

铝 电 解

生 产 实 践 与 探 索

—— 铝电解技术论文专集

王 煊 主 编

青 海 人 民 出 版 社

铝电解生产实践与探索

——铝电解技术论文专集

王 焯 主编

青海人民出版社

图书在版编目(CIP)数据

铝电解生产实践与探索:铝电解技术论文专集/王焯
主编. —西宁:青海人民出版社,2005.9
ISBN 7-225-02692-5

I. 铝... II. 王... III. 氧化铝电解—技术—文集
IV. TF821.03-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 105966 号

铝电解生产实践与探索

——铝电解技术论文专集

王焯 主编

出版 青海人民出版社(西宁市同仁路10号)
发行 : 邮政编码 810001 总编室(0971) 6143426
发行部(0971) 6143516 6123221
印刷: 青海雅丰彩色印刷有限责任公司
经销: 新华书店
开本: 787mm×1092mm 1/16
印张: 31.5
字数: 690 千
版次: 2005 年 9 月第 1 版
印次: 2005 年 9 月第 1 次印刷
印数: 1-1 000
书号: ISBN 7-225-02692-5/T·12
定价: 60.00 元

版权所有 翻印必究

(书中如有缺页、错页及倒装请与工厂联系)

作者简介:

王焯,男,1967年8月生,河北河间人。1989年毕业于东北大学,2004年获中南大学工程硕士学位。长期从事铝冶炼生产技术的研发和管理工作,具有丰富的理论知识和基层实践经验,在铝冶炼生产技术和铝电解新材料、新工艺、新设备的应用方面先后取得了多项科研成果和专利。

主编 王 焯

编委 肖述兵 王苍海 张国玉

张生凯 杨步举 崔 勇

龚泉禄

主审 张国玉

前 言

我国铝电解厂自从 20 世纪 70 年代末引进 160kA 中间下料预焙槽技术之后,从消化国外技术开始,揭开了我国现代铝电解技术发展的序幕。以铝电解槽热、电、磁、力特性数学模型研究为核心,在工艺、材料、设备及过程控制等方面展开了广泛深入的研究。90 年代以来,已经在基础理论、工程应用及生产技术领域取得了一系列成果,使整个铝工业技术不断进步。

中国铝业青海分公司建厂 20 年来,从装备当时最先进的 160kA 中间下料预焙槽开始到近些年不断通过技术改造提高生产工艺和设备装备水平,在铝电解领域中取得了丰富的经验,为我国的电解铝产业做出了巨大的贡献。为了总结这些年的技术革新和设备改造,我们组织编写了《铝电解生产实践与探索——铝电解技术论文专集》,以期为国内老铝厂改造和新铝厂建设提供可以借鉴的经验。

本论文专集的编撰,得到了相关单位和同仁的大力支持,在此表示衷心的感谢。

编 者

2005 年 3 月

目 录

铝电解生产篇

电解槽工艺技术条件对电流效率的影响	王 焯	(4)
铝电解生产电流效率降低机理和影响因素研究	王苍海	(19)
160kA 中间下料预焙阳极电解槽系列扩容实践	张国玉	(25)
铝电解工业技术现状与发展方向	张生凯	(30)
分子比对铝电解槽温度的影响	杨步举	(36)
160kA 预焙铝电解槽上降低直流电耗的途径及实践	杨国文	(41)
炭阳极质量不稳定对电解生产的影响与对策	杨国文	(47)
铝电解生产中影响阳极消耗因素的探讨	杨国文	(51)
高分子比冰晶石在新开槽上的应用初探	衡茂林	(56)
160kA 铝电解槽强化电流至 180kA 的生产实践	范登福	(61)
降负荷条件下 180kA 预焙槽的生产维持	范登福	(67)
铝合金圆锭的现状 & 前景分析	崔 勇	(72)
铝合金轮毂的特点及应用	崔 勇	(75)
大型预焙铝电解槽低温生产的探讨与实践	黄 涛	(77)
关于合理控制阳极效应的研究与探讨	王国坤	(81)
浅谈铝电解阴极硼化钛涂层技术	王国坤	(84)
哈兹列特连铸连轧技术及前景分析	崔 勇	(87)

