

铝镁技术报导

铝电解槽阴极破损原因

及提高槽寿命的途径

铝 83~03

(一)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

前 言

在当前电解铝工业中，无论新槽的早期操作或旧槽的使用寿命上都存在阴极破损问题。我们针对以上的问题进行了一系列的工作。为了协同设计研究确切地找出原因采取措施，我们编辑了这一专集，今付印供更多的同志来探讨。

贵阳铝镁设计研究院技术情报科

1983. 11

(本集由朱炳扬同志编译、易琪同志校核)

目 录

- 1、提高大容量铝电解槽寿命的途径。
- 2、论铝电解槽碱底捣固缝坚固性的提高。
- 3、铝电解槽阴极装置破坏的原因。
- 4、论铝电解槽阴极装置寿命的提高。
- 5、提高电解槽大修效果的途径。
- 6、铝电解槽提前大修的某些原因。
- 7、关于铝电解槽的寿命。
- 8、电解槽启动时的安装和准备工作。
- 9、电解槽焙烧时碱底破坏的机理。
- 10、论铝电解槽阴极装置结构的改进。

提高大容量铝电解槽寿命的途径

В. В. Славин, М. А. Белошвейн,

А. М. Цыцляков, М. Б. Рачпорт.

提高电解槽大修后的寿命，是一项首要任务。防止侧衬严重破损，保证阴极寿命大于4年。当阴极出现不能继续运转的状况时，电解槽就要断电，进行阴极装置大修。

全苏铝镁研究院所进行的研究表明，电解槽碳底破坏的主要原因，是钢渗透到内衬内。

钢浸入碳素材料晶格的空间内，引起基面之间的距离大增，致使内衬的碳素材料膨胀。

模拟研究结果表明，碳底变形是按照下列方式发展：在钠的作用下，碳块的上部首先膨胀，碳块下部的延伸，受到阴极钢棒和铸铁的阻碍。碳块长度增长不均匀，导致碳块的中央部份向上隆起。裂纹的形成和程度，取决于相对弯曲值。钠水通过裂纹渗透到阴极钢棒，使钢棒溶解。在运行过程中，在变形条件（温度、氧化钠浓度、电解质组份）变化的作用下，隆起继续增长。

电解槽运行的持续时间，是由许多因素决定的，其中的主要因素有：

1、底碳和侧碳的质量，而碳块和碳板的质量则取决于原材料和电

极制造条件;

2、碳底的安装质量,特别是碳块之间的缝隙和周边缝隙的捣固质量;

3、焙烧条件,启动和启动后期的条件。主要的要求是:在启动前,把碳底加热到运行温度。在此温度下,碳与钢的化合物离解,钢从碳的晶格内脱出,它的破坏作用逐渐减少。

4、往启动原料内添加盐 ($MgCl_2$ 、 MgF_2 、 $NaCl$), 亚与主要电解质同时渗入碳底,有助于减少钢的析出。

5、阴极槽壳的强度,试验表明,提高槽壳的刚度,特别是提高槽壳的上部加固圈,有助于减少变形,并且可以减少中央缝隙开裂的可能性。

6、运行条件。电解质的组份和均匀的温度,起很大的作用。

增加设备的几何尺寸,可以达到提高电解槽单位容量的目的。但是,在这种情况下,要提高碳底的强度。

增加阴极装量的长度,对碳底的强度有不良影响,这是根据实际系数 3.33 月/米 (M_{ee}/M) 来估算的。在此情况下,与电解槽寿命变化 (Δt , M_{ee}) 有关的方程式,随着底部碳块强度 (ΔK_c) 的改变和阴极槽壳纵壁承重能力 (Δg) 的改变,可写成下式:

$$\Delta t = 3.33 \Delta \ln + 0.55 \Delta g + 1.75 \Delta K_c \dots (1)$$

为进一步改进在电解槽运行时阴极装置行为的计算方法，拟出了一个与电解过程中槽底变形有关的方程式，这不仅与设计有关，而且与工艺因素有关。

拟出数学模型方案，就可以评价焙烧、启动和运行条件对电解槽寿命的影响。

对于因钠浸入碳块而引起槽底变形和破坏之主要过程来说，可将相对变形 (ε_H) 的变化与时间 (τ) 的关系写成下式：

$$\varepsilon_H = \frac{K_{\text{эл}}}{K_e} e^{-\frac{3100}{h}} \left(1 - e^{-\frac{245}{h} \tau e^{-\frac{1500}{T}}} \right) \dots (2)$$

