

ДИНАМИКА ДВИЖЕНИЯ АНОДНОГО ГАЗА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СУСПЕНЗИИ «КРИОЛИТОВЫЙ РАСПЛАВ–ГЛИНОЗЕМ»

© 2017 г. А.С. Ясинский, П.В. Поляков, А.Б. Ключанцев

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 06.10.15 г., доработана 10.11.15 г., подписана в печать 12.11.15 г.

Представлены результаты физического моделирования поведения пузырьков, образуемых в результате электрохимического выделения кислорода на инертном аноде при высокотемпературном электролизе суспензии глинозема во фторидном расплаве. Рассчитаны критерии подобия, проведены опыты на водной модели электролизера с вертикально ориентированными электродами, с помощью видеосъемки получены данные о поведении пузырей в суспензии. В качестве электролита модели использовался 20 %-ный водный раствор серной кислоты с содержанием глинозема 30 об.%. Опыты проводились в интервале плотностей тока от 0,05 до 0,25 А/см². Видео снималось на камеру «Nikon D3100» с частотой съемки 30 кадр./с. Получены сведения о характере движения пузырей, количественные данные, характеризующие коалесценцию, скорость подъема пузырей. Для определения средней скорости подъема было проанализировано 125 пузырей. Они имели толщину от 0,8 до 2,3 мм. Режим движения пузырей являлся снарядным при скорости их подъема 1,0–2,3 см/с. Толщина пузырькового слоя составила около 5 мм. Дальнейшие исследования будут направлены на получение новых данных о поведении пузырей при разных значениях содержания твердой фазы, плотности тока, угла наклона электродов, гранулометрического состава.

Ключевые слова: метод анализа размерностей, критерии подобия, электролиз высокотемпературных суспензий, газогидродинамика в неньютоновских жидкостях, инертные аноды, низкотемпературный электролиз криолит-глиноземных расплавов, получение алюминия.

Ясинский А.С. — аспирант кафедры металлургии цветных металлов СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: ayasinskiykrsk@gmail.com.

Поляков П.В. — докт. хим. наук, проф., профессор-консультант этой кафедры. E-mail: p.v.polyakov@mail.com.

Ключанцев А.Б. — ст. науч. сотр. этой кафедры. E-mail: akeyev@gmail.com.

Для цитирования: Ясинский А.С., Поляков П.В., Ключанцев А.Б. Динамика движения анодного газа в высокотемпературной суспензии «криолитовый расплав–глинозем» // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 1. С. 13–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-13-18.

Yasinsky A.S., Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B.

Anode gas dynamics in high-temperature cryolite melt-alumina slurry

The paper shows the results of simulating physical behavior of bubbles formed by oxygen electrowinning on an inert anode during high-temperature alumina slurry electrolysis in a fluoride melt. As part of the study, similarity criteria were calculated with experiments conducted on a water-based model of a cell with vertical electrodes, and the data on bubble behavior in slurry was obtained by video recording. The 20 % aqueous sulfuric acid solution with 30 vol.% alumina content was used as electrolyte for the model. Experiments were conducted in the electric current density range from 0,05 to 0,25 A/cm². The video was recorded using the Nikon D3100 camera with 30 frames per second rate. The motion pattern of bubbles was obtained along with the quantitative data describing coalescence and bubble rise velocity. 125 bubbles with a thickness of 0,8 to 2,3 mm were analyzed to determine the average bubble rise velocity. Bubbles rose in a slug regime at 1,0–2,3 cm/s. The thickness of a bubble layer was about 5 mm. Further studies will be conducted to obtain new data on the bubble behavior at different solid contents, current densities, electrodes inclination angles, and particle size distributions.

Keywords: dimension analysis method, similarity criteria, high-temperature slurry electrolysis, non-Newtonian fluid physics, inert anodes, low-temperature electrolysis of cryolite-alumina melts, aluminum electrowinning.