铝电解装备技术篇

电磁搅拌技术在大型铝液混合炉上的应用	肖述兵	(92)
多功能天车大车行走轮啃轨分析	肖述兵	(95)
全液压更换阳极装置液压缸爬行与消除措施	张自亮	(99)
运用手工电弧焊接铝电解重型起重机无缝轨道的实践	肖述兵	(101)
扭拔机构液压系统的污染预防和维护措施	张自亮	(105)
活塞环润滑状态的分析与应用	肖述兵	(108)
铝电解多功能天车副钩绝缘组撕裂原因分析及改进	肖述兵	(112)
铝电解多功能机组螺杆空压机过滤装置的改进	肖述兵	(115)
铝电解多功能联合机组扭拔机构液压系统故障分析与防治	肖述兵	(119)
气泡对扭拔机构液压系统的危害分析	张自亮	(125)

强磁场下轨道焊接工艺探讨	肖述兵	(128)
叶轮修复的新方法	肖述兵	(132)
控制器局域网(CAN)技术在工业现场控制中的应用	余秀兰	(133)
扭拔机构液压缸漏油的分析与排除	张自亮	(136)
扭拔机构降低液压系统功率损失的优化设计	张自亮	(138)
巴氏合金轴瓦的焊接修复	崔勇	(139)
液压油管理中注意的问题	肖述兵	(141)
铝电解多功能机组换向阀卡紧故障分析	崔勇	(148)
摩擦搅拌焊在铝材料焊接上的应用	崔勇	(151)
浅析机械液压柱塞泵的使用与维修	刘虎平	(154)
泵用机械密封的泄漏分析和维修	刘金良	(157)
风机润滑故障的分析与探讨	刘金良	(159)
ABB 变频器在恒压供水控制系统中的应用	毛亚红	(161)
变频器常见故障及实例解析	毛亚红	(166)
变频器在强磁场运行中所产生的干扰及其抑制措施	毛亚红	(170)
浅谈变频器未来的发展及其应用趋势	毛亚红	(174)
低压配电室智能网络化管理	毛亚红	(179)
三菱 FX1N-60MR PLC 在 20kg 堆垛机控制系统中的应用	郭志忠	(182)
多功能天车扭拔液压系统原理及常见故障分析	王明海	(186)
浅谈工业机械润滑脂的使用	王明海	(191)
液压系统安装中的污染控制	王明海	(194)
液压系统的穴蚀现象	王明海	(197)
PLC 在电解多功能天车扭拔机构中的应用	王天成	(199)
铝电解烟气净化上料系统改造的探讨	王天成	(203)
铝电解多功能天车常见故障分析	王天成	(205)
浅谈提高 PLC 控制系统可靠性的措施	王天成	(207)
自动控制中的 A/D、D/A 转换	王天成	(211)
PLC 控制的变频调速恒压供水系统	朱有辉	(214)
变频调速设计中应注意的问题	朱有辉	(217)
变频器控制功能的选择	朱有辉	(220)
变频器应用与维修应注意的问题	朱有辉 李红卫	(225)
电解烟气净化系统中袋滤室控制系统研究	朱有辉	(228)
铝电解多功能天车电气系统设计	朱有辉	(233)
提高多功能天车自动化程度的探讨	朱有辉	(240)
80C196KB 单片机在 15/3 桥式起重机启动电路中的应用	王智堂	(244)
变频调速技术在铝电解加料小车上的应用	王智堂	(247)
交通路口信号灯控制	王智堂	(249)
照明系统巡回检测电路设计	王智堂	(255)

智能阀位指示器在净化烟气上料控制系统中的应用	王智堂	(257)
数字 PID 变频调速在铸造循环供水系统中的应用	王智堂	(260)
软启动技术在铝电解多功能天车上的应用	王智堂	(264)
氧化铝超浓相输送计量系统	余秀兰	(267)
扭拔机构液压系统泄漏的危害及控制	李海民	(269)
单片机中的共享串行 EEPROM	胡志梅 陆宏军	(271)
铝电解模糊控制中固态继电器的作用	胡志梅	(274)
智能槽控机在运行中的故障解析	胡志梅 王华平	(278)
ZSC650 型减速机轴端漏油的处理措施	张自亮	(281)

