

熄灭阳极效应机理¹

王克复

(郑州轻金属研究院)

摘 要

用电场极化和电吸附观点探讨了铝电解中的熄灭阳极效应机理,并以氧化铝浓度和临界电流密度相联系,分析了熄灭自然阳极效应和诱发阳极效应成败的因果关系。

关键词: 阳极效应 极化 电吸附

铝电解时发生的阳极效应(AE),是由于电解质中的氧化铝(Al_2O_3)贫乏,阳极底掌近区形成气膜、阻滞电流通过所致。然而,关于气膜成因,有人认为是 Al_2O_3 贫乏造成的湿润性改变,另有人认为 Al_2O_3 贫乏的本身是阳极气泡荷电量改变造成的,也有人认为发生AE是由于阳极过程的改变,即氟放电所致,等等,众说纷纭。本文则从电场极化与电吸附观点来探讨气膜的成因,并且试图以去极化论点来建立熄灭AE机理。

1 阳极效应机理

我们采用自行研制的一种小型惰性快速测量铝电解槽内 Al_2O_3 浓度的传感器(见图1),于1990年底测量了64台预焙槽内的 Al_2O_3 浓度值。其中,2台浓度为2.2 wt.-%和1.7 wt.-%的槽,测后不久即发生AE;其余浓度为3 wt.-%以上的槽,15 min内未见发生AE。另用由热压成型氮化硼作绝缘套管制成的传感器测量了23台自焙槽内的 Al_2O_3 浓度值,其中,有1台浓度为1.68 wt.-%(化学分析为1.66 wt.-%)的槽不到1 min即发生AE。其余高浓度槽在15 min内也未见发生AE。从上述情况分析,工业铝电解槽的电解

质缺 Al_2O_3 是发生AE的主要诱因。 Al_2O_3 缺乏导致氧离子放电不足、电子流减少、槽电压升高;并促使氟氧离子联合放电,生成四氟化碳(CF_4)。该气体为极性分子、电偶矩为 $D=1.83$ 德拜。

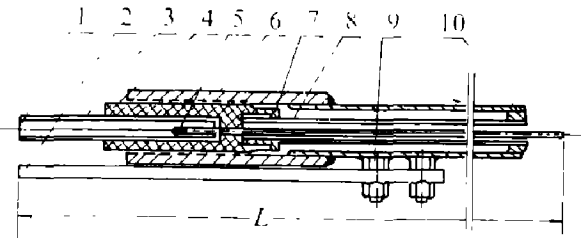


图1 Al_2O_3 浓度传感器

- 1—阳极; 2—阴极板; 3—绝缘层;
4—绝缘管; 5—阳极杆; 6—外套;
7—105 粘结剂; 8—瓷管;
9—粘结剂; 10—螺杆螺母

无论是非极性分子或极性分子,在电场作用下都会产生与电场方向相反的诱导偶极矩,其表达式为:

$$M = a_1 E \quad (1)$$

式中 a_1 为极化率; E 为电场强度

CF_4 和 CO 、 CO_2 等气体按(1)式获得电偶极矩后,便在阳极下一并形成气膜。气膜极化过程大约在 $10^{-15} \sim 10^{-16}$ s 内完成。因此,可以

^①于1992年6月13日收到

断定阳极表面析出气体形成气膜的过程也是非常迅捷的。

极化了的的气体分子受到的阳极电场吸力,原则上可用库伦定律表达:

$$F = kQ_1Q_2 / r^2 \quad (2)$$

式中 Q_1 , Q_2 分别为阳极电荷和气体分子极化后生成的电荷; r 为电荷间距。因 r 很小, F 较大, 极化了的的气膜被阳极紧紧地吸附着。同时, 排挤电解质溶液阻滞其与阳极表面的接触。

气膜在高温(950~1050 °C)、高电场(8×10^{11} V/m)下被电离, 首先出现小弧光放电, 导致近区电场强度迅速降低、弧光自行熄灭。接着, 电场强度再度增加, 弧光放电再次出现。形成弧光起燃与熄灭周而复始地进行的局面。这是弧光本身近似于差复激发电机伏安软特性所确定的行为, 也是在阳极周边经常出现此起彼伏的闪烁小弧光的根源。