Yasinskiy A.S. — postgraduate student at Department of non-ferrous metals, Siberian Federal University (SFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskii rabochii, 95). E-mail: ayasinskiykrsk@gmail.com.

Polyakov P.V. — Dr. Sci. (Chem.), prof., professor-consultant at Department of non-ferrous metals, SFU. E-mail: p.v.polyakov@mail.com.

Klyuchantsev A.B. — senior researcher at Department of non-ferrous metals, SFU. E-mail: akeyev@gmail.com.

Citation: Yasinsky A.S., Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B. Dinamika dvizheniya anodnogo gaza v vysokotemperaturnoi suspenzii «kriolitovyi rasplav–glinozem». *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 1. P. 13–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-13-18.

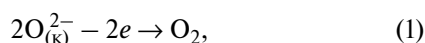
Введение

В настоящее время единственным способом промышленного производства алюминия является способ Эру—Холла, согласно которому оксид алюминия подвергают электролитической диссоциации в криолитовом расплаве при температуре ~960 °С между горизонтально расположенными электродами с разностью потенциалов ~4,2 В. Одна из актуальных проблем алюминиевой промышленности — создание инертных анодов, разработкой которых занимаются алюминиевые компании и институты во всем мире.

Другим направлением развития способа Эру—Холла является низкотемпературный электролиз в расплавах солей с низкой температурой ликвидуса (менее 700 °С — например, KF—AlF₃). На сегодняшний день ни одна из разработок не получила промышленного применения. Для дальнейшего развития способа Эру—Холла, включая разработку инертных анодов и низкотемпературного электролиза, требуется проведение фундаментальных исследований, среди которых отдельное место занимают метод физического моделирования и теория подобия.

Теория подобия широко используется для решения различных задач механики, газогидродинамики и других наук [1, 2]. Большинство задач, требующих физического моделирования, не обходится без расчета критериев подобия. Статья посвящена решению задачи газодинамики электролитически образованных пузырей кислорода при производстве алюминия новым способом. В его основе лежит низкотемпературный электролиз суспензии с вертикальным расположением электродов с использованием инертных анодов [3—5]. В литературе отсутствует информация о движении пузырей при электролизе в условиях стесненного движения, ограниченного поверхностью электрода и слоем суспензии.

Получение алюминия низкотемпературным ($t \approx 700$ °С) электролизом с высоким содержанием нерастворенного глинозема (>30 об.%) существенно ограничивает возможности визуального наблюдения за происходящими при этом явлениями. Моделировалось движение пузырей кислорода, образующихся на поверхности электрода, в результате электрохимического разложения глинозема во фторидном расплаве согласно реакции



где ион $\text{O}_{(\text{k})}^{2-}$ входит в состав оксифторидного комплекса $\text{O}_{(\text{k})}^{2-}$.

Характер движения пузырей определяется ключевыми технологическими показателями электролиза — такими, как межполюсное расстояние, удельный расход электроэнергии, выход по току. Искомые в задаче параметры, характеризующие поведение пузырей, — скорости подъема и роста пузырей, толщина пузырькового слоя. Стоит отметить, что характер движения пузырей — не главный, а лишь частный вопрос в решении задачи создания и развития нового способа производства алюминия с использованием инертных анодов. Отдельного внимания заслуживают вопросы коррозии металлического анода в суспензии, анодного и катодного перенапряжений и массопереноса в процессе электролиза, электропроводности суспензий. Рассмотрению этих вопросов будут посвящены следующие работы.

Физическое моделирование

Задачей моделирования поведения электролитически образованных пузырей в расплавленных солях занимались авторы работ [6—13]. Требовалось изучение на низкотемпературной модели газогидродинамических явлений, происходящих в электролизере. Согласно работе [8], уравнение, описывающее движение газа в жидкой среде (без взвесей), имеет вид

$$\omega = f(h, \nu, l, g, \gamma, \sigma), \quad (2)$$

где ω — скорость движения пузырьков, м/с; h — высота электрода, м; l — межполюсное расстояние, м; ν — удельная скорость газовой выделения, м³/(м²·с); ν — кинематическая вязкость, м²/с; g — ускорение силы тяжести, м/с²; γ — плотность электролита, кг/м³; σ — поверхностное натяжение электролита, Дж/м² (кг/с²).