技术改造篇

160kA 中间下料预焙槽强化电流后上部结构改进	张国玉	(284)
多功能天车回转机构改进	张自亮	(287)
铝电解多功能联合机组对位下料系统的改造	王天成	(289)
电解烟气净化系统扩容改造概述	张自亮	(293)

状态监测与故障诊断篇

动态数据采集器与离线监测诊断系统	崔 勇	(300)
滚动轴承故障诊断的方法	崔 勇	(303)
冲击脉冲法检测滚动轴承故障	崔 勇	(306)
旋转机械设备简易诊断方法	崔 勇	(308)
液压故障诊断及发展	崔 勇	(312)
振动监测与设备故障诊断	崔 勇	(315)
液压系统故障的参数测量分析法	崔 勇	(319)
机械故障的形成及其特性分析	刘金良	(321)
扭拔机构液压缸动作不良的诊断与排除	刘金良	(324)
三点加重法解决风机动不平衡	刘金良	(327)
红外检测技术在电气设备故障诊断中的应用	毛亚红	(331)
液压系统故障诊断的实用方法探析	张自亮	(335)

铝电解节能环保篇

袋式除尘行业的新发展	肖述兵	(344)
离心泵的调节方式与能耗分析	肖述兵	(348)
PROFIBUS 总线在大型铝冶炼烟气净化控制系统中的应用	肖述兵	(350)
降低铝电解槽非生产性能耗措施的探讨	王天成	(366)
天车空压机节能改造	朱有辉	(369)
变频器在风机、泵类负载中的节能应用	朱有辉	(372)
浅谈扭拔机构液压系统的节能设计	张自亮	(375)
如何改善机械设备的环保性	张自亮	(378)

铝电解预焙槽烟气的综合治理	樊泉禄	(380)
---------------------	-----	-------

企业管理篇

设备管理标准化的重要性	肖述兵	(386)
运用设备综合效率分析法评价设备性能的探讨	肖述兵	(389)
企业设备管理的信息化建设	肖述兵	(393)
项目管理与项目经理	肖述兵	(395)
企业设备维修管理模式的建立	肖述兵	(399)
设备点检与设备管理	张正国	(402)
设备点检制的建立及其应用	张自亮	(403)
浅谈电解生产中的设备管理	崔勇	(406)
谈谈如何加强设备维护保养	肖述兵	(408)
浅谈加强设备管理的信息化建设	余秀兰	(410)
提高设备经济效益的管理措施	刘金良	(415)
开展设备点检工程的重要性	毛亚红	(417)
完善设备管理,提高节能增效	王天成	(420)
浅析电气精细化管理工作	朱有辉	(423)
铝电解清洁生产、ISO14000 与可持续发展	于艳华	(426)

安全管理篇

外来施工单位安全管理探讨	肖述兵	(429)
浅谈现代安全生产管理	肖述兵	(432)
电解铝厂职业危害分析	崔勇	(436)
安全科学的发展现状及趋势	李永存	(440)
测温电缆 FTLD、CTTC 在铝电解控制消防系统中的应用	李永存	(445)
铝电解企业员工习惯性违章的原因分析及对策	李永存	(449)
浅谈铝电解企业的职业噪声危害与控制	李永存	(454)
试论铝电解企业对特种作业人员的安全教育	李永存	(459)
浅议铝电解企业班组长的安全管理方法	李永存	(463)
试论铝电解企业的安全文化建设	李永存	(467)
职业健康安全环保管理体系在铝电解企业的应用与研究	李永存	(475)
铝电解多功能天车检修存在的不安全因素与防范措施	李永存	(482)
抓住职工心理特征开展安全教育	李永存	(488)
安全标志和危险图示在铝电解设备上的应用	于艳华	(492)

