

现代大型铝电解槽文集

(第一册)

中国有色金属
工业总公司

郑州轻金属研究院

现代大型铝电解槽文集

第 一 册

综 述

郑州轻金属研究院

一九九〇年十二月

前 言

本世纪七十年代末，世界铝工业出现了一个新的飞跃，标志着现代科学技术水平的一批18万安级的现代化电解槽投入系列生产。它们的直流电耗突破了 13000KWh/t 铝的大关，电流效率从90%左右跃到95%这一接近极限的数值。八十年代中期，一批28万安级的电解槽投入工业生产，更大的电解槽（如35万安级）正在进行开发。

这一飞跃出现的基础是现代科学技术的发展和人们对铝电解槽和电解过程有一个较为深入的认识。如果没有近十八年来计算机技术的发展和计算机价格的直线下降，铝电解过程的自适应控制就无从谈起，95%的电流效率也只能是纸上谈兵。如果没有近三十年来对电解过程的深入研究，建立起一整套电解槽的物理场数学模型，单凭经验又如何能开发出这样先进的电解槽呢？！

在大型槽的开发过程中，人们真正认识到铝电解工业是一种高科技的智能型的工业。在这一点上，著名的铝电解专家欧也（Фус）教授的一段话有代表性：“铝电解可以被认为是一种高科技的智能型的工业吗？人们第一次见到铝电解厂房后可能会得出否定的结论。然而当你深入之后，你就可以发现铝电解工业是建立在广泛的科学、技术知识的基础上的。人们往往认为电子工业是高科技智能工业的典型例子，可是电子工业中需要的高科技的产品结构部分是在实验室中完成的，产品生产只是一个常规的重复操作。而铝电解工业中真正的关键部分往往是在设计和实验室开发阶段以后，在实现生产的过程中。更多的知识积累，继续不断地研究工作，想象力和坚韧不拔的精神才能产生完整的好的效果。任何一点小的失误可能会造成彻底的失败和大量的经济损失，要知道重砌一台槽子至少要花十万美元以上……”

我国目前正处在由以自焙槽为主向以预焙槽为主的方向发展的时期。但是我国现在正在进行工业生产的预焙槽是属于70年代初期的技术水平，较为落后。为了迅速提高我国铝电解技术水平，满足国民经济发展的需要，我们投入了很大力量致力于开发我国大型预焙槽技术。18万安级的试验槽即将投入试验，28万安级的试验基地正在建设。在这个技术的开发过程中，我们认为最重要的是要真正认识到铝电解工业是需要高科技的智能型的工业。只有在技术基础、工艺、设备、自控各方面作深入开发研究，集各项成果为一体，才有可能取得成功。

为了使有关人员现代化大型铝电解槽的基本概况，开发过程和主要技术关键，国外的有关经验有一个较为全面的了解，供他们工作时参考，我们特编译这一套“现代大型铝电解槽文集”。本文集尽可能将国内外近10年来有代表性的文献收集进来，按专题分册出版。已初步确定的分册有：

