

镁78-02

铝镁技术报导

国外镁无隔板电解槽的发展

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九七八年六月



今年五月底在遵义召开的无隔板镁电解槽鉴定会上，肯定了工业试验槽所显示的优点。反应出，经过几年来的努力，我国无隔板槽在主要指标上已初步达到和超过国外相同电流强度同类型槽；但要全面赶超国外先进水平，还有不少艰苦细致的工作要做。根据会上要求我们将国外在无隔板槽的发展过程中，各个阶段所进行的工作简介如下，供参考。

贵阳铝镁设计院技术情报科

1978、6

国外镁无隔板电解槽的发展

镁无隔板电解槽在国外经过30~40余年的探索,尤其是经过近10年来的工业试验工作,目前已在一些国家推广使用,取得较好的效果。

几十年来镁无隔板电解槽技术在国外是按二个系统进行研究发展的,在70年代初相继走上成熟的工业应用的道路。

现在我们分别将加拿大铝业公司(包括日、美有关部门的合作)这一系统和苏联冶金系统在发展无隔板电解槽上的工作与成效简单介绍于下。

一、加拿大铝业公司(阿尔肯)型无隔板电解槽

(一)

加拿大铝业公司于1940年开始发展阿尔肯型镁无隔板电解槽。这种槽子当初的设想反映在后来发展的美国专利2,785,121和3396094上。(详见《铝镁技术报导》75-03)

1958年加拿大铝业公司停止了镁的生产,在1961年日本大阪钛公司引进了阿尔肯的技术。在大阪的钛厂使用了这种无隔板槽。同时以其中的一台作为试验槽进行改进。

1968年,美国俄勒冈冶金公司为它的钛厂引进加拿大铝业公司的专利技术。同时与加拿大铝业公司一起继续研究改进,在这段时间中主要做了热平衡与材料选择的研究工作。

1971年在加拿大金斯頓女后大学进一步对无隔板电解槽阴、阳极形状与电流效率,电压降及相令的关系作了模拟研究。

近来,加拿大铝业公司与日本大阪钛公司为了降低能耗和改进工厂环

环境卫生条件，对无隔板电解槽进行了较彻底的重新设计，发展了80~120 KA的新型槽。

(二)

加拿大阿尔肯型无隔板电解槽最初提出的槽型是上部导电阳极，侧部导电阴极，前侧集镁室出镁。它的优点是，阳极系统吊袋方便，阳极和阴极都便于采取措施进行冷却，避免过热和漏电解质，而且便于检修。因此，这种基本槽型几十年来没有重大改变，阿尔肯型无隔板槽首先出现于1957年公布的美国专利2,785,121上在这个专利中除已基本形成了上面所说的槽子基本结构型式外，它的特点是，

(1)、提出了一个比较严密的阳极密封结构——阳极盖板与槽沿以凹槽浇注沥青密闭，阳极孔铸熔融镁，阳极与母线节点处有个框可浇沥青密封，和阴阳极水冷方案。

(2)、确定了阳极和倒镁溜槽的基本型式。在这个方案中两块阳极之间采用双阴极以便于出渣，镁珠上升到上面的二个（或1个）溜槽，倒入集镁室，倒镁溜槽可以是金属的，也可以用高温耐蚀的材料制成，砌在电解质的下面以保持较稳定的温度。

(3)、平底，在阳极的下面设高起的斜面使渣流到两侧的二片阴极下面，从集镁室扒渣。

这种槽子的电解质成份是：

氯化镁 15%

氯化钙 30%

氯化钠 50%

氟化钙 5%以下

槽子操作温度一般在 $720^{\circ} \pm 30^{\circ} <$

1968年，加拿大铝业公司对无隔板电解槽提出重大的改进，公布于美国专利3,396,094上。这个专利的要点是在于“低温电解”由于在电解槽结构上的改进，使无隔板电解槽的操作温度可以降低到