Механизм движения пузырьков кислорода в суспензии не будет отличаться от механизма движения хлора [8] и углекислого газа [9]. Уравнение (2) будет справедливо и для решаемой задачи. Применяя метод анализа размерностей и π -теорему, можно преобразовать выражение (2) в критериальное уравнение, состоящее из безразмерных комплексов (критериев подобия) и симплексов.

Зададим три основных параметра: ν, γ, h . Тогда критериальное уравнение примет вид

$$\frac{\omega}{\nu^{a_1} \gamma^{a_2} h^{a_3}} = f \left(\frac{\nu}{\nu^{b_1} \gamma^{b_2} h^{b_3}}, \frac{l}{\nu^{c_1} \gamma^{c_2} h^{c_3}}, \frac{g}{\nu^{d_1} \gamma^{d_2} h^{d_3}}, \frac{\sigma}{\nu^{e_1} \gamma^{e_2} h^{e_3}} \right). \quad (3)$$

Таблица 1
Критерии подобия

Критерий	Показатель степени при параметре								Примечание
	ω	h	l	v	ν	g	σ	γ	
π_1	1	1	0	0	-1	0	0	0	Критерий Рейнольдса
π_2	0	1	0	1	-1	0	0	0	Критерий Бухбиндера
π_3	0	3	0	0	-2	1	0	0	Критерий Галилея
π_4	0	1	0	0	-2	0	1	-1	Критерий Вебера
π_5	0	1	-1	0	0	0	0	0	Геометрический симплекс

Для определения первого критерия, находящегося в левой части уравнения (3), нужно найти значения a_1, a_2, a_3 в выражении

$$[L][T]^{-1} = ([L]^2[T]^{-1})^{a_1}([M][L]^{-3})^{a_2}[L]^{a_3}. \quad (4)$$

Решая систему уравнений

$$\begin{cases} 2a_1 - 3a_2 + a_3 = 1, \\ a_2 = 0, \\ -a_1 = -1, \end{cases} \quad (5)$$

получим

$$\begin{cases} a_1 = 1, \\ a_2 = 0, \\ a_3 = -1. \end{cases} \quad (6)$$

Таким образом, первый критерий подобия π_1 будет иметь вид

$$\pi_1 = \omega h / \nu. \quad (7)$$

Очевидно, первый критерий является критерием Рейнольдса. Расчет остальных критериев подобия можно произвести аналогичным образом. Результаты представлены в табл. 1.

Критерий π_2 по предложению авторов [8] назван критерием Бухбиндера. Он известен в литературе и как модифицированный критерий Рейнольдса.

Таким образом, критериальное уравнение будет иметь вид

$$\frac{\omega h}{\nu} = B \left(\frac{\nu h}{\nu \gamma} \right)^m \left(\frac{g h^3}{\nu^2} \right)^n \left(\frac{\sigma h}{\nu^2 \gamma} \right)^q \left(\frac{h}{l} \right)^p. \quad (8)$$

Полученные критерии подобия согласуются с результатами анализа подобия в [8]. Уточнения потребовал критерий Вебера, представленный в [8] в виде

$$\pi_4 = \sigma / (\gamma h^2), \quad (9)$$

так как он имеет размерность $[м/с^2]$. Предложен-

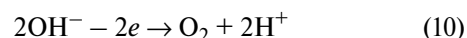
ный авторами настоящей статьи критерий $\pi_4 = \sigma h / (\nu^2 \gamma)$ является безразмерным.