第一册：综述；第二册：铝电解槽物理场；第三册：铝电解槽计算机自控系统。

此外，对90年以后发表的文献，我们打算陆续汇集出版。

希望我们的工作能对我国现代大型槽的开发和现有电解槽的改进起添砖加瓦的作用。由于水平有限，在文献选择和翻译等方面均存在许多不足之处，望批评指教。

编者

1990年11月

目 录

前 言

- 一、下一个世纪的霍尔——埃鲁特法
〔挪威〕 K. Grjoheim (1)
- 二、大容量铝电解槽的技术进展
〔法国〕 M. Reverdy (9)
- 三、美国铝业公司大型预焙阳极铝电解槽技术的发展
〔美国〕 G. Thomas Holmes等 (14)
- 四、法国彼施涅铝业公司180千安预焙阳极电解槽由单槽试验到系列生产
〔法国〕 M. Keinborg等 (19)
- 五、瑞典新型180千安电解槽
〔瑞士〕 E. Bosshard等 (24)
- 六、赫苑格铝厂的现代化——大型电解槽的经济优势
〔挪威〕 P. Jordal等 (28)
- 七、美国凯撒铝业公司195千安电解槽的研制
〔美国〕 R. D. Zabreznik等 (32)
- 八、塔吉克铝厂大型铝电解槽的改进
〔苏联〕 M. Ф. 西纳尼等 (35)
- 九、彼施涅280KA铝电解槽
〔法国〕 B. Langon等 (38)
- 十、A—275预焙槽阳极的分别控制
〔加拿大〕 J. P. R. Huni (43)
- 十一、委内瑞拉铝业公司230千安槽系列
〔委内瑞拉〕 H. MEDINA等 (47)
- 十二、委内瑞拉铝工业公司的V—350型电解槽的开发
〔委内瑞拉〕 C. ALBORNETT等 (54)
- 十三、电解槽的起动与早期操作
〔法国〕 M. REVERDY (58)
- 十四、电解槽系列的操作
〔法国〕 M. REVERDY (68)
- 十五、苏联塔吉克铝厂设计电流强度255千安工业试验电解槽的焙烧、启动和操作规程（节选）
..... (76)

下一个世纪的霍尔——埃鲁特法

(挪威) K. Crjothem

王建恩 译 柯淑琴 校

一、引言

由于铝与氧的化学反应活性，自然界中不存在金属铝，而含氧化铝矿物却多达200多种。铝是地壳中第三个最丰富的元素。因此，金属铝的生产逻辑上只能利用含氧化铝的矿石。当然这是指所有新法的共同起点。

此外，根据热力学定律，各种方法所需能量在理论上是近似的，而与途径无关。因此，当我们讨论霍尔法外的新法时，必须牢记任何一种新法都不能逃避这些基本论据。

二、新法

1. 历史背景

新法是大量研究与开发的题目，即使在霍尔——埃鲁特法问世以前也是如此。这段时间所做的全部工作可整理成很厚的文献。例如，单是始于铝土矿或其它含氧化铝原料的方法就有很多。近年来，人们又重新对氧化铝的碳热还原、氯化铝及低价氯化铝电解法发生了浓厚兴趣。

但是还没有一种新法能对拜耳——霍尔——埃鲁特法构成严重威胁。唯一可能且有实际意义的方法是碳热还原法。

2. 碳热还原法

在实验室规模内直接采用碳还原确实能生产出金属铝，但温度高达2000°C以上，该法的复杂性导致结构和材料方面的问题，因为在高温下，铝的二次氧化是一个很严重的问题，因此必须严格控制逆反应发生。

直接还原法迄今尚未在工业上获得成功，这是因为生产率低、在高温下容纳反应物困难、产品纯度低、精炼效率低且成本高。估计这种状况将来也难以改变。

在高于1600°C的温度下直接生产Al—Si合金却是很容易且可行的。

3. 铝硅合金

大部分有关铝合金的生产都是生产含硅的合金。其原因部分是因为硅含量约占12%的铸造合金有市场，还有一部分原因是较纯的 Al_2O_3 — SiO_2 混合氧化物是以天然原料存在的。而最重要的是，这两种氧化物的同时还原从热力学过程来说是有利的。Al含量约为40%的合金容易生产，但铝含量越高生产起来越困难。含铝量大于60%的合金用一般电还原炉是很难生产的。

碳热法工业生产铝硅合金从1926年首起于德国，到二次大战结束产量一直在增加。在德国，高硅合金用作纯铝的添加剂来生产Si含量为12%的铸造合金。1945年盟军占领中断了德国的生产并把设备运至苏联重新开始生产。

4. 对比

如果把各种新法与改进的拜耳——霍尔——埃鲁特法相比，只有用于生产铝硅合金（而且只有当这些铝硅合金与纯铝混合生产商品合金）时的直接碳热法是唯一经济的竞

争者，但目前的精炼方法生产出纯铝的成本又太高。

不断增长的废铝回收和再利用为铝合金生产提供了一个降低能耗的途径。因此，以这种方式可能完全满足对铝硅合金的需求。这一事实使采用直接碳热法生产铝硅合金在将来越发失去其吸引力。再生铝的利用还将使霍尔—埃鲁特法生产的原铝失去部分市场。但是，该法经过进一步改进将更具竞争性，这一点后面将有讨论。

