

大型预焙铝电解槽 生产实践

田应甫 编著



中南工业大学出版社

大型预焙铝电解槽 生产实践

田应甫 编著

中南工业大学出版社

大型预焙铝电解槽生产实践

田应甫 编著

责任编辑:邓立荣

*

中南工业大学出版社出版发行

湖南大学印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本:850×1168 1/32 印张:7 字数:179千字

1997年1月第1版 1997年1月第1次印刷

印数:0001-2000

*

ISBN 7-81020-986-8/TF·037

定价:10.00元

本书如有印装质量问题,请直接与生产厂家联系调换

厂址:湖南长沙 邮编:410082

前 言

自 80 年代初我国引进 160kA 中心下料预焙槽系列建成投产以来,十余年间又有类似的四个系列(青海一期、贵铝三期、青海二期和平果一期)相继投产,同期投产的还有一个 135kA 系列(包头)和一个 155kA 系列(白银)中心下料预焙槽,至此,中心下料预焙槽炼铝已在我国铝电解行业占据了主要地位。到本世纪末,我国有色金属产量要登上年产量 300 万吨的第三高度,其中铝的年产量将达近 200 万吨,未来几年间还会有一批大、中型铝厂新建或改建,技术趋势仍以大型中间下料预焙槽为主,因此,培养和造就一大批能够正确操作和管理大型中间下料预焙槽的人员,提高他们的技术水平和管理水平,显得十分必要。

本书是作者十余年来深入理解和实践日轻提供的电解《操业基准作业基准》的总结,并结合实践中正反两方面的经验及教训,以及个人的体会而写成的。其宗旨是详细介绍大型中间下料预焙槽生产中的正确操作过程和现场基础管理,并力图说明每项操作和管理的实质与内涵,让读者能

提高操作和管理水平。考虑到现代工人已具有一定的文化基础,为了提高他们的整体技术素质,本书还对铝的基本性质和用途、炼铝用原材料、电解槽基本结构、计算机管理和烟气净化等作了适当介绍;鉴于铝锭铸造是电解厂一个重要生产环节,本书对该生产过程也作了详细介绍。

全书共分15章,分别由田应甫(第1、2、3、4、5、6、7、8、10、11、12、13、14、15章)、陈柱(第9章)编写,田应甫负责主编。

本书全稿经平果铝业公司殷恩生副总经理,中南工业大学蔡祺风教授审阅,并提出宝贵意见,在此深表感谢。余茂、陈柱、梁韬同志帮助整理了部分书稿,蔡祺风教授与王涌波同志负责了全书的清样校核,也借此表示谢意。

本书可作为大型中间下料预焙槽操作工、班、组长、区长的培训教材和自学资料,也可作为本专业大、中专毕业生走向工作岗位的过程过渡阅读材料。

由于作者水平有限,书中错误难免,恳请读者批评指正。

编 者

1993年3月

目 录

1 铝的性质及用途	(1)
2 铝电解基本理论知识	(4)
2.1 铝电解基本原理	(4)
2.2 铝电解质及其性质	(5)
2.3 几种添加剂对电解质性质的影响	(12)
2.4 两极副反应	(15)
2.5 阳极效应	(18)
3 铝电解所用物料及能源	(21)
3.1 铝电解生产流程	(21)
3.2 原料——氧化铝	(21)
3.3 副原料——氟化盐	(25)
3.4 阳极材料	(28)
3.5 铝电解的能源——直流电能	(32)
4 铝电解槽	(34)
4.1 铝电解槽的发展	(34)
4.2 铝电解槽结构	(37)
5 铝电解槽的预热与起动	(47)
5.1 预热方法概述	(47)
5.2 铝电解槽起动	(52)
5.3 引进的 160kA 预焙槽预热起动过程介绍	(54)
6 铝电解槽主要操作	(66)
6.1 阳极更换	(66)
6.2 出铝	(71)
6.3 熄灭阳极效应	(74)