670~680° 之间，电流效率有很大提高，专利在改进上的主要内容：

(1)、在集镁室中加设一个“集镁槽”，集镁槽是一个U型钢槽，使阴极溜槽中积集的镁流到钢槽中，钢槽设置在集镁室电解质下面10~15公分以下，这样使电解出来的镁液保持在电解质下面，不致与空气接触氧化或冷凝，可以使电解温度由一般的700°~720℃降至680℃左右。低温电解工艺使电解质的稠度加大，在阴极上析出的镁与阴极的附着性好，析出的镁在阴极上形成一片连续的薄层，上升到倒镁溜槽。另一方面由于在集镁室中采用了浸没在电解质中的集镁槽，使镁不与空气接触，这样可以避免镁的氧化或燃烧而生成氧化物，这种氧化物往往经扩散致阴极表面，致使阴极表面钝化，这样往往使电流效率下降到70%以下，而改进的设置浸没在电解质中集镁槽的低温电解工艺，电流效率通常可达90—95%。

(2)、添加过量的氟化钙，通常电解槽的氟化钙粉添加量为15磅/天，专利提出在这种槽子中添加20—60磅/天的氟化钙粉，槽称添加的过量氟化钙粉为电解质所湿润，而形成一个完整的薄壳，从而减少电解质的挥发和防止氯化镁与空气接触水解，同时能使电解质明朗，使阴极面保持清洁。

(3)、将槽底改为斜坡的便于出渣，同时在每一组阴极倒镁溜槽上面加设一个耐火材料制造的整体溜槽——关于这方面的用意我们还不清楚，在以后的设计中又取消了，可见是无益的。

通过以上两阶段的发展阿尔肯型无隔板电解槽基本定型。1968~1971年期间大阪钛公司和加拿大金斯頓女后大学，澳大利亚新堡大学都分别研究了合理极距等细节问题，以提高电流效率，氯气浓度，延长槽令，在这方面研究中他们的经验是：

(1)、阳极面与镁溜槽之间的距离 a 和阳极与阴极之间的极距比 K ($a/D=K$) 在 $1.5 \sim 6$ 时, 可强化电流强度而不降低电流效率, 明显降低电耗。

(2)、采用楔形阳极 (阳极面对垂直面的坡度比为 $1:20$) 和倾斜的阴极面 (坡度为 $1:10$ 时, 可以采用较小的极距, 而取得好的效果。

根据以上各阶段的研究工作和生产实践的经验发展为最近的阿尔肯型电解槽, 其结构如图, 这种 $8 \sim 12$ 万安无隔板槽, 除了保留原先上部导电阳极, 侧部导电阴极外, 看来有以下几个特点:

(1)、原来的双阴极 (义字形), 改为框式阴极, 提高了电解的有效工作面。

(2)、保持原来严密的阳极密封系统和冷却系统。在结构上有所发展。阳极盖板与电解室的槽沿采用液封, 石墨阳极采用防护氧化的涂料。

(3)、采用带“集镁槽”的集镁室。“集镁槽”沉没于电解质中, 自中间出镁并出镁加料。集镁室的盖是密封的, 不经常开启。将过去用开闭集镁室盖来调节槽温方法, 改为在集镁室中通入一条钢管作为热交换器, 以调节通气量的方法可控制槽温, 保持在 $670^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 范围内。

(三)

加拿大铝业公司新设计的 12 万安培无隔板镁电解槽, 于 1975 年 2 月在大阪钛公司试生产, 为了适应大阪钛公司现有整流器容量 (4.2 万安 $\times 120$ 伏及 4.3 万安 $\times 70$ 伏), 试生产的槽子改为 8 万安的。(见图)。

启动时的电解质成份是:

MgCl₂ 23%

CaCl₂ 20%

NaCl₂ 5.5%

MgF₂ 2%

槽温是660~670℃。

由于8万安的新槽比原来钛公司所生产的4万安槽子的容量大，槽电压低，所以在出镁时要提高较困难，因此改变了出镁的工艺，出镁是在670~675℃的槽温下进行的。

经过9个月的试运转，在节约能量，改善环境卫生以及消除污染方面取得了比予期还要好的效果。在近三个月中，电流效率为93.2%，电耗平均为13.900度/吨镁，由于集镁室密闭好，渣量大减少。今将8万安无隔板槽与原4万安的参数对照如下：