三、现行霍尔—埃鲁特法在近期内的逐步改进

1、电解质优化

电解操作的传统和基础对电解质组成的选择在许多方面都有影响，因此改变缓慢。但总的趋势是向能够降低电解质温度的电解质组成方向发展的。在可预见的未来，这个缓慢变化的趋势将会持续下去，而这种小的电解质变化不要求对现在设计的操作温度为 970°C 的霍尔槽作大的改进

但在新槽设计中，槽结构要考虑在 $920\sim 940^{\circ}\text{C}$ 这种较低温下操作所发生的能量平衡的变化。众所周知，大型铝业公司在这些新槽设计中有几个难题。与电解质化学有关的一个问题是精确预测在这种较低操作温度下的电解质性质，尽管设计人员有关于电解质化学性质的大部分已知数据的专用数据库也无济于事，因为基础数据知识与实际电解质组成相比仍很不足。此外，某些已公布的数据有时也是矛盾的。我们期望不久就会有更多所需要的数据，尤其是低温下的（见4.1部分）数据将在工业中和实验室内得到测定。大学里进行的这项基础研究应由欧洲和美洲铝协主持协调。

毫无疑问，在许多冶炼厂向低温电解质组成调整的过程中，这些数据将有很大帮助。

2、电解槽加料的改进

氧化铝加料方法的标准化以及二次氧化铝的比较好的净化工艺都有待于进一步开发。关于霍尔—埃鲁特槽需要的氧化铝的性质，其他发言者将在我们的第8届ILMT（国际轻金属技术）会议的拜尔部分有所论述。

3、阳极改进

首先，一个好的阳极要求有良好的碳素材料、有效的焙烧过程以及具有强度大、导电性好的联接体的合理设计。为了改善电解质对阳极的湿润性，对含 Al_2O_3 或其它盐添加剂的阳极的研究要继续进行。几年前所做的观察表明，添加盐的阳极改善了电解质湿润特性。还有数据表明，含 Al_2O_3 的阳极的过电压有所下降。实验室研究证实，阳极中含的硫也可降低过电压。有些阳极添加剂还有防止空气氧化的抑制剂作用。

结构方面的改进是采用与热交换器管道相连的中空的、同心的阳极“导杆”，以降低阳极的表面温度。

为提高阳极的导电性，在将来关于调整大的针状焦粒配比、优化电流分配方面还有更多的工作要做。

有关阳极预热参见3.6节。

4、新型可湿润性阴极的研究开发还应继续下去。这种阴极的材料很有可能以T-B复合物为基础。

目前的阴极，其阴极块间的粘结可以改进，尤其是它们与侧衬的连接。应该使用整个槽长的碳块以避免在阴极底部中心处的任何接头。

在930°C的低电解质温度下可使用铜制阴极棒，以减少电压降。为了保持与碳阴极有较大的接触面，试采用填充铜管。

实验研究表明，与钢相比，有可能使铜与阴极碳之间的接触电阻较小。

阴极夹层结构的不同绝缘材料连接时使用一个保护性隔层是一额外的保护措施。我认为，最好的扩散隔层是由一种在电解槽操作温度下能与氟化钠发生反应并生成固体化合物的材料构成的。由硅酸钙和氧化铝组成的扩散隔层不吸水，并且与氟化钠反应后生成固体霞石和氟化钙。

5. 电解槽设计

应用新技术改造旧槽总是受到最初安装设计的局限。任何改造投资都必须与将产生的效益部分相平衡——由于折衷的因素产生的效益总是比理想的要少。一般认为，下列几方面的基本变化在选择提高现有设备性能方案时可以加以考虑：

- (1)电解质化学性质的改变；
- (2)改变槽衬及绝热层；
- (3)改变阴极棒；
- (4)阳极上部结构的改造；
- (5)氧化铝加料系统及加料策略的改进；
- (6)过程控制改进；
- (7)较好的磁场力平衡。