Сравнивая критерии подобия, можно сделать вывод о подобию высокотемпературного электролизера и модели (ячейки, использующей электролиз 20 %-ного раствора серной кислоты). Результаты численного расчета представлены в табл. 2. Авторами были введены дополнительно неньютоновский симплекс, характеризующий отношение объема твердой фазы к общему объему суспензии, и седиментационный симплекс, отражающий отношение плотностей жидкости и твердой фазы.

Из табл. 2 следует, что данные, полученные на модели, можно экстраполировать на исследуемое явление с достаточной достоверностью.

Результаты водного моделирования

По результатам анализа подобия была сконструирована электрохимическая ячейка, в которой осуществлялся электролиз воды в суспензии, состоящей из глинозема и 20 %-ного раствора серной кислоты. Содержание глинозема в суспензии задано равным 30 об.%. Стенки ячейки состояли из органического стекла толщиной 1 мм. Поведение пузырей кислорода, образующихся в результате реакции



на поверхности анода после формирования избыточного кислородного слоя, было снято на видеокамеру «Nikon D3100» с частотой съемки 30 кадр./с. Получены сведения о характере движения и роста пузырей.

Согласно реакции (10), электролиз воды в кислой среде сопровождается увеличением кислотности прианодного слоя, что, в свою очередь, влияет на потенциал анода, а значит, и на смачиваемость поверхности электрода электролитом. Таким об-

Таблица 2
Анализ подобия

Параметр	Натура	Модель
Электролит	50 мол.%KF–50%AlF ₃	20 % H ₂ SO ₄
Температура, °С	700	50
Плотность электролита, кг/м ³	2114	1120
Кинематическая вязкость электролита, м ² /с	1,28·10 ⁻⁶	7,41·10 ⁻⁷
Динамическая вязкость электролита, Па·с	0,00271	0,00083
Поверхностное натяжение электролита, Н/м	0,138	0,0746
Удельная скорость газовыделения, м ³ /(м ² ·с)	0,0001	0,0002
Анодная плотность тока, А/см ²	0,073	0,25
Высота электрода, м	0,15	0,075
Межполюсное расстояние, м	0,02	0,010
Критерии подобия:		
Критерий Бухбиндера	16,24	16,24
Критерий Галилея	2·10 ¹⁰	1,2·10 ¹⁰
Критерий Вебера	5,96·10 ⁶	9,8·10 ⁶
Геометрический симплекс	7,5	7,5
Неньютоновский симплекс	0,3	0,3
Седиментационный симплекс	0,47	0,83

разом, кислотность прианодного слоя имеет определенное влияние на форму пузырей, а следовательно, и на характер их течения, но это влияние невелико и не требует уточнения критериев подобия, учитывая приближенный характер моделирования.

Динамика изменения длины четырех пузырей, последовательно коалесцирующих в один пузырь, представлена на рис. 1.

Наблюдение за ростом пузырей проводили при плотности тока 0,05 А/см² в нижней части анода (0–20 мм). Увеличение объема пузырей в зависимости от времени наиболее явно было заметно по

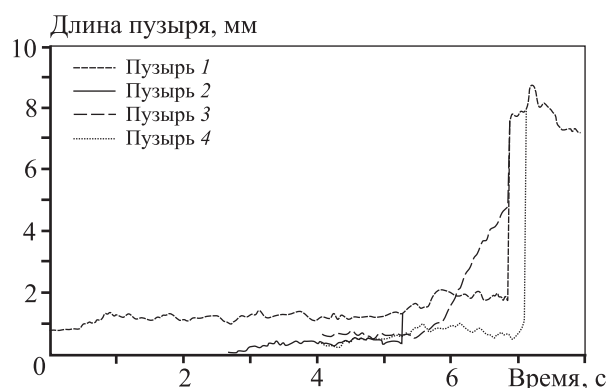


Рис. 1. Последовательная коалесценция пузырей 1–4

увеличению их длины (см. рис. 1). Прирост объема пузыря достигается абсорбцией газа из электролита, но главным образом — коалесценцией. Наличие суспензии, затрудняющей подъем пузырей, приводит к интенсивной коалесценции, так что режим течения пузырей в прианодном слое становится близок к снарядному [14]. Толщина трехфазного слоя электролит–газ–суспензия (пузырькового слоя) составляет ~5 мм. Это позволяет предположить, что электролиз возможен при $l \sim 10$ мм.