6.4	抬母线作业.....	(76)
6.5	三点测量作业.....	(78)
7	铝电解槽非正常期生产管理.....	(80)
7.1	铝电解槽起动初期管理.....	(80)
7.2	起动后期管理.....	(84)
8	铝电解槽正常生产管理.....	(92)
8.1	槽电压管理.....	(92)
8.2	加料管理.....	(96)
8.3	电解质成分管理.....	(99)
8.4	铝水高度和吸出量管理	(102)
8.5	极上保温材料及效应管理	(107)
8.6	原铝质量管理	(109)
9	铝电解生产的计算机控制	(112)
9.1	铝电解生产中计算机控制应用历史	(112)
9.2	铝电解生产中的计算机控制	(114)
9.3	槽控箱的组成和操作	(120)
9.4	计算机报表及分析	(127)
10	病槽及防治.....	(129)
10.1	病槽的形成及处理.....	(129)
10.2	病槽的预防.....	(139)
10.3	事故及处理.....	(144)
11	铝电解的电流效率.....	(148)
11.1	铝电解的电流效率.....	(148)
11.2	电流效率降低的原因.....	(151)
11.3	提高电流效率的途径.....	(154)
12	铝电解的电能消耗.....	(160)
12.1	铝电解的电能消耗.....	(160)
12.2	降低铝电解电能消耗的途径.....	(162)
13	铝电解生产中的常规测量.....	(167)

13.1	阳极电流分布测量	(167)
13.2	铝水、电解质高度测量	(169)
13.3	极上保温料测量	(170)
13.4	浅极形状测量	(171)
13.5	阴极电流分布测量	(173)
13.6	电解质温度测量	(175)
13.7	炉底隆起测量	(176)
13.8	槽帮形状测量	(178)
13.9	炉底电压降测量	(181)
14	铝电解槽阴极内衬破损及对策	(183)
14.1	铝电解槽阴极内衬破损形式	(183)
14.2	阴极内衬破损原因	(187)
14.3	延长阴极内衬使用寿命	(193)
14.4	破损槽的确认与维护	(198)
15	铝电解槽烟气净化及原料输送	(201)
15.1	铝电解烟气中的有害物	(201)
15.2	铝电解烟气的净化方法	(203)
15.3	烟气干法净化工艺设备配置	(205)
15.4	原料输送及电解槽供配料	(210)

1 铝的性质及用途

铝是自然界中分布极广的元素之一,地壳中铝的含量约为 7.35%,仅次于氧和硅而居第三位。由于铝是化学性质极为活泼的元素,所以在自然界中未发现单质的金属铝,而是以铝的各种化合物存在。

铝的矿石在自然界中已发现有 250 多种,其中最常见的是硅酸盐族,以及它们的风化产物——粘土,其余的重要化合物有水合氧化物。目前能够用于工业提炼金属铝的矿石只有少数几种,如铝土矿、霞石、明矾石、蓝晶石等。我国河南、贵州、山东、山西、广西等省都蕴藏着丰富的铝土矿,浙江、安徽等省有丰富的明矾石矿,因此,铝工业在我国具有广阔的发展前景。

尽管在自然界中含有极为丰富的铝,但铝第一次从实验室中制取出来还仅是不到二百年前的事。1825 年丹麦的厄尔施泰(H·C·Oersted)在实验室中用钾汞齐还原无水氯化铝(AlCl_3),在世界上第一次得到铝。到 1887 年电解法投产之前,世界上仅用钾、钠、镁等活泼金属置换氯化铝或氯化铝的络合盐而制取铝。这一阶段铝产量极低,使铝成为世界上极为昂贵的金属之一。1886 年,美国的霍尔和法国的埃鲁特发明冰晶石—氧化铝熔盐电解法炼铝,很快电解炼铝法取代了化学法,而且使产量迅速提高,成本迅速下降。到目前为止的百余年间,铝工业发展成为仅次于钢铁工业的第二大金属冶炼工业。

铝是一种银白色的金属,它以质轻,并兼以其他优良性质在工业上被誉为万能的金属。它的主要特性如表 1-1。

表 1-1 铝的主要特性

原子序数	13
相对摩尔量	26.98154
原子价(通常)	+3
密度(g/cm ³)	2.699(20℃ 固态) 2.3(660℃ 液态)
比热(J/g·℃)	0.90(20℃ 固态)
熔点(℃)	659
沸点(℃)	2467
熔化热(J/g)	386.6
导热系数(J/cm·s·℃)	2.08(20℃ 固态) 2.18(200℃ 固态)
导电系数(10 ⁻⁴ Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹)	36~37(20℃)
体积增长率(%)	6.5(由固态变为液态)
平均线膨胀率(10 ⁻⁶ /℃)	24(20~100℃)
线收缩系数(%)	1.7~1.8(650~20℃)
电化当量(g/A·h)	0.3356
(A·h/g)	2.980

铝很轻,在室温下,它的比重约为 2.7,铝可与许多金属形成合金,某些铝合金的机械强度很高,甚至可以超过结构钢,而且仍保持着质轻的优点,因此,铝被广泛用于制造飞机的外壳,火车、汽车的车箱以及快速转动的零部件等。