这些改变常常可以单独地或作为整套工程的一部分进行。这些改进带来的一些惊人的效益是众所周知的。这些改造最适合于设计能力小的旧槽子，使之更有能力与大型现代设计的槽子竞争。

对旧槽子改造难度大，投资也最大的是磁场力平衡问题。现有的母线及阳极立母线严重地限制了电解槽上部的改造。某些工厂的设计中使用了下列独创性改进，有效地降低了金属速度：

- (1)母线被安装在槽底；
- (2)把端部阳极立母线移向侧部；
- (3)使阴极棒从槽端引出；
- (4)电解槽铁磁材料的正确配置

阴极绝热层的再设计及改进阴极棒的接触是改造电解槽，提高其性能的另一途径（见3.4节）。尽管延长槽寿命经常是重要的附带好处，但这些目的在于减少阴极电压降。目前特别需要引起注意的是采用一直保持阴极棒到碳块之间接触牢固性的设计来减小它们之间的电阻。

回收电解槽内余热的方法必须要开发。对于特大型电解槽，应该说能够开发出一种既经济又完善的热交换系统。正如在下面的3.6节将要讲到的，废热也可以部分地分别用来预热氧化铝和阳极。

6. 操作

新槽启动或停槽后启动，使用了许多不同的方法，甚至在同属一家公司的各厂也是如此。到目前为止，我认为还不能拿出一种方法作为最佳改进方案，但我们可就此做进一步的探讨。

在氧化铝浓度控制方面，肯定有改进的条件。大部分现代工厂今天使用了某种自动加氧化铝料的方式，并且有许多基于电解槽电压/电流/时间关系，以确定电解质中表观氧化铝的浓度的加料方案。一般要求使用计算机计算，但是，即使控制最好的槽子仍然经常发生阳极效应——一种表明氧化铝浓度不足的现象。一旦发生阳极效应，槽电压上升6~7倍，浪费了能量，生成了四氯化碳，即造成了氯化物的损失。另一方面，加料过量，造成部分氧化铝不溶，并沉降在熔融铝下面的槽底上，成为电绝缘体，使槽电压升高和磁场紊乱。

现在，可以建立一套全自动连续加料系统并能够用于不同来源的各种类型的氧化铝。

在采用打壳加料的“旧时代”，氧化铝在结壳上平铺并停留数小时而被预热。采用一个巧妙的机械配置方案就有可能利用废热更好地预热点加料器中的氧化铝。

在操作方面也有许多工作要做。只要保持电解槽的稳定条件，恒定的温度就会增加电能效率。更换阳极会造成严重的冷凝。从阳极上的初始冷凝物的熔解到新阳极达到其操作温度和电流荷载，需要大约一天时间。因激冷所致，这种凝结的固体物通常是由电解质成份的不导电的亚稳固体混合物而不是由相平衡得到保持生成的纯冰晶石组成。再者，一种具有独创性的热交换器装置可以利用槽废热预热新阳极。

我要强调记住的一个重要方面是，依我们目前的技术，不能够把操作问题看作是是整个槽系列的共同问题，必须分别考虑每一个槽子的情况（如氟化铝添加剂等）。即使一个公司正在宣称：“全系列自动过程控制能够对整个槽系列进行控制……”，他们对每个槽仍然分别进行单独校正。

当问题出现时，自动装置仍然不能做出主观判断。典型问题来自：

- ①阳极的不正确安装；
- ②在更换阳极时，打碎的结壳进入电解质过多；
- ③在真空出铝过程中的不正确出铝；
- ④从操作发生问题到回复正常时给定的电压不正确；
- ⑤阳极发生机械破损或烧掉；
- ⑥不能迅速熄灭阳极效应。