Определена средняя скорость (ω_{cp}) подъема 125 пузырей при разных плотностях тока и на разных высотах. Результаты представлены на рис. 2.

Величина ω_{cp} зависит от высоты. В значительной мере влияние на скорость подъема пузырей оказывают коалесценция и наличие суспензии глинозема. Максимум ω_{cp} наблюдается на высоте электрода 50 мм. После этого скорость начинает снижаться, так как пузыри приближаются к зоне повышенного гидродинамического сопротивления — горизонтальному слою суспензии с пузырями. Этот слой характеризуется повышенным содержанием пузырей по сравнению с изначальной суспензией. Пузыри больших размеров, образующиеся при более высоких плотностях тока (0,2 и 0,25 А/см²), легче проходят границу электролит–

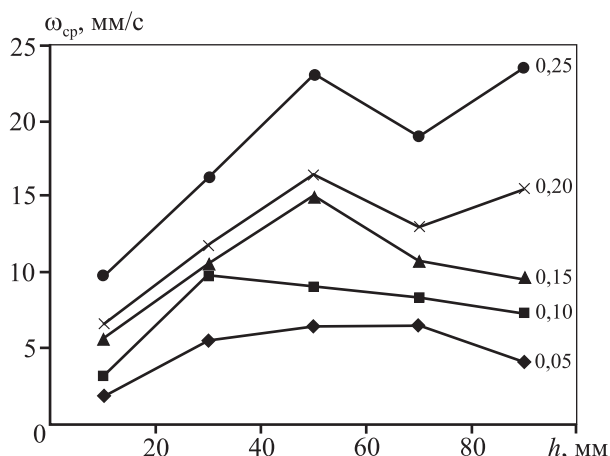


Рис. 2. Зависимость скорости подъема пузырей от плотности тока (цифры при кривых, А/см²) на разных высотных отметках

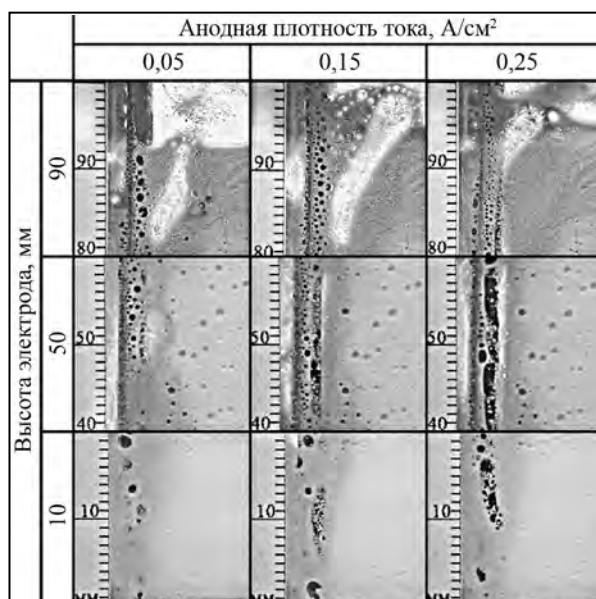


Рис. 3. Вид пузырей на разной высоте при различных плотностях тока

воздух, что сказывается на их скорости подъема в верхних частях электрода (80–100 мм).