2 熄灭阳极效应机理

既然铝电解中的 AE 源于气体分子电场极化与电吸附所膜。那么, 将电解槽的阴阳极短路, 使气膜的电场强度趋近于零, 则极化将不复存在、电吸附将被消失。这个熄灭 AE 的办法要比高频去极化法简单得多。对此, Paulsen 等作了有关实验, 现据其叙述内容绘制成原理示意图, 见图 2。该法的实质为: 当发生 AE 时, 气动开关 K 自动闭合, AE 立即熄灭。

由于当时选用的开关是普通开关, 动静触点常出现烧焊连结现象, 为此串联了铝保险片 B, 以便当开关不能断开时靠 B 熔断来恢复电解槽的工作。这种简单的短路去极化熄灭 AE 法, 不仅速度快, 而且可以自动化, 又能用计算机程控。

此外, 还有用大耙子扒阳极底掌, 用压缩空气吹动、用漏铲搅动电解质等传统处理办法。这些方法的实质都是破坏部分气膜层, 使这小面积阳极表面与电解质和铝液有较好的接

触, 让大量电流由阳极通过。未被破坏的气膜则承受效应电压, 以此产生突然性短路降压。前被极化的气体分子正、负电荷中心恢复极化前的位置, 或者互相重合, 这样, 这些气体就不再显电性而成为中性分子, 且不受阳极电场束缚, 并随着电解质的不断旋转流动而逃逸。其结果, 气膜被破坏, AE 被熄灭。

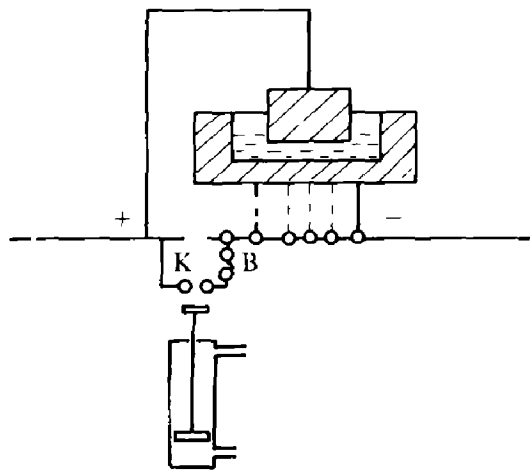


图2 短路法去AE示意图^[7]

所有熄灭 AE 的办法都必须及时补加 Al_2O_3 , 否则, 熄灭后 AE 可能复发。因此, Paulsen 等提出; 在开关短路熄灭 AE 前, 加料后须等待 2 min 以便补充氧离子, 使它阳极得到正常放电。

3 实验

我们研制成一种线性积分电源, 将它的正负极接到 Al_2O_3 浓度计传感器的对应电极上。然后, 放入盛满 950 °C 左右的电解质的槽中, 在 1 min 内将电源电压从零升到 5.5 V 左右, 使出现峰值电流。这时气膜阻挡层形成, 阳极电流趋近于零。而后将电源回归零位, 使气膜消失、AE 熄灭。如是重复, 便可在函数记录仪上记下一个又一个的阳极电流和反极化电流波形。见图 3。需要指出的是, 在坩埚中的电解质没有流动、对阳极表面不存在冲刷力, 然而气膜仍可在电场变化条件下重复地生成或消失。从波形图可看出, 高浓度也可发生 AE。