对个别槽子发生的这些问题，还得在很大程度上依靠操作人员的经验和技能进行解决。

四、现存霍尔—埃鲁特工艺的大胆改进

1、采用改进的低分子比电解质

采用这种电解质在低于850°C的温度下操作，需要重新设计，采用改善保温层的电解槽。该槽可能有一换热槽盖，以使槽内不形成结壳。

有一个问题现在还无法回答，那就是在霍尔槽上能采用的最低温度是多少。当然电解质的液相线温度为持续操作的最低温度。图1的 $N_2AlF_6-AlF_3$ 相图仅给出了改进的多组元、低分子比电解质的液相线温度。但如果我们假设保持金属铝的液态，以便把铝液送往铸造车间，所需要的温度条件为高于熔点至少50°C的过热，那么给出的下限温度为710°C。

使用低温电解，虽然有一些优点，但实际应用中还存在着不少问题，现简介如下：

①由于 AlF_3 及降低温度的综合影响引起电导率的大幅度降低,即使由于 LiF 的添加而得到部分补偿,也不会改变这种状况。

②降低了氧化铝的溶解度和溶解速度。但是采用现代的点加料技术可以把它们控制在下限。

传统电解质熔融和冷凝槽邦的热作用对改进的低分子比电解质操作的稳定性的影响不是很有效的。但是通过重新设计电解槽保温层和现代化的过程控制可以解决这一问题。在锥冰晶石是稳定固相的酸性强的范围内操作时,该问题不象在 AlF_3 20~30% (重量)范围内操作那么严重。 AlF_3 20~30%处有一陡直的液相线(见图1)。

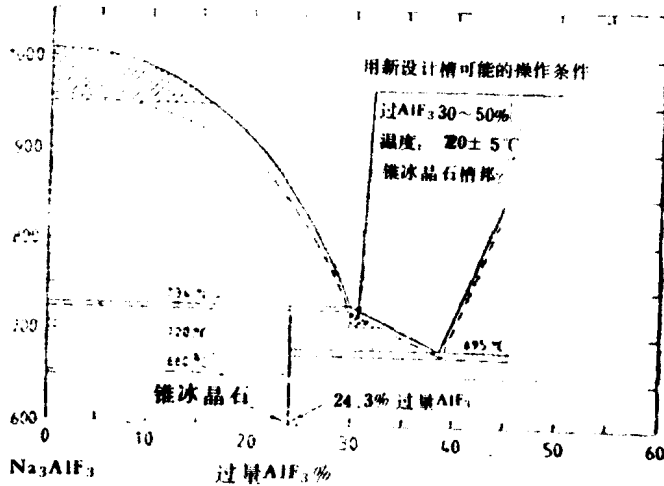


图1 局部相图: $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$ 阴影区代表现在的操作范围(冰晶石槽邦),用交叉线画成阴影的部分表示最低温度,是假定的操作范围(锥冰晶石槽邦),虚线是 Al_2O_3 饱和熔体液相线。

还可以设计成无槽邦的电解槽,因为这种情况下不形成上部结壳,有必要安装一只足够大的槽盖。

另外,在金属-电解质界面上可能有固体沉淀,这也是一个严重问题。这是由于铝离子在阴极上放电形成铝而耗尽,这样此处携带大部分电流的钠离子增加了 NaF 含量。在操作方面的改变,加上采用具有较好能量平衡和热量分布的改进槽设计,将有助于克服这一问题。

下列优点可抵消因低温操作而出现的操作问题。

①在低温下操作,减少了废热损失,提高了电流效率,因而降低了能耗。不过由于目前一些槽子的操作,电流效率已达到了95%,所以电流效率的提高是有限的。

②氟化物的挥发损失将降低,虽然在恒温条件下, NaAlF_4 的蒸汽压力随 AlF_3 的含量而增加,但这将由于比目前低很多的操作温度而得到补偿,最终仍减少了氟化物的损失。

③由于电解质和铝对内衬材料的腐蚀作用随温度降低而减弱,所以槽寿命无疑会有所延长。同样,电解槽及内衬的含碳部件的空气氧化将减少,进而减少了纯碳耗。在此温度下甚至有可能采用动力学惰性阳极和惰性阴极。