电流强度	8万安	4万安
槽电压(伏)	5.7	7.3
电流密度(安/公分 ²)	0.8	1.2
电流效率(%)	93.2	90.0
作业率(%)	99.5	98.0
每天加入MgCl ₂ 次数	3	4
电解温度		
正常情况	660~670℃	660~675℃
偶尔	670~675℃	675~685℃
每日吸镁次数	1	1
产渣率(公斤/吨镁)	3.0	6.0
氯气浓度(%)	97	96.5
阳极个数	5	4
阴极数	5	5
槽令(月)	24~30	12

电耗(度/吨镁) 13.900 179.300

二、苏联无隔板电解槽的发展情况

苏联自1929年开始进行无隔板槽的探索试验至1971年用于镁生产约经历了42年的时间。据一些零星资料报导可大致分为三个阶段。

1. 试验室试验, 1929~1962年

乌拉尔化学冶金研究院1929年开始了试验室试验。以探索无隔板槽的结构和技术参数。

2. 半工业性和工业性试验。1962~1971年苏联铝镁设计研究院等在工业槽上的试验进行了大量工作, 有很大进展。

3. 在生产上应用和推广

1962~1975年全苏主要三个镁钛联合企业(别烈兹尼基、第聶伯尔、乌斯季·卡緬諾女爾斯克)已有60%的有隔板电解槽改为无隔板电解槽。这一改进的效果是:

生产能力提高: 10%

每吨镁电耗节省: 200度

提高劳动生产率: 25~30%

苏联把“大功率无隔板电解槽的应用”列为今后镁工业发展的主要措施。

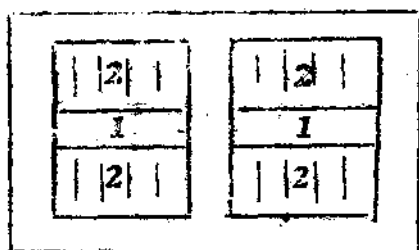
苏联工业无隔板槽的结构特点及技术指标

苏联的无隔板槽向大型化发展。结构的特点是四个电解室合用两个集镁室, 每个电解室1个框式阴及成一整体, 总容量125~130KA。

中心集镁室优点:

1. 有利于保温可降低电解温度

2. 可增加槽膛有效容积
其缺点是使操作条件差，需要相应的机械化装置。



框式阴极的优点：

1. 增加电极的有效工作面；

1. 中心集镁室

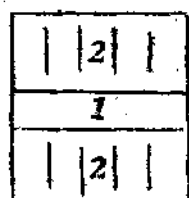
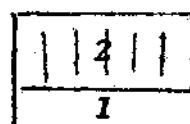
2. 电解室

如 3.6 KA 无隔板槽，阳极工作面可增 $0.18 \times 6 = 1.08$ ，增加有效面积 $1/6$ ， $\therefore$ 可增加电流 $3.6 / 6 = 0.6$ KA。

1. 增加了隔板强度（隔板可搁置在纵构件上）。

早期中等容量的 60 ~ 63 KA 无隔板槽，结构上看来是大型槽的一个单元。

以上两种槽均为上插阳极侧插阴极。



3. 用于光卤石的底部导电阳极侧插阴极：

该种槽阳极座在槽底上，是在原有侧插阳极，上插阴极电解光卤石有隔板槽基础上进行改建的，这样原来的上下排阴阳极母线均可利用。

槽结构：

阳极是垂直于槽底配置，下端与铸铁底盘铸成整体，并引出阳极支母线从侧纵墙穿出与阳极母线连接。阴极用钢板制成，阴极杆由纵墙穿出与阴极母线相接。

此特点：

阳极埋入电解质中不与空气接触，所以使用寿命长，一般可达 1.5 ~ 2 年左右。大大减少阳极头的热损失。

这种槽型缺点：检修工作量大；检修时间有隔板为 7 天，上插无隔板 15 天而底插则为 18 天。

(二)、技术指标。

1. 不同容量的无隔板电解槽

槽类型	电流强度 (千安)	槽电压 (伏)	电流效率 (%)	单位产品电耗 度/吨	槽寿命 (月)
上插阳极带 中心集镁室	60~63	5.1~5.2	78~80	15.000	16~17
——	126.6	5.0	78~85	13500	16~19

