆盖率增加很少,气泡长大表现为气泡层厚度的增加,因此槽电压维持在一个相对稳定的值。

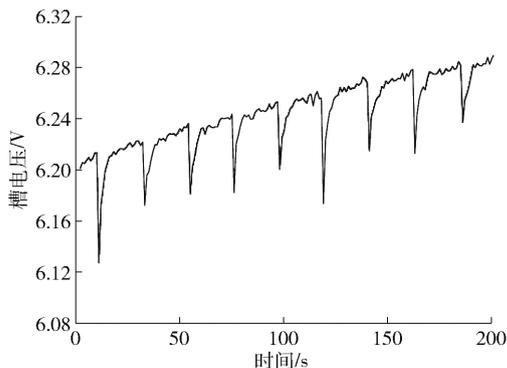


图9 锂电槽电压随时间变化

(电流密度 $0.7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Fig.9 Cell voltage versus time (current density $0.7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

2.3 镁电解气泡析出过程

$\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ 熔盐熔化后并不表现出良好的透明性,图 10 所示为镁电解过程中气泡析出过程,电流密度为 $0.7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。电解开始后阳极快速形成一层气膜,随着电解的继续进行,气泡长大主要表现为气膜厚度的增加;当气膜厚度增加到约 3.7 mm 时,在表面张力和浮力的共同作用下,气泡从阳极表面释放,大气泡释放周期约为 4 s 。大气泡从阳极脱离后有大量气体滞留于阳极表面,可以观测到阳极表面有一层气膜的存在,滞留气膜厚度约为 1.1 mm 。此外,镁电解过程中观测到了与钠电解相似的现象,即熔融电解质的颜色呈现出红棕色,并且电解过程中阳极周围有絮状物的生成。

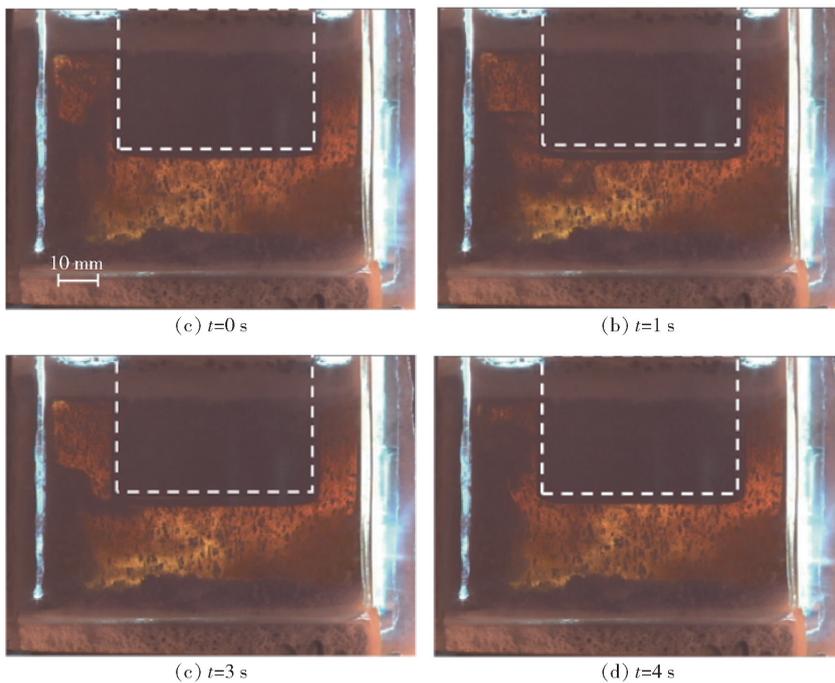


图 10 镁电解气泡生长及释放过程(电流密度 $0.7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Fig.10 Bubble growth process during magnesium electrolysis (current density $0.7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

通过监测不同电流密度条件下 ($0.5 \sim 1.1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 气泡的行为,发现随着电流密度的增大,气泡尺寸基本保持不变,气泡直径为 50 mm (阳极长度为 50 mm),但气泡释放频率随着电流密度的增大而增大。

图 11 所示为镁电解过程中槽电压波动曲线,电解过程持续 2 min 后开始监测槽电压数值。从图 11 可以看出,槽电压波动曲线呈现非常规则的周期性变化,电压波动幅度约为 10 mV 。综合分析图 9 和

图 11 可以得出,镁电解过程槽电压波动幅度小于锂电槽电压波动,这与气泡行为密切相关。气泡引起的电阻与气泡的覆盖率、厚度相关^[17-19],在镁电解过程中,大气泡脱离后只是释放了其中一部分气体体积,还有气体滞留在阳极表面且覆盖完整的阳极表面,气体覆盖率没有显著减小,因此对应的槽电压波动幅度较小。