④由于低温下,钠在铝液内的溶解度大幅度地降低,将生产出纯度较高的金属产品。如果电解质内含有镁、锂和钾盐的添加剂,它们的情况同钠的一样。

⑤使电解车间的工作条件有所改善

这些优越性能不能实现，只有通过实际操作才能知道。但是，首先要对含有过量 AlF_3 30~35%的电解质进行实验室研究，以解决下列问题：

⑥ Al_2O_3 的溶解度和溶解速度

⑦ K_2CO_3 和 MgF_2 添加剂的影响

⑧导电率

⑨阴极极化

⑩阴极上固体沉积物（锥冰晶石和/或冰晶石）的形成趋势

⑪包括因不形成结壳造成的困难

在上述问题确实解决以后，方可讨论电解槽的设计及大规模操作等问题。

2、阳极—阴极组合装置

看来无需很长时间，就会采用某些半惰性材料制造阳极和阴极。这些材料可能只有一定的使用寿命，“惰性”阳极材料的寿命也就是几个月。但有了这项开发，阳极的更换次数就会比现在大大减少，这样既省工又提高了以电解槽的密封性，经电解槽排出的废气很少被空气稀释，也就简化了净化过程。

为了充分发挥这项研究的优点，可将半惰性阳极和阴极联合成具有同心双棒电绝缘的一体化阳极—阴极组。阳极和阴极都应被穿孔。这么以来，不带阴极棒的槽底就成了一只金属容器。采用这种电极组，阳阴极就象目前更换阳极那样一块更换。这种组合电极组结构甚至有可能在某种程度上通过稍微自动改变这种短的阴阳极距来调整电压。有必要设计一种具有独立的阳极和阴极横梁的新型槽上部结构。但要预先解决穿过空心阳极棒进入悬挂阳极棒的电绝缘问题。无论如何，它在获得“干”阴极和短极距方面是很有利的。

3、过程控制

正如3.6节中所讲到的，除槽系列的总电流外，槽电压通常是在连续基础上的唯一测定值。

氧化铝自动加料装置无疑是过程控制的得力工具，但能够使用的过程传感器十分有限。如上所述，只能连续监测系列电压和电流，而对温度和极间距则不能。所幸的是，通过电解质“过热”，温度可随氧化铝浓度而变化。只在过去的十年中，过程控制方面才有过重大突破，而先进的控制策略仍在开发和完善之中。它们是以对理化特性的简单、综合的考虑为基础的。

如果我们考虑到氧化铝浓度的改变（稳定地发生在两次加料之间）对电解质的电导率、阳极极化及分解电压的影响，就可预测电压与氧化铝浓度（或电压与时间）的曲线。在实际应用中，为了排除系列电流波动造成的影响，把它表示为电阻与氧化铝浓度的曲线。该曲线通过在氧化铝浓度约为2%处的最低值，此处具有取决于极距和槽设计的电阻或电压的最小值。一旦认识到了这点，如果进行对氧化铝加料的控制，那么电阻随时间的变化速率和加料策略，连同电阻的绝对值，都可用来改进控制。重要的是，成功系统只能产生于该系统理化性质及其与操作的关系的详细的基础知识。

虽然用于制造能在电解槽的侵蚀环境中长期使用的各种传感器所需要的、经济和技术上许可的材料已被开发出来，在这方面还有很多工作要做。在这种情况下，我们可以

制造一些传感器用来连续测定温度、氧化铝浓度、冰晶石比及各种杂质的浓度。这些数据反馈到计算机控制系统，将保证电解槽操作的稳定进行。在已知的最佳条件下，只要保持电解质组成和温度不变，就可使电能效率提高几个百分点。

现已开发出各种类型的传感器，用于其它冶金过程的控制。氧传感器在炼钢和炼铜工业中，用于炉控。用于熔融钢和铜中测量氧的探头的生产已形成工业规模。有些探头在实验室研究中用于测量熔融铝和铝合金内钠和氢的活性。这种钠探头是基于钠、 β -氧化铝相图的，在熔融氟化盐中的寿命是极短的，以致不能用来连续的实际测定。