铝电解生产篇

1886年美国大学生霍尔(C.M.Hall)与法国大学生埃罗(C.L.T.Heroult)几乎同时在大洋彼岸独自发明铝的熔盐电解法,使铝的提取进入工业化生产阶段,铝的价格大幅度下跌,从此以后,铝的应用日益广泛,这种电解法被称为霍尔-埃罗法。至今,全世界每年生产的近2500万t原铝都是用该法提取的,不过生产技术与效益有了很大改进,工艺参数有了不少改变,如电流强度已从1888年的1.8kA增大到2002年500kA,提高了近277倍,提取原铝的能耗即从那时40000kW·h下降到13400kW·h,即用当前最先进的AP50槽的电耗仅相当于那时的33.5%,电流效率从1888年的70%上升到目前的95%。目前最先进与最大的铝电解槽是法国普基公司(Pechiney)AP50型槽。它的长度为18m,工作电流500kA,电压4.27V,电流效率95%,每台槽每天可生产3825kg原铝,电耗13.4kW·h/kg铝。据普基公司称,建一个同等规模的铝厂,采用AP30型槽相比,投资可下降15%,制造成本降低10%,劳动生产率提高36%(见表1)。

表1 工业铝电解技术的进展

年度	工厂电流强度(kA)	克分子比	成分(CaF ₂ ,%)	成分(Al ₂ O ₃ ,%)	MgF ₂ /LiF (%)	温度(°C)	电流效率(%)	电耗(kW·h/t-Al)
1888	1.8	1.0					70	40 000
1893	5	3.0				980~1 000	74	26 000
1914	20	3.0				980~1 000	77	26 000
1937	50	3.0				980~1 000	80	21 000
1947	27	3.0	5	5		980~1 000	80	20 000
1945	80	2.8	7	5	MgF ₂ 3~5	970~980	80	17 000
1358	60	2.9	5	5		970~980	85	16 500
1960	100	2.9	5	4		970~980	87	15 500
1965	130	2.8	5	4		970~980	88	15 500
1970	150	2.6	5	4		970~980	88	14 500
1975	160	2.4	5	4		960~980	90	14 000
1980		2.5	5	3		965	92.5	13 300
1982	180	2.2	5	3		960	92.0	13 200
1984	175	2.4					90.9	14 200
1984	195	2.3					95	12 800
1985	180	2.3	5	3		945~960	92	13 600
1985	180	2.3	5	3		950~960	92	13 600
1987	275	2.2	5	3		950~960	93	13 600
1987	280	2.2	5	3		950~960	95	12 900
1992	285	2.2	5	2~3	LiF 1	952	94.6	13 400
1995	300	2.2	5	2~3	LiF 1	952	95	13 400
2002	500						95	13 400

铝电解工业的发展史

20世纪50年代初期,我国引进了原苏联侧插自焙电解槽的设计和设,槽电流强度45kA,阳极电流密度 $0.74\text{A}/\text{cm}^2$,属于第二次世界大战前的水平(1935年国外已有50kA电解槽的设计,1950年已有100kA的设计),装备了第一个铝电解厂——抚顺铝厂,年产能力2万t。

第二次世界大战结束以后,由于原铝需求量的不断上升,世界铝工业受到重视并且加快发展,在这60多年以来,电解槽的容量和生产指标发生了重大变化。我国的铝电解工业飞速发展,进入了一个新的历史发展阶段。

20世纪50年代中后期,沈阳铝镁设计研究院和抚顺铝厂等在1964~1967年进行了工业试验。并在贵阳和青铜峡建成电流强度为80kA的两个铝厂。

1973年沈阳铝镁设计研究院和抚顺铝厂等合作设计出电流强度为135kA,中心下料试验槽,并于1988年在包头铝厂投产,效果较好。

1978年我国引进日本160kA中心点下料预焙槽整套设备,在贵州铝厂增建铝电解厂,年产能力为8万t。该厂于1981年底投产。

青海铝厂160kA中间下料预焙电解是在消化贵州铝厂引进技术上自行设计建造的,于1987年12月投产。

90年代后,我国开展了大容量电解槽的试验研究工作,并很快转入正式生产。贵州铝厂的175~180kA中间下料大型预焙槽,郑州轻金属研究院的280kA级大型中间下料预焙槽。这些基本采用大面多点进电方式。