2.4 钾电解气泡析出过程

氯化钾熔化后,熔盐透明清亮,电流密度为

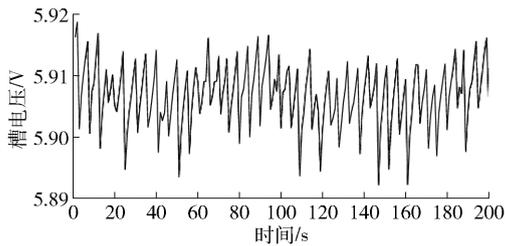


图 11 镁电解槽电压随时间变化
(电流密度为 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Fig. 11 Cell voltage versus time (current density of $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

$0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时钾电解过程中气泡生长及脱离过程如图 12 所示。由图 12 可知,与钠电解、镁电解和锂电解气泡行为不同,钾电解过程中气泡以小气泡的形式从阳极表面脱离,气泡间聚并现象较少,气泡快速从阳极表面脱离,阳极底掌未形成完全覆盖阳极底掌的大气泡,气泡脱离直径约 8 mm 。由于气体以小气泡的形式从阳极边缘释放,气泡脱离频率难以准确统计,气泡层厚度接近 2 mm 。气泡析出过程通常认为与润湿性密切相关^[7],因此引起该差异可能的原因是,氯化钾熔体对石墨碳块的湿润性较好。电解一段时间后,熔液颜色也类似钠电解和镁电解那

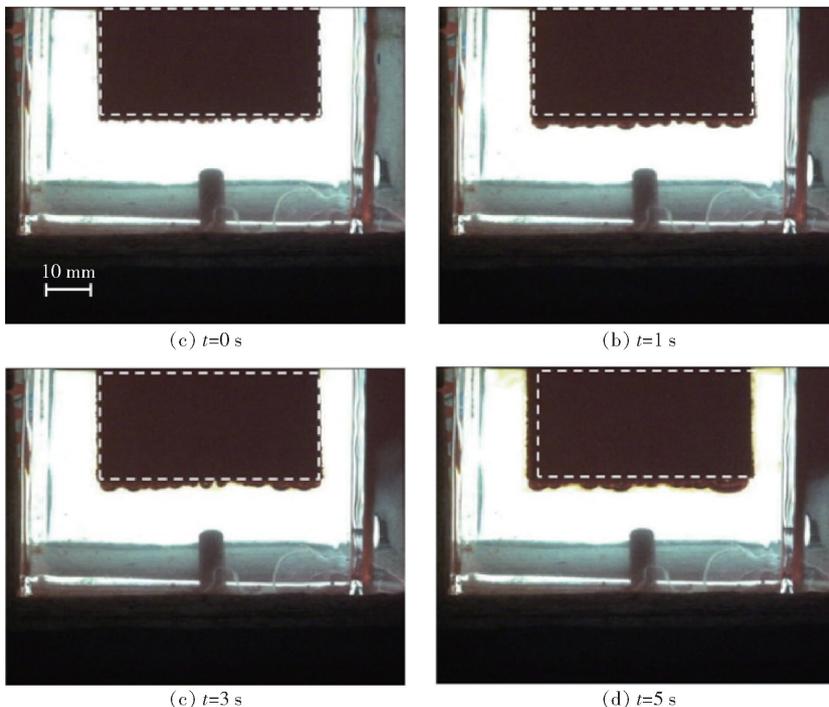


图 12 钾电解气泡生成及长大过程(电流密度为 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Fig. 12 Bubble growth process during potassium electrolysis (current density of $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

样呈现红棕色,如图 13 所示,但电解过程中阳极周围未见絮状物的生成。

将实验所观测的氯化物熔盐电解气泡行为列于表 1 中。气泡行为与电解质性质紧密相关,为探讨氯化物熔盐体系中气泡行为的差异性,需深入研究熔盐的物理化学性质,尤其是熔盐对石墨碳块的润湿性,此外,应结合阳极反应机理,进而探明气泡行为的差异性。

3 结论

本文采用邱式透明电解槽研究碱/碱土金属氯化物熔盐电解过程中石墨阳极气泡的析出行为,得出以下主要结论。

1) NaCl 熔盐电解过程中,阳极气体在石墨阳极表面上聚集形成小气泡,小气泡之间会发生碰撞聚并,使得气泡尺寸增大,最终形成一个完整覆盖阳极表面的大气泡;气泡层厚度约 3.7 mm ;气泡尺寸随电流密度的增加保持不变;当电流密度大于 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,观测到阳极效应发生。