为了避免腐蚀性熔融氟化盐，把探头放在伸入铝液中的槽那后面的侧壁中。这样，探头就可受固体槽邦的保护，免受氟化盐熔体的侵蚀。通过测量金属内的各种活度，并假定与电解质平衡，可以间接测定浓度。根据目前所能用的材料，按照推测，这可用于钠和氧化铝浓度的测定。

这里还要强调一点，这些电解质中的间接浓度测定的基础是金属相和电解质相之间的平衡。因为并非总是如此，当然，最好还是应该有一种能够完全（至少从动力学角度上）抗熔融氟化盐和液体铝腐蚀的材料制成的探头。

铝工业用于开发这种材料的研究费用很高，但其它高材料技术领域的开发（如航空和原子研究）可以给铝工业提供一些有用的副产品。这些材料为建造具有双极电极、进而增加槽产能的“最优电解槽”提供了条件。

五、“最优电解槽”设计

作为总结，我们必须提出一个问题：“铝工业将走向何处，将来发展的止境是什么？”上个世纪中开发出了铝冶炼工艺，积累了大量的专业知识，我们可以确定许多条件，谓之“最优电解槽”。因此，需要凭借各种经验的特点来构思和想象。图2说明了这种最优电解槽所应包括的特点，现作如下讨论：

①该槽应以电解氧化铝为基础，因为它现在是、将来还是一种能转换成高纯形式的最廉价的原材料。其它可用材料，如氯化铝，要求连续处理，并且产品纯度低。

②电解槽不再向外散发纯有害物质，免除了对生产车间及周围环境的危害。因此，氧气是所要求的阳极气体，当然二氧化碳也是可以接受的。

③因为电解槽将一直在高于铝熔点（660°C）的温度下操作，在此温度下，整个能量平衡中的热损失将是很重要的。因此，每单位槽体积的电极面积（如双极）应该最大，使单位金属生产面积的体积保持最小，以减少单位金属产品的热耗。

④金属应不受磁场力的作用，因此，采用干阴极是比较理想的（故此，需要一种满意的阴极材料）。

⑤为了释放氧，需要一种动力学不消耗“惰性”阳极。图2中的电解槽把这点与双极槽设计的六个特点结合在一起，成为最理想的槽配置。经验证，双极槽的性能是优良的，但它们依赖于合适的材料。

⑥为了缩小极距和获得尽可能高的电流效率，最好采用隔膜材料，有一种可选材料是半渗透性隔膜。

⑦氧化铝浓度、温度及杂质含量等电解质条件需要优化，尤其要减少不溶物。因此，包括氧化铝富集和电解质净化两个阶段的循环电解质是理想的。为此，有必要采用在过

程条件下的氧化铝和杂质传感器。这需要掌握正确的反应知识和会使用微机。

⑧为了优选温度，配置一个热交换器也是有必要的。它可置放于氧化铝富集段之前或之后。也可以使用一个热交换容器，环绕整个电解槽的配置，如图2所示。热交换器能使能量利用优化，因为它通过廉价燃料燃烧就可完成预热。