1999年7月1日,广西平果320kA级大型预焙槽投产,标志着我国的铝工业已经进入世界领先水平。

铝电解工业现状

截至2001年底,我国已建成电解铝厂131家,其生产能力约426万t,当年实际产量为342万t,跃居世界第一大原铝生产国。目前,规划在建、拟建的电解铝项目还有40余个,大部分在3~5年内形成生产能力。

我国电解铝厂数量超过国外所有的电解铝企业数,但产量仅占世界总产量的14%。国外电解铝企业总数125家,平均产量为19万t。近些年来,我国的行业集中度降低,1995年全国电解铝厂53家,总产量187万t,平均年产量3.5万t,2001年平均年产量减少到2.7万t。年产原铝20万t的铝厂只有青海铝厂、贵州铝厂和青铜峡铝厂三家。2001年年产原铝10万t以上的铝厂仅8家,产量120万t;年产5~10万t的9家,产量59万t;年产2~5万t的30家,产量95万t;其余的总产量68万t,平均年产量不到1万t。据不完全统计,2000年和2001年两年,全国自焙槽总数从12355台下降到9748台,产能从180万t下降到135万t,而预焙槽产能同期增加138万t。

据澳大利亚矿业经济研究所的预测,2004~2005年全世界原铝生产能力的增长率为 $1.4\text{Mt}/\text{a}$,2004年生产能力显著过剩。2000年,中国原铝的生产能力占全球的12.4%,而到2006年的份额将占17%。

最近几年,国内铝电解厂如雨后春笋般相继开工并投产,出现铝电解热,不得不让人思考。

铝电解技术的更新发展

最近几年来,铝电解技术产生了令人瞩目的变化,其中最有意义的进展是计算机进入了铝电解过程,实现了由手工控制与操作转化为计算机自动控制与操作。其次就是铝电解过程机械化水平的提高,以及新技术新材料等的应用。

铝电解的计算机控制

铝电解由起初的电解质氧化铝浓度控制到其他作业的自动化和机械化,自动化和计算机技术水平的不断提高,对大型预焙槽由多级分布控制代替集中式控制。控制方法上实现了最优控制自适应控制、模糊控制、智能控制的逐级转变,从而获得较高的电流效率和较低的能耗。

电解槽的高效能和大容量

现代铝电解槽的特点不仅表现在大容量,而更重要的是高效能。高效能包括两个内容:一是电解槽具有很高的电流效率和较低的电耗;二是电解槽阴极和电解厂房建筑面积的单位产量提高,这里包含着与规模相适应的大容量电解槽。

目前铝电解的电流效率差别不大,特别是相继采用中间下料的大型预焙槽,电流效率基本控制在92%~93%,有些可提高到94%~95%。K. Gryothein认为,在各项条件控制到最佳状态时,电流效率的最高可以达到98%。电流效率每提高1%,吨铝电耗约降低150kW·h。提高电流效率的途径主要有:采用恒定的过酸性电解质成分;恒定的低氧化铝浓度的连续供料制度;恒定的输入功率;恒定和规整的槽膛内型;稳定的铝液界面;各项可以稳定的工艺技术条件等。总之,采用先进的设计和自动控制手段来控制一切影响电流效率的不稳定条件,从而获得很高的电流效率。

高效能的大容量点式下料预焙槽已经大量推广应用。各项技术经济技术指标得到明显提高。

电、热解析数学模型及计算机仿真在铝电解过程良好运用,为改进电解槽的阴、阳极结构设计及探讨电、热特性对电解过程的影响提供了理论研究手段。

电、磁及磁体力学特性的模拟研究表明,铝电解槽内的磁场与电流的相互作用是造成槽内熔体循环、隆起及波动的主要原因,导致了槽况的恶化和电流效率的降低,对大容量电解槽而言尤为明显。为“多点进电”母线优化研究提供了依据。