式中： ε_H ——在初期的相对延伸，%；

$K_{\text{эл}}$ ——计算的电解质组份的系数，单位份额；

K_e ——底部碳块的强度系数；

T ——槽底温度，K；

h ——槽底层深度，cm；

τ ——启动后时间，Mee。

在不同冰晶石比和有添加剂的情况下， $K_{\text{эл}}$ 值调整如下：

冰晶石比的影响

$K_{\text{O}} \dots$	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
$K_{\text{эл}} \dots$	0.3	0.6	1.0	1.35	1.6	2.0

电解质添加剂的影响 (数量 10%)

盐类.....CaF MgF LiF NaCl

K_{2A}0.88 0.76 0.68 0.63

氯化钾的影响

K F₂, %..... 3 5 7 10

K_{2A} 1.07 1.15 1.7 1.98

利用方程式 (2) 可以确定槽底温度、碳块质量、电解质组份和槽底层深度对启动后变形速度和变形值的影响。

槽壳 (q n) 对槽底压挤的影响和变形的进一步增长, 可用下式来表示:

$$\xi = (\xi_H + 0.06 \tau (1 - \frac{q}{35})) \dots\dots (3)$$

无论是在稳定的时期, 或是在启动的时期, 都可以借助式 (2) 来评价槽底温度对槽底变形的影响。

例如, 在启动后 6 小时, 槽底上部变形为 1.25 ; 1.50 ; 2.10 ; 2.50 % , 焙烧温度为 850 、 800 、 700 、 和 600 °C。

在 800~900°C 范围内, 槽底温度每降低 10°C, 槽底的变形就增加 0.05 %, 相当于 1~2 个月持续工作时积累的变形。

1973 年, 在槽子大修后, 首次用天然气进行焙烧试验。在 10 小时内, 将槽底加热到 800°C (几乎比用金属高 100°C) 并进行后

动。从1974年起，大部份电解槽都采用了这种焙烧方法。

在10~14 KA电解槽上，用金属进行焙烧，经过48小时以后，槽底温度比上述槽子高100~110°C。

为改善火焰加热（液体燃料喷嘴或煤气燃烧器）焙烧和启动，设计了一种加热装置，可满足钎电解槽焙烧的特殊要求，其特点是表面积大，可按照给定的速度均匀加热，使内衬的整个深度都充分透热到最佳温度，并且保证焙烧期间的卫生标准。

在启动和启动后时期，必须更严格地控制这样一些已知的要求：不允许熔融体的冰晶石比大于3；仔细控制启动原料；不允许电解质内的钾含量大于3%；槽底保持高温。

用加热器高温焙烧达到运行温度以后，从速使电解槽达到额定的参数。由于焙烧和启动的意义增加了，因此，要求补充设备和专门的熟练操作人员以及适当地组织专门从事焙烧和启动的车间班组。火焰焙烧工序简单，可提高电解槽寿命。

对碳衬弯曲（厚度减少）机理的研究，尚不充分。可以认为，造成碳衬弯曲的原因，不仅是由于钠浸入速度提高而使碳块起层和变形，而且也是由于碳化钎的形成和溶解（分解），尤其是在电解质—金属分界线可变的情况下，由于碳化钎的形成和溶解（分解）。

目前认为最危险的是大容量电解槽端部内衬的破坏，因为端部不加工，而且也没有热修的条件。试验表明，在端部补充增加100~150

mm高的碳块，是最可靠的，这样就会使电解质区域内形成一股沿着碳块向上流动的热流，并且使伸腿加强。

建议在试验过程中，在槽子端部和臂承式外壳和柜式外壳纵侧最常破坏的地方，设计和采用最适宜的侧衬结构。

欲提高槽底碳素内衬材料和侧衬的强度，就要在生产碳块时添加30%的石墨。试验结果表明，使用这种内衬材料的电解槽之寿命，提高了约两个月。

把拆下来的内衬的碳利用起来，是有效益的，因为，它在电解槽内已经受很大的转变，已变成类似石墨，很少接受钢的作用（ $K_c=33$ ）。

保证所有的铝厂使用无烟煤底糊，可以提高电解槽阴极的强度，因为它所有的指标都比焦炭糊好。

此外，还研究了变质程度低的碳素材料，数据证明，这种材料予期有被采用的可能。因为这不仅能够广开生产碳衬的原料来源，而且可以大大提高碳衬的强度。

УМ, 1977. № 1. 31—33

论铝电解槽碳底捣固缝坚固性的提高

В. В. Славин, Т. К. Фёдоровска

可以肯定地说，电解槽早期破损的主要原因，就是在启动时期促使钠加速渗入碳底的那些条件，结果导致阴极碳块和捣固缝急剧膨胀和破坏。

捣固的面积占碳底面积的20%，所以，要求在坚固性方面应当与阴极碳块一样。一些铝厂至今仍在使用沥青焦和石油焦制成的焦碳糊，在阴极过程的条件下，这种底糊不能成为坚固的予焙缝。