2. 无隔板与有隔板比较

项目 \ 槽型 指标	无隔板	有隔板	与有隔板比
槽电压 (伏)	4.65	5.58	1.8个月平均低0.97伏
电流效率 (%)			1.8个月平均低2~3%
电耗 度/吨镁			1000~2000
氯气产量 公斤/吨			高 100~150kg
器尺寸槽电流增加产量			38%
检修时间 (天)	7	15	增加1.14倍

苏联无隔板电解槽发展倾向

苏联有色冶金部长在庆祝十月革命60周年撰文中谈及镁工业的发展时,着重提出大功率无隔板槽的应用,而近几年的报导都是围绕如何提高无隔板槽的容量,把大功率无隔板槽作为试验研究的主要课题,如把电流强度提高至150~200KA。随着电流强度的增加势必要增加电极的宽度和高度,但设计大型槽子时必需考虑槽子过热问题及控制槽沉淀时降低单位产品电耗,提高机械化程度,延长槽令

等问题，围绕这一系列问题，苏联进行了一些有关试验。

(一)、增宽阳极至3000mm的试验

试验槽采用双面工作阴极框式阴极，电极平行于集镁槽配置，阳极端头水冷电解温度700℃，电解质成份：（重量%）

MgCl ₂	NaCl	KCl	CaCl
10	37	50	3

试验结果：

原 料	MgCl ₂	光 卤 石	MgCl ₂
τ (昼夜)	199	42	420
j ₀ (A/cm ²)	0.52	0.52	0.51
L (cm)	8	8	7~8
γ (%)	87.2	84.8	88.0
W(kwt/Kg Mg)	15.5	16.4	15.5
t 电解 (℃)	70.3	703	702
Q (M ³ /hr)	250	200	240
渣Kg/Kg Mg	0.042	0.105	0.042

试验槽连续运转23个月，水冷后阳极温度由450~470降至350~380℃，使用寿命从6~8个月延长到23个月。这一试验为大型无隔板槽提供了数据。

(二)、增加阳极高度试验，增至1400mm

试验结果只有当阳极电流密度在0.2 A/cm²时方有意义（电流效率可达82%）随着电流密度增加电流效率下降至76%左右。

随电流密度增加氯的损失增加，当*i_k*=0.1 A/cm²；

ΔCl=1.1 Kg/吨镁；当*i_k*=0.4时，ΔCl=1.36 Kg/吨镁。

随着电极埋入深度增加氯的损失增加, 当 $i_k = 0.4 \text{ A/cm}^2$ 时, 埋入深度 250 时, $\Delta \text{Cl} = 136 \text{ Kg/T. 吨}$; 当埋入深度 150 时, $\Delta \text{Cl} = 179 \text{ Kg/T. 吨}$ 。

随着电流密度以及电极埋入深度增加, 氯气的辐射角和二次反应增加, 所以在考虑增加阳极高度时应与其它设计参数综合权衡具体确定。

(三)、缩小极距的试验

随着槽功率增加若仍保持原来极距势必产生槽子过热。为解决这一矛盾, 进行 120 KA 槽缩短极距至 40 mm 的试验。该试验采用了抽氯阳极, 即直阳极轴线方向钻孔与阳极工作面钻的小孔相通, 抽氯孔保持一定负压以抽走氯气试验结果 (当 $l = 7 \text{ cm}$ 比较)