“多点进电”母线优化研究削弱了槽内磁场的影响。

电解槽结构力学特性模拟研究,满足了现代大容量电解槽的结构设计需要。

电解槽工艺技术条件对电流效率的影响

中国铝业青海分公司

王 焯

摘 要:在铝工业生产初期普遍采用中性电解质,分子比为 2.95 ± 0.5 ,至 20 世纪 50 年代,分子比降低到 2.7~2.9。近十年来,持续降低到 2.5~2.7。随着智能模糊控制技术运用到电解槽上后采用 2.3~2.5 的分子比。增大了冰晶石-氧化铝熔液中氟化铝的浓度,能降低熔点,减小密度,增大铝与电解质之间的界面张力,从而提高电流效率。此外,电解质的表面结壳由于分子比降低而变得酥松好打,可减轻体力劳动。

关键词:电解槽 工艺 技术 电流效率 影响

概述

中国铝业青海分公司 160kA 中间下料预焙铝电解槽电解过程通过采用智能模糊控制技术之后,优化选择出了以下较为适宜的工艺技术条件。

电流强度:	155~160kA;	平均电压:	4.10~4.20V;
电解温度:	940~950℃;	分子比:	2.3~2.5;
电解质水平:	20~22cm;	铝水平:	18~20cm;
Al ₂ O ₃ 浓度:	2.0%~4.0%;	CaF ₂ 浓度:	3.0%~5.0%;
MgF ₂ 浓度:	3.0%~5.0%;	阳极效应系数:	0.3 个/槽·日。

在这样的工艺技术条件进行电解生产,电解槽工作状态良好,主要反应在以下几个方面:①电解槽槽况稳定,电解槽的工作电压表现比较稳定,针振发生比较少;②电解质壳面比较稳定,疏松易砸,大、小面冒火较少;③从火苗上看,火苗有力,颜色呈蔚蓝色或淡紫蓝色;④阳极完好,周边电解质“沸腾”良好,炭渣分离清楚;⑤从整体上看,电解槽状态已经突破了老式的管理和操作方式,技术上属于创新行为。因此,电解效率达到了 92.0%,吨铝直流电耗 13 650kW·h/t-Al。但电解槽在生产运行中仍存在以下一些不尽如人意的地方。

- (1) 电解槽炉帮不稳定,对电流的波动较为敏感,这是由于能量收入变动较大所至。
- (2) 电解槽炉底沉淀时有发生,这与分子比选择较高致使温度偏低和熔化炉帮有关。
- (3) 阳极效应系数 0.3 个/槽·日,这与氧化铝的控制程序有关。

(4) 电解温度不能低于 940°C , 低于此温度炉底易生成沉淀和结壳。

(5) 电流效率不令人满意。

针对上述问题, 经过多次认真分析讨论, 认为电解槽为两端进电, 电磁力对铝液扰动较大, 工艺技术条件保持不尽合理。因此, 有必要对电解工艺技术条件进行优化, 以选择出较为合理的工艺技术条件, 从而使电流效率得到提高。

1 电解质成分

电解质成分选择的主要目的是为了提高电流效率。而改善电解质成分主要是通过添加 AlF_3 (即降低分子比), 以及 CaF_2 、 MgF_2 等添加剂来实现。

2 NaF/AlF_3 分子比对电流效率的影响

在铝工业生产初期普遍采用中性电解质, 分子比为 2.95 ± 0.5 , 至 20 世纪 50 年代, 分子比降低到 $2.7 \sim 2.9$ 。近十年来, 持续降低到 $2.5 \sim 2.7$ 。随着智能模糊控制技术运用到电解槽上后采用 $2.3 \sim 2.5$ 的分子比。这增大了冰晶石-氧化铝熔液中氟化铝的浓度, 能降低熔点, 减小密度, 增大铝与电解质之间的界面张力, 从而提高电流效率。此外, 电解质的表面结壳由于分子比降低而变得酥松好打, 可减轻体力劳动。

分子比低的电解质的主要缺点是氧化铝溶解度降低以及蒸气压增大, 因此要加以选择。电解质分子比的选择与电解槽的加料方式有关。采取半连续自动下料的电解槽, 可选用分子比低的电解质, 因为每次加入的少量氧化铝可以充分地溶解, 而不产生沉淀。