上述底糊的坚固性之所以低，不仅仅是因为石油焦和沥青焦在阴极过程中容易破坏，而且也是由于在焙烧后用这种底糊捣固的碳缝通常有大量的裂纹，并且与碳块侧表面粘结不好。

根据乌拉尔铝厂的试验数据，使用焦碳底糊的电解槽之寿命，比使用无烟煤底糊的少5个月。分析了卡纳凯尔铝厂电解槽（32台，1972—1973年停槽）安装和运行条件，其中，使用焦碳底糊的16台槽子之寿命少12个月，在此时期，这种底糊的全部需要量占全厂的~14%。

新库兹涅茨克铝厂由于使用焦碳底糊（直到采用火焰焙烧时为止），寿命短的停槽百分数一直很大。

因为在碳底焙烧时引起底糊收缩，所以，在制取底糊时，要考虑到碳素材料的收缩性能。碳素材料的热收缩性愈大，在碳缝焙烧时形成的裂纹就可能愈大。

全苏铝镁研究院于1978年进行的研究结果表明，无烟煤底糊优越于焦炭底糊，因为无烟煤底糊的焙烧缝更为坚固（其坚固系数比焦炭底糊高1.5倍），收缩性小（0.2，而焦炭底糊是0.52%）底部碳块与底糊之间的粘结系数高（0.5—1倍）。

在解决提高底糊质量问题方面的主要指标是：（a）与阴极上的物理—化学过程有关的坚固性（抗钢的破坏作用），而坚固性是由碳素材料晶格结构特点决定的；

（b）能够与碳块表面紧密粘结，不产生裂纹，这在很大程度上取决于碳素材料的收缩性能，同时，也取决于底糊的制取工艺（粘结剂的颗粒组份，含量和质量）。

底糊质量的其它的物理—机械指标是：机械强度，孔隙度、电阻，这些指标是次要的，因而也不是决定性的。

全苏铝镁研究院与铝厂一起共同进行的工作明确了在碳缝捣固前阴极碳块予热对槽子寿命的影响。

如果碳石墨阴极具有足够的强度，密致性和整体性，就能够保证电解槽正常持续地运行。但是，要获得这样好质量的底糊，是有困难的，原因在于予焙底部碳块要用湿的碳糊粘结，而碳糊在焙烧过程中要经受

烧结。

在底部碳块与予焙碳缝粘结良好的条件下，碳底才能够达到整体性。实际上，碳块与碳糊的粘结程度，取决于碳糊的组份，底部碳块的表面性能，捣固条件和碳底的焙烧。

1972~1978年，布拉茨克，克拉斯诺雅尔斯克和伏尔加格勒铝厂曾进行底部碳块不予热而捣固碳缝的试验。

在同一时期投产的试验电解槽之统计数据表明，那些底部碳块未予热而进行碳缝捣固的电解槽之寿命，要少4~6个月。这是因为在捣固过程中热的底糊与冷的碳块表面之粘结（粘结系数）不好。在捣固过程中，所有与底糊接触的表面之温度，应当高于粘结剂的熔点。

M. H. Konevman 的研究也证实了底部碳块予热的意义。

当底部碳块加热到50℃时，粘结系数等于零。当加热到100℃时，粘结系数等于5.49，加热到150℃时，粘结系数为15.57，加热到180℃时，粘结系数为18.41公斤/厘米²。

结 论

1、无烟煤底糊具有不容置疑的优点。进一步提高无烟煤底糊坚固性的途径，是使捣固缝和底部碳块达到相应的坚固性，亦即要靠利用经高温处理的填料；

2、在底部碳块不予热的情况下，用无烟煤底糊捣固碳缝，对槽子

的寿命有不利的影。所以，为了简化安装工序而省略予热，是不适宜的。

3、在碳缝捣固之前，将底部碳块表面加速予热，可大大改善安装的劳动条件，并且保证铝电解槽的寿命长。

25. 11.

1979, № 11, 55-56.