以上实验表明, AE 的生成与熄灭是电场

强度增加或消失的结果, 也是气体极化和电吸附或消失的结果。

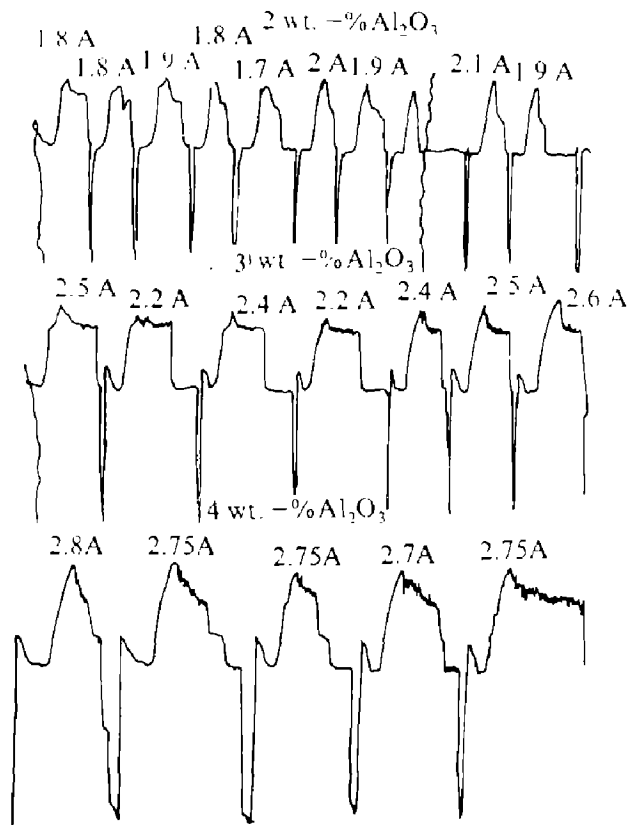


图3 阳极电流和反极化电流波形图

4 讨论

下面将 Al_2O_3 浓度和临界电流密度相联系, 讨论熄灭自然(缺 Al_2O_3)AE 和熄灭诱发(提升阳极)AE 的成、败原因。为此, 按照文献 [2] 的方法直行了试验, 并获得图 4 所示结果。

图 4 中线左上方为 AE 区, 右下方为工作区。设在工作点发生 AE 时, 去极化短路开关立即自动闭合, AE 立即熄灭。若工作点没有变化, 则阳极电流密度值和 Al_2O_3 浓度也未变化, AE 熄灭后必然复发。如果等待 2 min 让加入的 Al_2O_3 得到分解, 工作点则从 a 点移至 b 点, 此时 $cd < ccd$, AE 熄灭后将不再复发。

若将阳极提升诱发 AE 后, 又立即复位, 工作点仍在 d 点。开关闭合, AE 熄灭。

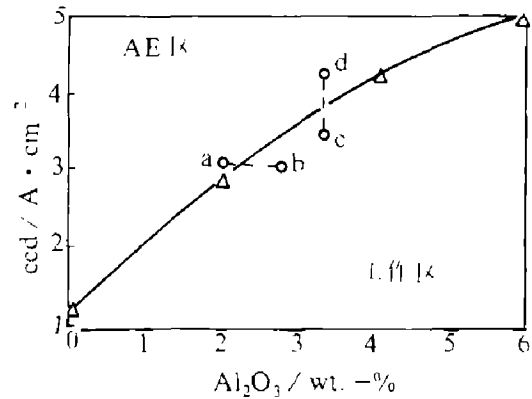


图4 Al_2O_3 浓度与临界电流密度(ccd)

5 结论

(1) 理论分析实验证明, 传统和开关熄灭 AE 法, 都遵从短路去极化作用机理;

(2) 开关短路去极化法能熄灭铝电解中的 AE, 且有简单、自控程度高等优点, 值得进一步研究开发。

参加有关实验的有张金平、张凤云、邱仕麟等十几名高级工程师和工程师, 在编、审本文时又有张大有教授给与多方面的指导和帮助。作者愿借此机会向他们一并表示感谢。

参考资料

- 1 邱竹贤, 冶金物理化学, 上海: 科技出版社, 1985, 166-171.
- 2 王克复, 张凤云, 铝镁通讯, 1988, (1): 6-12
- 3 谢有畅, 邵美成, 结构化学(7 edn) 北京: 高等教育出版社, 208.
- 4 米哈依洛夫 M M(著), 张荣祥(译), 电工材料学(2 edn), 北京: 高等教育出版社, 1956, 44.
- 5 张明杰, 东北工学院学报, 1984, (1): 56.
- 6 Paulsen K A, In: Light Metals, 1986, 377-383.
- 7 王克复, 弘烈, 见: 刘金朴, 尹守义主编, 首届轻金属冶金学术会议论文集, 郑州, 1986, 9.