近年来, 铝工业生产趋于采用强酸性电解质, NaF/AlF_3 减小到 $2.0 \sim 2.2$, 结果在很大程度上提高了电流效率, 进而节省了电能。法国佩希奈公司的圣让莫里茵铝厂的 180kA 预焙槽系列(F-系列)代表了这种发展趋势。该系列 60 台中部下料预焙槽自投产以来, 前后经历启动、在较低的 AlF_3 浓度下过渡和最终在高 AlF_3 浓度下进行生产三个阶段。电流效率提高到 94.2% , 电耗率减少到 $13\ 200\text{kW}\cdot\text{h}/\text{t}-\text{Al}$ 。

研究表明, 低分子比电解质有利于提高电流效率, 且分子比每降低 0.1 时电流效率可提高 0.5% 。与此同时, 低分子比有利于降低电解温度, 能较大幅度地提高电流效率。文献中指出, 在分子比较小时, 电解质初晶温度每降低 1°C , 仅释放出少量热量, 且电解槽热稳定性逐渐变差。在图 1 中表明, 随着电解质中过量的 AlF_3 含量的增加 (不超过 14%), 电解质密度减小。因此, 进一步增加 AlF_3 含量, 将导致电解温度的迅速降低和电解质密度的增加。同时, 铝液的稳定性与电解质和铝液之间的密度差密切相关。在图 1 中还可以看出该密度差随着 AlF_3 含量的增加 (不超过 $14\% \sim 16\%$) 而增加。在工业铝电解槽上, 通过分析 AlF_3 含量对电解质密度的影响, 可得出过量的 AlF_3 含量不应超过 $12\% \sim 14\%$ (即分子比为 2.1)。因此, 为了不使电解槽的热稳定性变差以及提高电流效率, 分子比

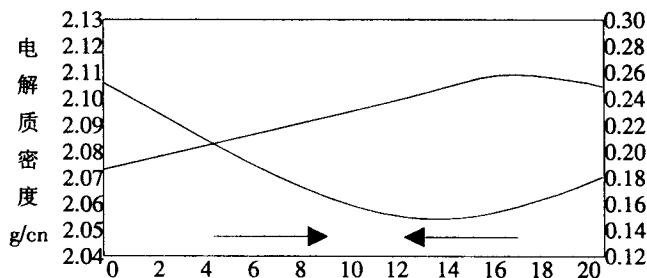


图 1 电解质中 AlF_3 含量与电解质密度的关系

不应选择在过低处,应选择在 2.1 以上。

由于 160kA 双端进电预焙铝电解槽是两端进电,电磁力对铝液扰动较大,虽已采用点式下料技术,但氧化铝为粉状,溶解性不是很好;净化集气率不高,氟化盐回收不是很好;人工操作质量和模糊技术掌握上还有一定距离。另外,由于青海特有的地理位置和气候特征,冬季和夏季温差大(最大可达到 60℃),本人建议冬季分子比保持在 2.2~2.4,夏季保持在 2.2~2.3,故 160kA 系列电解槽分子比应选择在 2.20~2.40 之间。

在这种分子比的控制下,电流效率得到明显提高。优化前后分子比的比较见表 1。

表 1 分子比优化前后的比较

优化前	优化后
2.3~2.5	2.2~2.4
无冬季夏季之分别 冬季:2.2~2.4;夏季:2.2~2.3	

3 添加剂对电流效率的影响

添加剂 CaF_2 和 MgF_2 等均能降低电解质的熔点,亦即降低电解温度,同时还能减少铝在电解质中的溶解度,有助于提高电流效率(见图 2)。与氟化钙相比,氟化镁具有更大的优点:在较大程度上降低电解质的熔点,减少铝的溶解损失量,以及增大电解质在炭素材料上的界面张力。