Значения ω_{cp} , измеренные в работе [15] в различных расплавах, составляли 20–35 см/с для пузырей диаметром 1–2 мм. В случае стеснения пузырькового слоя скорость подъема пузырей, ширина которых достигала от 0,8 до 2,3 мм, составляла от 1 до 2,3 см/с. На рис. 3 показаны пузыри на разной высоте при различных плотностях тока.

Все изображения были сняты спустя ~30 с после начала электролиза. При приближении к границе электролит–воздух пузыри образуют своеобразный газовый «канал», отчетливо видный при более высоких плотностях тока (0,15 и 0,25 А/см²).

С этим «каналом» коалесцируют поднимающиеся пузыри. Можно также наблюдать горизонтальный слой суспензии с пузырями на границе электролит–воздух. Пузыри, проходя через этот слой, испытывают повышенное сопротивление и отклоняются от первоначального вертикального направления.

Заключение

Режим движения пузырей является снарядным при скорости их подъема 1,0–2,3 см/с. Толщина пузырькового слоя составляет ~5 мм. Эвакуация анодного газа из столь плотной суспензии в условиях свободной конвекции достаточно эффективна и не ведет к чрезмерно высокому газонаполнению прианодного слоя. Дальнейшие исследования будут направлены на получение новых данных о поведении пузырей при варьировании содержания твердой фазы, плотности тока, наклона электродов, разным гранулометрическим составе.

Литература

1. *Кирпичев М.В.* Теория подобия. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
2. *Хантли Г.* Анализ размерностей / Пер. с англ. А.Ф. Ульянова. Под ред. И.Т. Аладьева, К.Д. Воскресенского. М.: Мир, 1970.
3. *Симаков Д.А.* Разработка основ технологии получения алюминия электролизом суспензий глинозема во фторидных расплавах с целью улучшения технических и экологических показателей процесса Эру–Холла: Дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2006.
4. *Поляков П.В., Симаков Д.А.* Способ получения металлов электролизом расплавленных солей: Пат. 2274680 (РФ). 2006.
5. *Поляков П.В., Симаков Д.А.* Многополярная электролизная ванна для получения жидких металлов электролизом расплавов и способ установки электролизных ванн: Пат. 2275443 (РФ). 2006.
6. *Helmut Vogt.* Gas-evolving electrode // Comprehensive treatise of electrochemistry. N.-Y.; London: Plenum press, 1983. Vol. 6. P. 445–489.
7. *Paul J. Sides.* Phenomena and effects of electrolytic gas evolution // Modern aspects of electrochemistry. N.-Y.; London: Plenum press, 1986. No. 18. P. 303–355.
8. *Укие Е.А., Полякова Г.В., Медвецкая Г.А.* Динамика хлора и магния при электролизе расплавлен-