铝是一种优良的导电材料,仅次于金、银、铜、水银。然而,以单位重量导电性而论,铝比其他任何金属的导电性都好。按照传导等量电流计算,铝的导电截面大约是铜的 1.6 倍,而重量只有铜的一半。因此,铝广泛用于电气工业和无线电工业,用它来制造电缆、电线、母线、电枢、电容器、电话和无线电装置等。

铝具有良好的导热性、反光性。铝的导热性能差不多是不锈钢的 10 倍,因此,它是制造机械活塞、热交换器、冷却散热板、饭

锅、电烫斗等传热设备的理想材料。此外,由于铝具有良好的反射光和热的性能,可用它来制造反光镜、隔热板,又可用来制作保温材料。

铝极富延展性,很容易进行机械加工、轧制、切削、拉丝、压延、锻造等。

铝具有良好的防腐性能。铝在空气中表面生成一层致密、光亮、坚硬、透明的氧化铝薄膜,起到天然保护层的作用。也可以用阳极氧化或电镀的办法,在铝材或其制品的表面形成各种颜色的氧化膜,所以,铝既是经久耐用的建筑材料,又是五彩缤纷的装饰材料,在建筑业和装饰业上获得了广泛应用。

纯铝非常柔软,很容易进行雕刻和造型,加上表面可以进行多种着色,它已越来越受到工艺美术家的青睐。

铝没有毒性,因而用它来包装食品及化装用品不会影响味道和质量,对人体不会带来危害,而且也广泛用它来制造炊事用具。

铝不带磁性,也不会产生附加磁场,故广泛用来制造精密仪器组件,在使用中不受环境干扰。

铝与氧有很大的亲和力,能将其他许多金属氧化物中的氧夺过来,将其还原成金属,因而,铝在冶金工业上被广泛用作脱氧剂。

铝粉或铝箔在空气中加热会着火燃烧,并发出眩目的亮光。所以军事上用它来制造照明弹和燃烧弹,同时铝粉或铝箔燃烧放出大量的热,可使温度达到 3000°C 以上。这一特性被广泛用于焊接工程上。

除此之外,铝还是优良的化工和轻工原料。总之,铝是当今电力、冶金、轻工、化工、航空航天、机械、建筑、食品、工艺美术等许多行业不可缺少的重要原材料,它和钢铁一样,已成为现代经济的筋骨和工业起飞的基础。材料的革命使铝的用途还在不断扩大,世界经济界一直认为,铝的优异性能和丰富藏量,将使铝工业成为最有前途的重要产业之一。

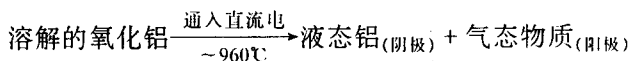
2 铝电解基本理论知识

截止目前,铝的工业生产,一直采用冰晶石—氧化铝熔盐电解法。长期以来,人们对新法炼铝(如高炉炼铝法、氯化铝电解法等)作了不少研究,但未能在工业应用上取得突破性进展。本章以冰晶石—氧化铝熔盐电解为基础,介绍有关铝电解的基本理论知识。

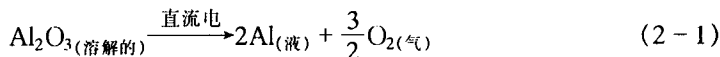
2.1 铝电解基本原理

含铝矿石在专门的氧化铝厂,生产出纯度较高的固体氧化铝,作为铝电解的原料。氧化铝呈白色粉末状,其熔点很高(2050℃),欲采用直接熔化提炼铝,困难很大。但是,固体氧化铝可以部分地溶解在熔点较低的冰晶石熔融液中,形成均匀熔体,并且此熔体具有良好的导电性,这就使得铝的电解冶炼能在低于氧化铝熔点较多的条件下得以实现。

固体氧化铝溶解在熔融冰晶石熔体中,当通入直流电后,即在两极上发生电化学反应,在阳极上得到气态物质,阴极上得到液态铝,其过程为:

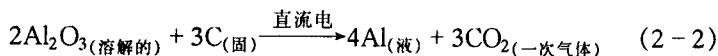


使用不同材质的阳极,阴极上虽然都能获得相同的铝液,但阳极气态物质却不相同。当采用惰性阳极(不消耗阳极)时,阳极气体为氧气(O₂),即

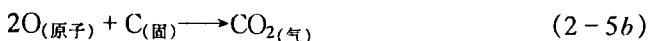
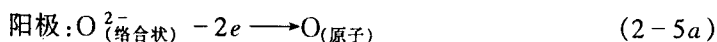
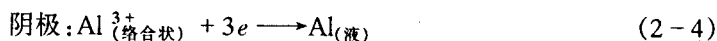
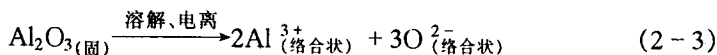