槽电压: 4.74V 较 5.0 V 低 0.24V

电流效率 $\eta\%$ 78% 较 80~85% 低 2~7%

电耗 13,400 接近于 13500 度/吨·镁

(四) 水冷阳极头试验

阳极端头采用水冷夹套装置后使阳极出阳极出阳极盖板处温度由 450~420℃ 降至 350~380℃ 从而使阳极寿命由 6~8 个月增至 23 个月。

(五)、加集镁室排气控制槽温改善劳动条件

试验表明电解温度由 670℃~750℃ 间每增加 10℃, 平均电流效率降低 2.7% (而隔板槽仅降 0.8%), 随着槽温降低

a、改善镁和钢阴极的浸润性 即附着能力; b、增加电解质粘度减少氯气泡的干扰。其措施:

- a、增加集镁室排气以调节温度
 - b、定期更换阳极
- $\left\{ \begin{array}{l} \text{MgOCl}_2 \text{ 电解槽 } 700^\circ\text{C} \\ \text{光卤石 电解槽 } \geq 710^\circ\text{C} \end{array} \right.$

○、隔墙采用隔板以增加热传导能力。

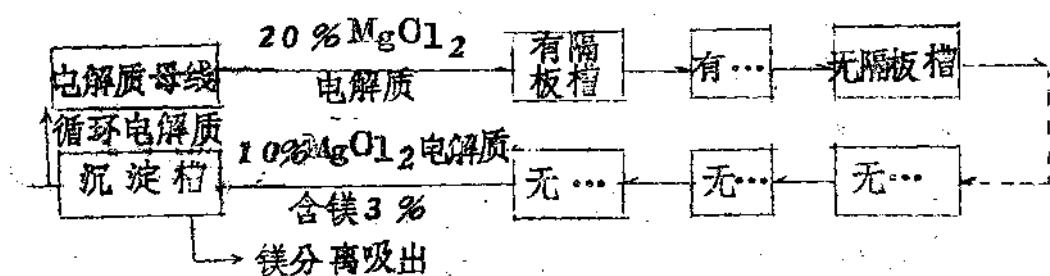
(六)、采用流水作业线以提高机械化程度：

1. 现行操作：

真空台包出镁加入精炼槽精炼

出渣：光卤石槽真空台包吸稀渣，废渣制取固体氯化物回收综合利用。

2. 流水作业线的试验：（见图）

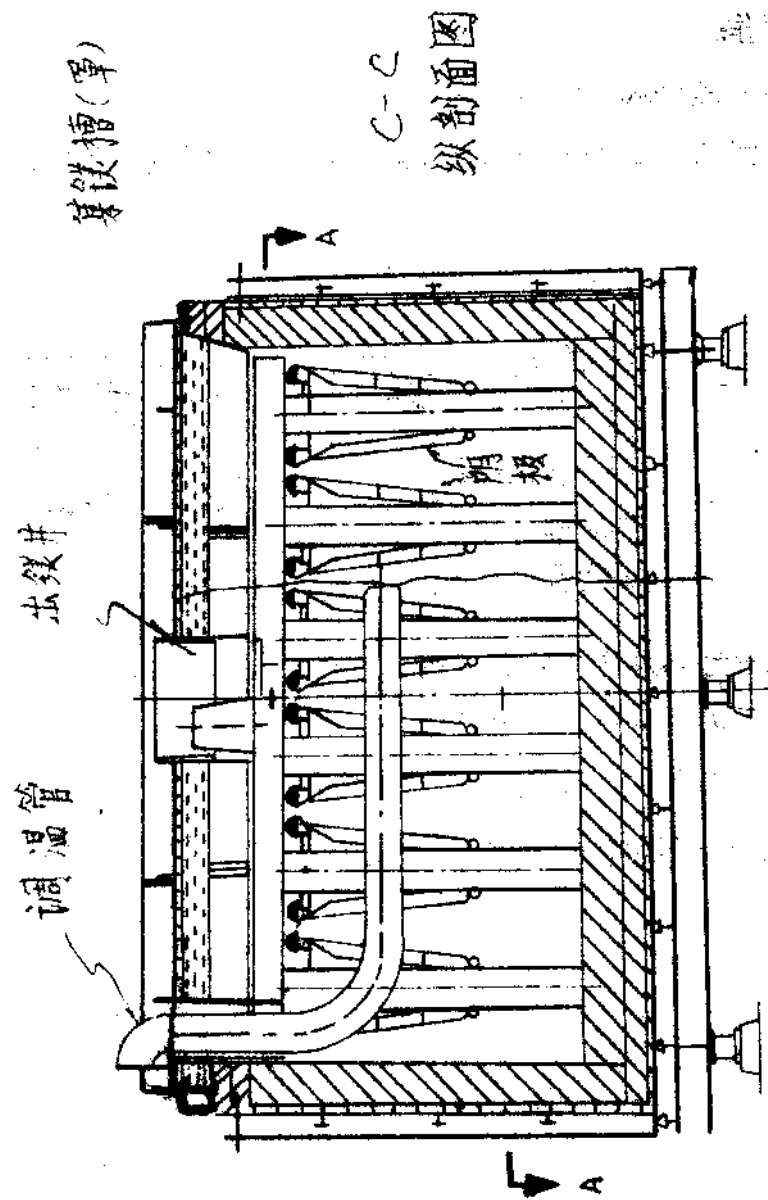


有隔板槽数为系列总槽数10~30%

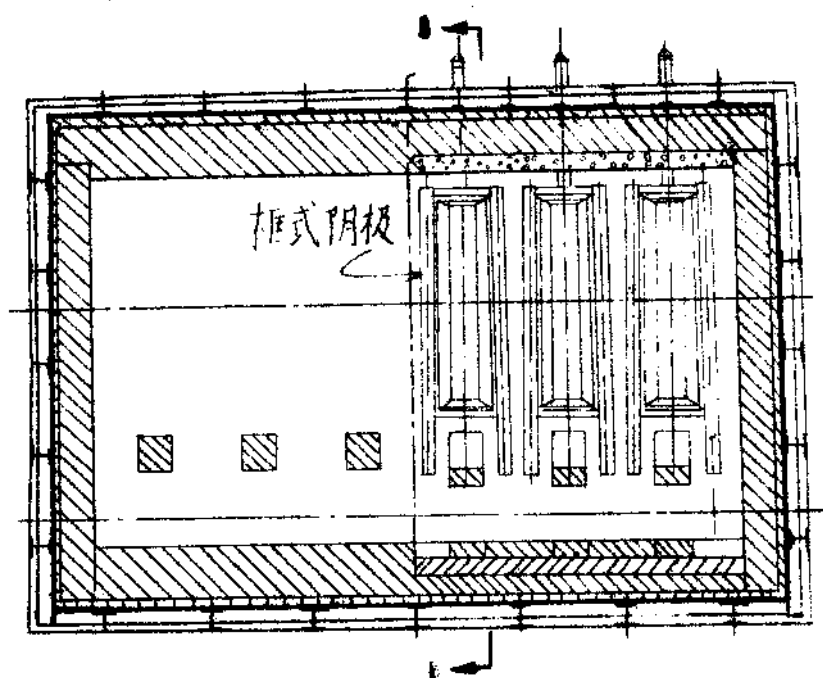
电解质温度670~720℃

电解槽配置高差≤20cm

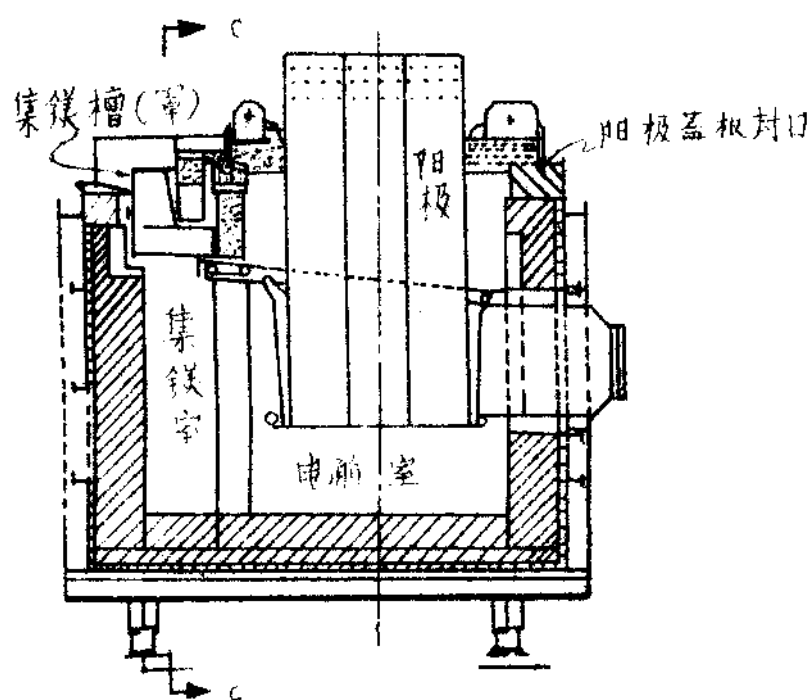