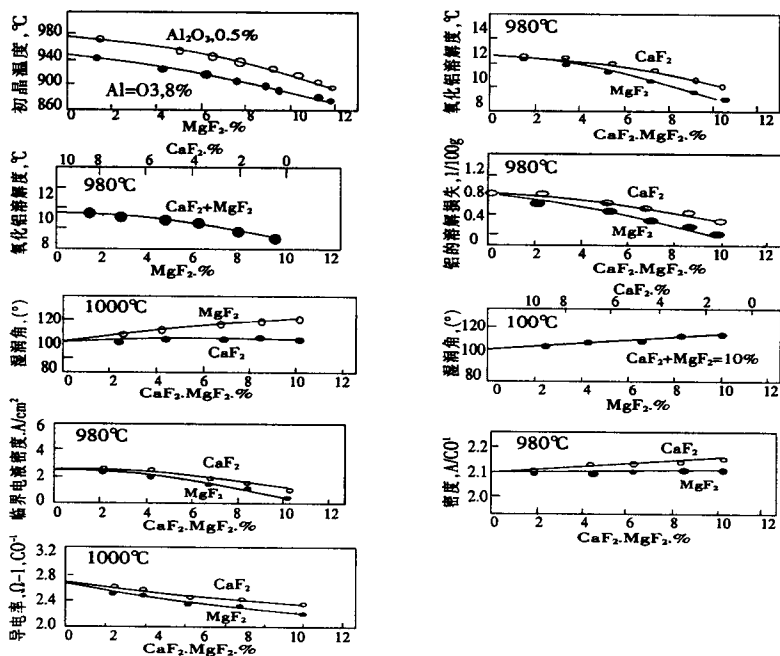


图2 添加剂 CaF_2 和 MgF_2 对于冰晶石-氧化铝溶液物理化学性质的影响

在 160kA 双端进电预焙电解槽 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电解质体系中, CaF_2 一方面是在装炉时添加,另一方面是电解所用的氧化铝中 CaO 积累所致。电解质中 CaF_2

含量可累计至 5%~6%, MgF_2 除了在装炉时加入外, 在修补破损槽时使用镁砂和巩固炉帮时添加少量 MgF_2 。电解质中 MgF_2 含量为 1.5%~3.0%(见表 2)。

表 2 现行电解质的成分与原标准比较

	实际含量	原标准含量
氟化镁(%)	1.5~3.0(减小)	3.0~5.0
氟化钙(%)	5.0~6.0(增大)	3.0~5.0

4 氟化锂对电流效率的影响

霍尔在 1886 年曾建议添加锂盐和食盐。到目前为止, 研究在电解质中添加锂盐的工作很多, 也受到了一定的效果。氟化锂和锂冰晶石都是低熔点化合物, 并具有良好的导电性。我国有丰富的锂资源(青海省), 扩大锂盐在铝电解中的应用, 将会降低锂盐目前昂贵的价格。

在电解生产中, $Na_3AlF_6-AlF_3-Al_2O_3$ 三元体系是一个重要的电解质体系, 铝电解所用的电解质成分便是以该体系为基础的。添加剂(MgF_2 、 CaF_2 、 AlF_3)的使用建立了 $Na_3AlF_6-AlF_3-CaF_2-MgF_2-Al_2O_3$ 体系, 中国铝业青海分公司的 160kA 双端进电的预焙电解槽就是在这样的体系下进行电解生产的。

中国铝业青海分公司程改莲、李宗利在分析电解质成份时, 发现电解质中含有 LiF, 其分析数值见表 3。

表 3 电解质中 LiF 的分析结果

槽号	运行时间(d)	分子比	LiF(%)	CaF_2 (%)
125	572	2.25	0.90	5.30
129	893	2.15	0.95	5.40
132	832	2.31	0.99	5.20
173	1 155	2.31	0.93	5.10
178	280	2.28	0.89	5.20
294	新启动槽	2.79	0.45	4.50
414	260	2.26	1.29	5.10
415	新启动槽	2.72	0.57	5.20
427	1 600	2.40	1.35	4.70
430	500	2.31	1.32	4.90

此外, 邱竹贤在《铝电解原理与应用》中指出, 国产氧化铝含有 0.013%~0.016%的 Li_2O , Li_2O 与冰晶石溶液发生化学反应生成 LiF, 电解质中 LiF 含量约为 1.0%。并且, 随着电解槽槽龄的增加, 电解质中 LiF 含量累计量也越大。而本公司使用的氧化铝均为国产的氧化铝, 可以肯定本公司 160kA 预焙铝电解槽的电解质中含有 LiF。为进一步验证本公司 160kA 预焙铝电解槽电解质中 LiF 含量, 我们对目前生产槽抽样分析了 10 台电解槽中电解质的成分(见表 4)。