2) 55wt. % LiCl-45wt. % KCl 熔盐电解过程中,气泡在石墨阳极表面先形成小气泡,小气泡迅速长大并相互聚并形成覆盖阳极底掌的气膜,此后气泡

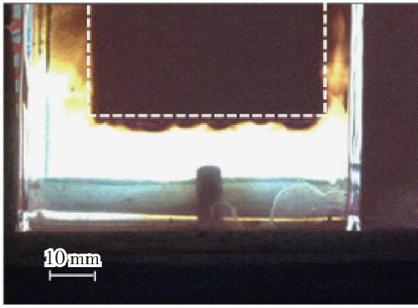


图 13 氯化钾电解过程现象

Fig. 13 Phenomenon during potassium chloride electrolysis process

表 1 碱/碱土金属氯化物熔盐电解气泡行为总结

Table 1 The data of bubble during alkali and alkali earth chloride molten electrolysis

熔盐体系	电解中熔液颜色	气泡形貌	气泡直径/mm	气泡厚度/mm	气泡释放周期/s
NaCl	红棕色	扁平大气泡	50	3.7	8
LiCl-KCl	白色	扁平大气泡	50	4	22
MgCl ₂ -NaCl-KCl	红棕色	扁平大气泡	50	3.7	4
KCl	红棕色	小尺寸气泡	8	2	—

注:表中数据为电流密度 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下所得结果。

气泡层厚度约为 3.7 mm , 滞留的气膜厚度约为 1.1 mm ; 气泡尺寸随电流密度的增加保持不变。

4) KCl 熔盐电解过程中, 气泡析出与其他氯化物熔盐中气泡行为不同, 气泡连续从阳极表面脱离, 气泡间聚并现象少, 气泡脱离尺寸约 8 mm , 气泡层厚度约为 2 mm 。

[参考文献]

- [1] FORTIN S, GERHARDT M, GESING A J. Physical modeling of bubble behavior and gas-release from aluminum reduction cell anodes[J]. Light Metals, 1984: 721 - 741.
- [2] VEKONY K, KISS K L. Experimental study of the morphology and dynamics of gas-laden layers under the anodes in an air-water model of aluminum reduction cells[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(5): 1086 - 1097.
- [3] SHEKHAR R, EVANS J W. Physical modeling studies of electrolyte flow due to gas evolution and some aspects of bubble behavior in advanced hall cells Part 1. Flow in cells with a flat anode[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 1994, 25(3): 333 - 340.
- [4] HAUPIN W E, MCGREW W C. See-Through Hall-Héroult cell [J]. Aluminum, 1975, 51(4): 273 - 275.
- [5] 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 -

长大主要表现为气泡层厚度增加, 当气泡长大到临界值时从阳极边缘脱离; 气泡层厚度约为 4 mm ; 大气泡脱离阳极表面的周期较长, 如电流密度为 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时大气泡释放周期达到 22 s ; 气泡尺寸随电流密度的增加保持不变。

3) $5 \text{ wt. \% MgCl}_2 - 53 \text{ wt. \% NaCl} - 42 \text{ wt. \% KCl}$ 熔盐电解过程中, 电解开始时阳极底部很快形成一层气膜, 在阳极底掌处未见小气泡, 随着电解继续进行, 气膜的厚度不断增加; 当气膜厚度增加到一定值后, 气泡从阳极表面脱离释放, 但此时还有大量气体滞留于阳极表面, 可以观测到阳极表面有一层气膜;

714.

- [6] XUE J L, ØYE H. Bubble Behavior-Cell voltage oscillation during aluminum electrolysis and the effects of sound and ultrasound[J]. Light Metals, 1995: 265 - 271.
 - [7] CASSAYRE L, UTIGARD T A, BOUVET S. Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anode[J]. JOM, 2002, 54(54): 41 - 45.
 - [8] CASSAYRE L, PLASCENCIA G, MARIN T, et al. Gas evolution on graphite and oxygen evolving anodes during aluminum electrolysis[J]. Light Metals, 2006: 379 - 383.
 - [9] ZHAO Z B, WANG Z W, GAO B L, et al. Anodic bubble behavior and voltage drop in a laboratory transparent aluminum electrolysis cell[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(3): 1962 - 1976.
 - [10] ZHAO Z B, GAO B L, FENG Y Q, et al. Effects of anode wettability and slots on anodic bubble behavior using transparent aluminum electrolytic cells[J]. Journal of Metal, 2017, 69(2): 281 - 291.
 - [11] HUANG Y P, WANG Z W, YANG Y J, et al. Anodic bubble behavior in a laboratory scale transparent electrolytic cell for aluminum electrolysis[J]. Metals, 2018, 8(10): 806.
 - [12] 关月超, 王壮, 牛宏坤, 等. 高温透明铝电解槽中 50 cm^2 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.
- GUAN Y C, WANG Z, NIU H K, et al. Bubble behavior on 50 cm^2 graphite anode in transparent Hall-Héroult electrolytic cell