- ных хлоридов // Журн. прикл. химии. 1960. No. 10. С. 2279—2284.
9. *Morshed Alam, Yos Morsi, William Yang, Krishna Mohanarangam, Geoff Brooks, John Chen.* Investigation of electrolytic bubble behavior in aluminum smelting cell // *Light Metals*. 2013. P. 591—596.
 10. *Laurent Cassayare, Torstain A. Utigart, Sylvie Bouvet.* Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes // *JOM*. 2002. May. P. 41—45.
 11. *Subrat Das, Lanka Dinushke Weerasiri, Veeriah Jegatheesan.* Bubble flow in static magnetic field // *Light Metals*. 2015. P. 789—793.
 12. *Are J. Simonsen, Kristian Etienne Einarsrud, Ingo Eick.* The impact of bubble-bubble interaction on anodic gas release: a water model analysis // *Light Metals*. 2015. P. 795—800.
 13. *Alexandre Perron, Lazlo I. Kiss, Sandor Poncsak.* Regimes of the movement of bubbles under the anode in an aluminum electrolysis cell // *Light Metals*. 2005. P. 565—570.
 14. *Кутенов А.М., Полянин А.Д., Запryanов З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А.* Химическая гидродинамика: Справ. пос. М.: Квантум, 1996.
 15. *Шестаков В.М., Поляков П.В., Бурнакин В.В.* Скорость всплывания одиночных пузырей в расплавленных солях // *Теорет. основы хим. технологии*. 1984. Т. XVIII. No. 3. С. 118—126.
 - num production by molten salt electrolysis]: Pat. 2274680 (RF). 2006.
 5. *Polyakov P.V., Simakov D.A.* Mnogopolyarnaya elektroliznaya vanna dlya polucheniya zhidkikh metallov elektrolizom rasplavov i sposob ustanovki elektroliznykh vann [Multipolar electrolysis cell for liquid metals production by melts electrolysis and a method of an electrolysis cells installation]: Pat. 2275443 (RF). 2006.
 6. *Helmut Vogt.* Gas-evolving electrode. In: *Comprehensive treatise of electrochemistry*. N.-Y.; London: Plenum press, 1983. Vol. 6. P. 445—489.
 7. *Paul J. Sides.* Phenomena and effects of electrolytic gas evolution. In: *Modern aspects of electrochemistry*. N.-Y.; London: Plenum press, 1986. No. 18. P. 303—355.
 8. *Ukshe E.A., Polyakova G.V., Medvetskaya G.A.* Dinamika khloro i magniya pri elektrolize rasplavlennykh khloridov [Chlorine and magnesium dynamics at molten chloride electrolysis]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1960. No. 10. P. 2279—2284.
 9. *Morshed Alam, Yos Morsi, William Yang, Krishna Mohanarangam, Geoff Brooks, John Chen.* Investigation of electrolytic bubble behavior in aluminum smelting cell. *Light Metals*. 2013. P. 591—596.
 10. *Laurent Cassayare, Torstain A. Utigart, Sylvie Bouvet.* Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes. *JOM*. 2002. May. P. 41—45.
 11. *Subrat Das, Lanka Dinushke Weerasiri, Veeriah Jegatheesan.* Bubble flow in static magnetic field. *Light Metals*. 2015. P. 789—793.
 12. *Are J. Simonsen, Kristian Etienne Einarsrud, Ingo Eick.* The impact of bubble-bubble interaction on anodic gas release: a water model analysis. *Light Metals*. 2015. P. 795—800.
 13. *Alexandre Perron, Lazlo I. Kiss, Sandor Poncsak.* Regimes of the movement of bubbles under the anode in an aluminum electrolysis cell. *Light Metals*. 2005. P. 565—570.
 14. *Kutepov A.M., Polyanin A.D., Zapryanov Z.D., Vязьмин А.В., Казенин Д.А.* Khimicheskaya gidrodinamika [Chemical hydrodynamics]. Moscow: Kvantum, 1996.
 15. *Shestakov V.M., Polyakov P.V., Burnakin V.V.* Skorost' vsplyvaniya odinochnykh puzyrei v rasplavlennykh so-lyakh [Single bubbles vertical velocity in molten salts]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 1984. Vol. XVIII. No. 3. P. 118—126.

References

1. *Kirpichev M.V.* Teoriya podobiya [Theory of similarity]. Moscow: Izdatel'stvo akademii nauk SSSR, 1953.
2. *Huntley H.E.* Analiz razmernostei [Dimensional analysis]. Moscow: Mir, 1970.
3. *Simakov D.A.* Razrabotka osnov tekhnologii polucheniya alyuminiya elektrolizom suspenzii glinozema vo ftoridnykh rasplavakh s tsel'yu uluchsheniya tekhnicheskikh i ekologicheskikh pokazatelei protsessa Eru—Holla [Aluminum electrowinning from alumina slurry in fluoride melts fundamentals development to increase Hall—Heroult technical and ecological characteristics]: Dissertation of PhD. Krasnoyarsk: GUTSMiZ, 2006.
4. *Polyakov P.V., Simakov D.A.* Sposob polucheniya metallov elektrolizom rasplavlennykh solei [A method of alumi-