铝电解槽阴极装置破坏的原因

В. В. Сабун

苏联在掌握小容量和中等容量电解槽的时期(第涅泊铝厂1933~1944年、沃尔霍夫铝厂1946年、新库兹涅茨克铝厂1951~1952年),观察到炭衬严重破坏的种种情况。

提高内衬,首先是提高碳衬的坚固性,具有重要意义。许多工程师和学者都在研究这个问题,注意力尤其是集中在碳块破坏的机理上,阐明这一机理,即可明确槽底破坏和电解槽提前大修的原因。

Н. О. Окерблом 认为,槽底系刚性结构,当槽底部加热时,这个结构受到压挤力,并且槽底的上部份极力隆起,并形成裂纹。

冰晶石—氧化铝熔融体和铝水经由裂纹渗透到耐火内衬内。熔融体与内衬相互作用,形成体积膨胀的新的形成层。此时产生的垂直应力作用于阴极部份上。在垂直应力的作用下,阴极部份开始发生变化,槽壳上梁弯曲。

分析了苏联和其他国家研究者还以后,可以看出,关于铝电解槽阴极内衬破坏的原因,有下列几种观点:

- 1、碳石墨块的物理—机械性能低;
- 2、槽壳和内衬材料的热膨胀;

- 3、钢和电解质与劣质碳素制品构成的内衬相互化学作用；
- 4、冰晶石—氧化铝熔融体浸渍渗透阴极碳块；
- 5、碳化物形成过程；
- 6、氟盐在阴极内衬微观裂纹内和在槽底结晶作用下引起的严重膨胀。
- 7、钢与碳衬相互作用，形成叶片状的化合物，伴随而来的是颗粒之间的机械联系破坏和阴极碳块的起鳞和破坏。

与广泛流传的关于碳块热稳定性小的观点相符合的是，将阴极碳块工作部份破坏的机理归于下列原因之一或这些原因之总和：

- a、在碳块高度上的温差（温度梯度）和与此有关的予料之中的上部热膨胀大；
- b、从焙烧时起直到电解启动，碳块过热，在倒入熔融体时有“热冲击”，因此，在焙烧时，碳块温度上升速度就具有决定性意义；
- c、碳块在其工作时的热收缩和碳素材料因可能受冷热交替而使电阻减弱。

M. B. Panonopt 和他的同事们以及学者以大量的实验资料证明，上面列举的原因与碳块实际的物理—机械性能不符合。

为了确定碳块“过热”的影响和为了确定碳块本身上的温差，曾在电解的条件下以具有不同稳定性的试样进行快速加热和高值温度梯度影响的试验。

将方形碳块试样置于炉内，碳块的端部与导电母线连接。在碳块端部上面铺一层冰晶石，在冰晶石上安放电极。

传热方法与工业电解槽一样。

用两个安置在试样上部和下部的热电偶测温。测温点之间距为 60 mm，在 30 分钟内加热到 1000°C 。在 1 cm 试样上的温差值达 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。

试验以后，用萤光分析法和双眼显微镜来观看试样的表面，未发现裂纹。高温梯度对于任何一个试样都没有什么影响。

为检验起见，进行了更快的加热（“热冲击”），将试样迅速放入 1500°C 熔融体内。在这种情况下，虽经多次反复试验，仍未发现任何破坏的现象。

此外，还进行了“热冲击”试验，亦即将试样的一半置入熔融体内。

这些试验结果表明，阴极碳块有很高的热稳定性，这与电热生产的实际符合。

用碳块制成的试样经受住加热至 2000°C 的熔融体，在此情况下，除空气氧化以外，未发现龟裂或其它破损的现象。

此外，还研究了底部碳块高温预热对碳块在主要破坏因素——钢的作用下的稳定性之影响。某些型式的碳块加热到 1000 、 1250 、 1500 和 1750°C 。

从试验结果上可以看出，高温预热对碳块的稳定性并没有不好的影

响。相反，加热到 1500 和 1750°C 的试样，更加稳定。这是因为发生了再结晶现象（只在此温度时才发生），呈现大的六边形网纹和在结构上接近石墨。考虑到碳素材料有不同的热变形系数，因此，铁和铸铁都要予热处理，以达到实验温度（950~970°C）。

碳块的主要组份必须高温焙烧。

为了研究冷热交换的影响，试样要经过多次（达25次）冷热交换。用粒状碳电阻炉加热到 1000°C，在此温度下，时效 1 小时，然后置入流动水中。

在 110°C 干燥 2 小时以后，再把试样加热到 1000°C，整个过程循环一遍。

一共试验了 7 种型式的阴极碳块，充填料组份不同。

在阴极过程中试验不同稳定性的阴极碳块时，未发现裂纹。

经过冷热交换以后，测量试样的电阻，热炼无烟煤试样的电阻增加到 7%，石墨试样的电阻降低 0.5%。在所有的情况下，机械强度提高 40~60 公斤力/厘米²。

在钠的作用下，进行热稳定性试验的试样很少破坏。

将碳块浸入冰晶石—氧化铝熔融体内而不电解，对热稳定性的影响极为微小，实际上是不易觉察的。

为研究热收缩对阴极碳块稳定性的影响，制造了挤压的工业碳块试样，在 700、900、1000、和 1200°C 下焙烧。用膨胀计测量试样的