但至目前,还未能找到经济合理、性能满足大工业生产的惰性

阳极材料来,因此没有在工业上付诸应用,仅限于实验研究之中。铝的工业生产全部采用活性阳极(碳阳极)。采用碳阳极生产时,随着电解过程的进行,阳极碳参与电化学反应,生成碳的化合物——二氧化碳(CO₂),反应式为:



其电极反应过程为:



上述反应过程乃为当前铝工业生产的基本原理。依据此原理,随着反应不断进行,电解质熔体中的氧化铝、固体碳阳极不断被消耗掉,因此,生产中需不断向电解质熔体中添加氧化铝和补充碳阳极,使生产得以连续进行。冰晶石在原理上不消耗,但在高温熔融状态下会发生挥发损失和其他机械损失,因此,电解过程中也需作一定补充。除此之外,还需向反应过程供给大量的直流电能(约为 13000~15000kWh/t-Al),以推动反应向生成铝的方向进行。

在实际生产中,阳极气体不完全是 CO₂(二氧化碳),而是 CO₂(约占 70%)和 CO(一氧化碳,约占 30%)的混合物,CO 主要由电解过程中的副反应所产生,称为二次气体,本章后面有专节叙述。

2.2 铝电解质及其性质

在电解过程中,液体电解质是保证电解过程能够进行的重要条件之一。液体电解质即指冰晶石—氧化铝均匀熔融体,其主要

成分是冰晶石(占 85% 左右)。冰晶石的化学式为 Na_3AlF_6 ，从分子结构上讲，它是由 3mol 氟化钠(NaF)与 1mol 氟化铝(AlF_3)结合而成，所以又可写成 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ，此种配比的冰晶石称为正冰晶石。正冰晶石在常温下呈白色固体，其实测熔点约为 1010°C ，自然界中天然冰晶石的贮量极少，工业上所用冰晶石均为化学合成产品。

冰晶石中所含氟化钠摩尔数与氟化铝摩尔数之比，称为冰晶石的摩尔比(俗称分子比)，其表达式为：

$$\text{冰晶石的摩尔比} = \frac{\text{冰晶石中的氟化钠}(\text{NaF})\text{的摩尔数}}{\text{冰晶石中氟化铝}(\text{AlF}_3)\text{的摩尔数}}$$

正冰晶石的摩尔比等于 3，冰晶石的摩尔比既可大于 3，也可小于 3，摩尔比等于 3 的冰晶石又称为中性冰晶石，大于 3 的称为碱性冰晶石，小于 3 的称为酸性冰晶石。摩尔比大于 3 或小于 3 的冰晶石其熔点均小于正冰晶石。

工业上也将冰晶石中氟化钠与氟化铝的组成比用质量比表示，其表达式为：

$$\text{冰晶石的质量比} = \frac{\text{冰晶石中的氟化钠}(\text{NaF})\text{成分的质量}}{\text{冰晶石中氟化铝}(\text{AlF}_3)\text{成分的质量}}$$

在比值上，摩尔比是质量比的 2 倍，即摩尔比等于 3 的冰晶石，其质量比等于 1.5*。

摩尔比等于 3(质量比等于 1.5)的冰晶石形成的电解质称为中性电解质，摩尔比大于 3(质量比大于 1.5)的冰晶石形成的电解质称为碱性电解质，摩尔比小于 3(质量比小于 1.5)的冰晶石形成的电解质称为酸性电解质。目前铝工业上均采用酸性电解质生产。

铝电解质的性质，对铝电解生产十分重要。了解和掌握电解质的各种性质，有助于指导实际生产条件的控制，改善生产技术指

* 在工业生产中，常将质量比称为分子比(摩尔比)，实际上，两者的概念是不同的。

标,提高生产效益。铝电解质的性质主要指电解质的初晶温度、密度、导电度、粘度、表面性质、挥发性等。下面分别介绍并叙述它们与生产的关系。

1. 初晶温度

初晶温度是指液体开始形成固态晶体的温度。固态晶体开始熔化的温度称为该晶体的熔点。初晶温度与熔点的物理意义不同,但在数值上相等。

纯的正冰晶石熔液初晶温度为 1010°C ,但在其中添加固体氧化铝形成冰晶石—氧化铝均匀熔体电解质后,其初晶温度随氧化铝含量增多而降低。当氧化铝的含量达到约 10% 时,中性铝电解质熔体的初晶温度达到最低点,约为 960°C 。电解质的摩尔比降低,其初晶温度也随之降低,但氧化铝的溶解量也会降低。