效果：电流效率比单槽操作高5%。



加拿大铝业公司型无隔膜镁电解槽



A-A 平面图



A-B 横剖面图

加拿大铝业公司型无隔板镁电解槽

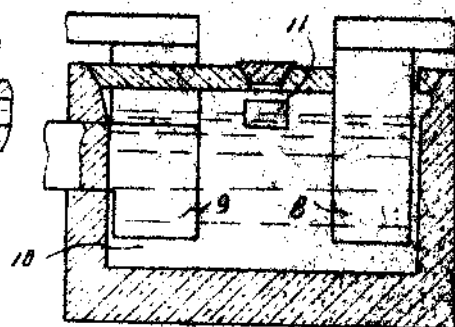
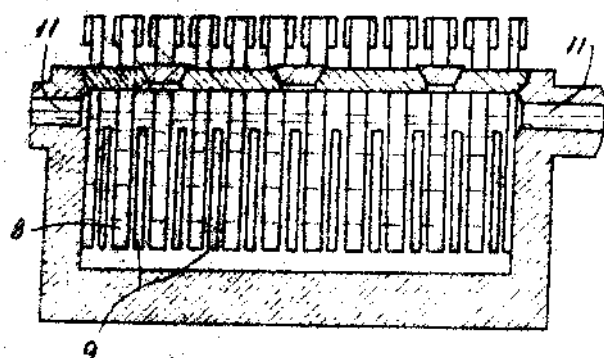
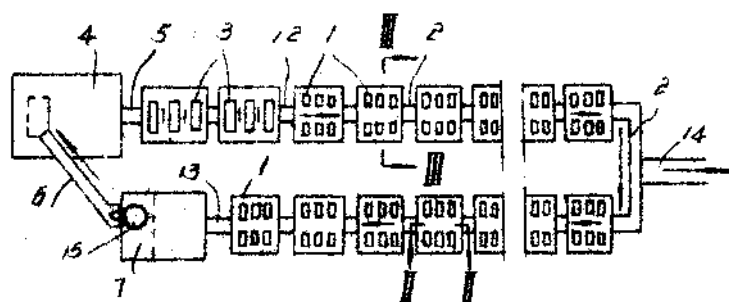


图 2 无隔板电解槽纵剖面
(II-III剖面)

图3 横剖面
(Ⅱ-Ⅱ剖面)

例

1. 无隔板电解槽	2. 电解槽间贯通沟
3. 带隔板电解槽	4. 电解槽再生母槽
5. 再生电解液循环管道	5. 电解液返回管道
7. 洗液槽	8. 阳极
9. 阴极	10. 槽膛
11. 电解液与氯气流通孔	12. 液封管道
13. 液封管箱	14. 排气管
15. 电解液输送机	

卷之三

0.20