- [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1933–1943.
- [13] 徐日瑶, 李红世. 镁电解中的阳极效应(Ⅲ)——氯气析出的界面过程[J]. 轻金属, 1985(10): 41–44.
- XU R Y, LI S H. The anode effect in magnesium electrolysis (Part III) — interfacial processes during chlorine evolution[J]. Light Metals, 1985(10): 41–44.
- [14] 邱竹贤, 张明杰, 于亚鑫, 等. 铝电解中阳极效应过程三步骤的研究[J]. 东北工学院学报, 1989(3): 221–224.
- QIU Z X, ZHANG M J, YU Y X, et al. On the three steps of anode effect process in aluminium electrolysis [J]. Journal of Northeast University of Technology, 1989(3): 221–224.
- [15] SOMMERSETH C, THORNE J R, RATVIK P A, et al. Comparing anodic bubble behavior of anodes from anisotropic and isotropic cokes in laboratory scale aluminum electrolysis cells [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166(13): 438–452.
- [16] THORNE R T, SOMMERSETH C, RATVIK A P, et al. Bubble evolution and anode surface properties in aluminum electrolysis [J]. Journal of Electrochemistry Society, 2015, 162(8): 104–114.
- [17] ZHANG K Y, FENG Y Q, SCHWARZ P, et al. A numerical assessment of bubble induced voltage drop and current flow in aluminum electrolytic cells [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2014, 44(10): 1081–1092.
- [18] PERRON A, KISS K L, PONCSAK S. Mathematical model to evaluate the ohmic resistance caused by the presence of a large number of bubbles in Hall-Héroult cells [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2007, 37(3): 303–310.
- [19] ZORIC J, SOLHEIM A. On gas bubbles in industrial aluminum cells with prebaked anodes and their influence on the current distribution [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(7): 787–794.

Bubble behavior on the graphite anode during alkali and alkali earth chloride molten salt electrolysis

HUANG Yipeng¹, YANG Youjian², WANG Zhaowen²

(1. School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000 China;

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

Abstract: Gas bubbles in electrolytic cells present a dual effect: they diminish the effective electrical conductivity, thereby increasing cell voltage and energy consumption, while concurrently enhancing mass transfer through the promotion of electrolyte convection. Current research on anode bubble behavior in molten salt electrolysis predominantly focuses on aluminum production, with limited investigation into chloride-based molten salts. This study utilized a Qiu-style transparent electrolytic cell to investigate the evolution of bubbles at a graphite anode during the electrolysis of alkali/alkaline earth metal chloride molten salts. Bubble growth and detachment processes in various chloride salt systems were recorded from side-view using a video camera, with image analysis providing parameters such as bubble diameter and bubbles layer thickness. It was found that bubble behavior during the electrolysis of NaCl, 55wt.% LiCl-45wt.% KCl, and 5 wt.% MgCl₂-53wt.% NaCl-42wt.% KCl molten salts was similar. In these systems, large bubbles periodically detached from the anode surface, exhibiting diameters of approximately 50 mm and bubble layer thicknesses ranging from 3.7 to 4 mm. Conversely, the bubble behavior in the KCl molten salt system exhibited marked differences. Bubbles detached at a significantly faster rate, with diameters around 8 mm and a layer thickness of 2 mm, and failed to coalesce into large bubbles covering the anode surface. Additionally, an anode effect was observed in NaCl molten salts when the current density exceeded 0.7 A·cm⁻². Following prolonged electrolysis, the NaCl, 5wt.% MgCl₂-53wt.% NaCl-42wt.% KCl, and KCl systems developed a reddish-brown coloration. This phenomenon is attributed to the dissolution or dispersion of electrolytically generated chlorine gas (Cl₂) in the molten electrolyte.

Key words: alkali and alkaline earth metals; chloride molten salts electrolysis; transparent electrolysis cells; graphite anode; bubble behavior; bubble diameter; bubble layer thickness; anode effect