生产中需要电解质的初晶温度越低越好,这样可以降低工作温度(工作温度一般控制在初晶温度以上 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 的范围)。工作温度越低,电解设备的热损坏、热变形越小,可延长设备使用寿命;工人的工作环境越易得到改善;电解质的挥发损失越小。同时,电解过程中的电流效率随电解温度降低而提高,这样,既可以降低电能消耗,又可以增加产量。

2. 密度

密度是指单位体积的某物质的质量,其单位为: g/cm^3 。

冰晶石在接近熔点处的密度为 $2.112\text{g}/\text{cm}^3$,随着温度升高,密度呈线性降低,其关系式为:

$$d_{\text{冰晶石}} = 3.035 - 0.832 \times 10^{-3} t$$

式中 d ——密度, g/cm^3 ;

t ——温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

工业铝电解质熔体的密度随氧化铝含量增多而降低。从生产中一次加料后到下一次加料前氧化铝浓度变化中,可看出工业铝

电解质熔体密度随氧化铝浓度减小而增加(见表 2-1)。

实际生产中需要电解质密度较低为好。铝电解生产中,铝与电解质是两种相溶性很小(铝在电解质中的最大溶解度约为 1%)的液体,铝水的密度比电解质大些,故沉于电解槽底部,它们之间的分离靠两种液体的密度差来实现。纯度较高的铝水其密度一定,因此,只有减小电解质熔体的密度来增大其密度差,从而使两种液体良好分离。

表 2-1 不同氧化铝浓度下的电解质密度

项 目	一次加料后	两次加料中	第二次加料前
摩尔比	2.7~2.4	2.7~2.4	2.7~2.4
Al ₂ O ₃ (%)	8	5	1.30~2.0
CaF ₂ (%)	4~6	4~6	4~6
密度(g/cm ³)	2.105~2.085	2.110~2.090	2.125~2.105

3. 导电度

导电度也称为比电导或导电率,它是物体导电能力大小的标志,通常用比电阻(电阻率)的倒数来表示。电解质的比电阻定义为截面为 1cm²,长度为 1cm 的熔体的电阻,其单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$,故导电度的单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。显然,电解质的比电阻小,其导电度大,电解质的导电性就好,相反则差。

纯冰晶石在 1000℃时的导电度为 $2.8 \pm 0.02 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。随着温度升高,其导电度基本成线性增大。

在电解质熔体中,随着氧化铝浓度的增加,电解质的导电度减小,温度在 1000℃时,电解质的导电度与氧化铝浓度呈下列关系式:

$$K = 2.76 - 5.002 \times 10^{-2} a + 1.321 \times 10^{-4} a^2$$

式中 K ——导电度, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;

α ——氧化铝浓度, %。

工业电解质的导电度一般在 $2.13 \sim 2.22 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内, 即比电阻在 $0.47 \sim 0.45 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间。

生产中需要电解质具有大的导电度。电解质导电性越好, 其电压降就越小, 越有利于降低生产能耗。

4. 粘度

粘度是表示液体中质点之间相对运动的阻力, 也称内部摩擦力, 单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ (帕·秒)。熔体内质点间相对运动的阻力越大, 该熔体的粘度就越大。一般说来, 熔体粘度随温度升高而成线性减小。

纯冰晶石在熔点处的粘度约 $2.8 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。随着氧化铝的加入, 一开始熔体粘度只有微小增加, 当氧化铝浓度达到约 10% 摩尔后, 熔体粘度便随氧化铝浓度增加而急速增大, 如图 2-1 所示。

工业铝电解质的粘度一般保持在 $3 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 左右, 过大或过小, 对生产均不利。电解质粘度过大, 会降低氧化铝在其中的溶解速度, 会阻碍电解质中的碳渣 (生产中从碳阳极上掉下的碳粒) 分离和阳极

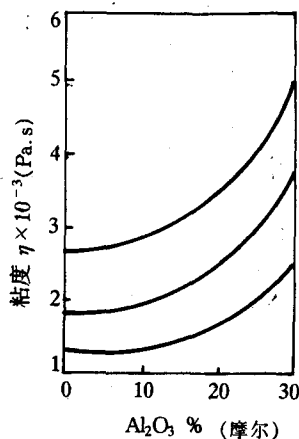


图 2-1 冰晶石—氧化铝粘度等温线

气体的逸出, 给生产带来危害。但电解质粘度过小, 会加快电解质的循环, 加快铝在电解质中的溶解损失, 降低电流效率, 而且加快氧化铝在电解质中的沉降速度, 造成槽底沉淀。