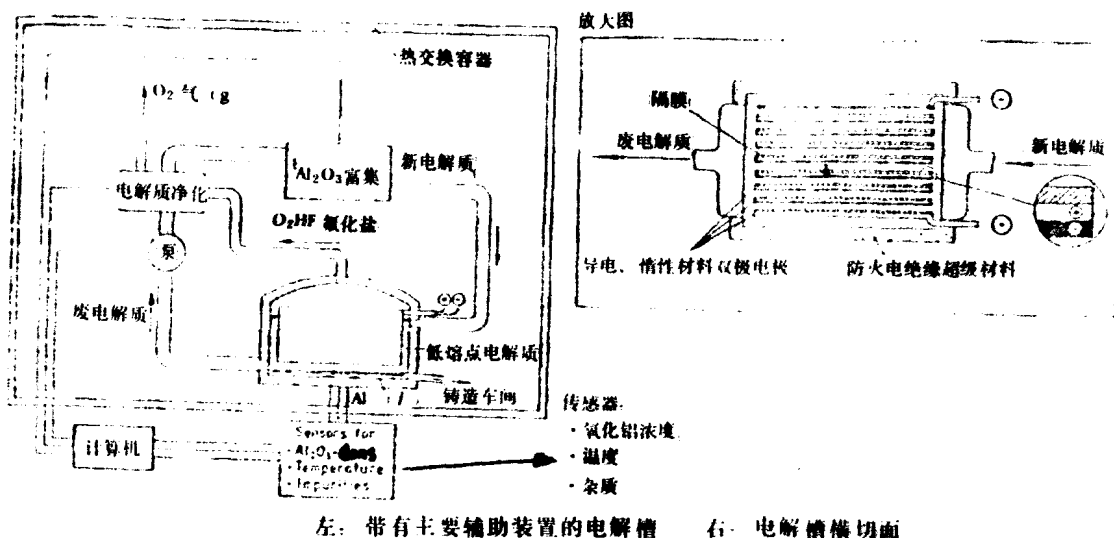


图2 “最优电解槽”配置

近10年来，一些用于建造这种槽子的某些材料已发明出来，但迄今它们的寿命和性能尚未达到我们的标准。然而，材料科学技术发展到现在，建造这种槽子，已不再象100年前霍尔法刚问世时那样可望而不及了。现在已经历了多次和很大程度的改进和提高。如果付出同样努力，我们可望在下一个世纪建成能耗为 $8\text{KWh}/\text{kgAl}$ 的最优电解槽。

六、结 论

从化学角度讲，新法有许多有趣的研究问题。但是，要考虑与从含氧化铝矿石中生产金属铝有关的基础热力学论据，不会有新的革命的方法在经济性方面可与改进拜耳-霍尔法相匹敌。

所以铝工业还要继续进行霍尔-埃鲁特法的技术开发。近期内，就目前的经济现状来看，还要着重进行当代霍尔法的低成本增值改进，包括在较低操作温度下的电解质化学、改善阳极组成及结构，还有可能开发出干阴极。随着槽设计的改进、深度自动化和过程控制改进，电流效率将被提高到98%，能耗将达到约 $11\text{KWh}/\text{kgAl}$ ，而且操作成本也将大幅度降低。

此处提出的某些说法都是纯理论性的和启发性意见，特别是在高冒险性的选择方案部分，现存霍尔技术的冒险改进，包括具有与今天的现代电解槽明显不同的结构配置技术。

从长远计划，最理想的是采用再生性能源（如水能和太阳能）取代消耗性的只做能源利用的矿物燃料。惰性阳极材料的开发也将是很具吸引力的。铝工业开发成本可接受的惰性阳极和惰性阴极材料是对材料科学技术的挑战。但是，对铝工业来说，这种材料的研究和开发投资是惊人的。然而，它们可作为其它高投资高技术研究的副产品。

那样。在霍尔—埃鲁特法的200周年纪念日到来之前，我们的“最优电解槽”就会运转起来

七、鸣 谢

本文是我在澳大利亚墨尔本的澳大利亚联邦铝业公司研究中心期间 (CRC) 写成的。感谢澳大利亚联邦铝业公司为我提供了优越的工作条件。对CRC 的几位职员为本文提出了探讨性和批评性意见，本人非常感谢。

译自《Bayer and Hall-Heroult Process—selected Topics—》

Aluminium—Verlag 1988

大容量铝电解槽技术的进展

〔法国〕 M. Reverdy

王黎明 译 柯淑琴 校

由于计算机发展的结果，物理模型得到了逐步的发展和完善，已用于设计新一代大容量电解槽，并取得了投资低和操作费用少的成果

现代预焙阳极电解槽采用中间点下料和完善的過程控制操作。先进的自动控制系统采用模块式调整程序调解单台电解槽的操作参数，如极距、电解质中氧化铝浓度和氟化铝含量。由长期系统的发展工作得到的全系列自动控制使得有可能为单台槽和全系列进行综合系列控制和对不正常情况进行调整。

将氧化铝连续输送到槽子料仓中的方法对于大型槽来说是经济的办法。采用低风压和很缓慢的氧化铝输送速度的超浓相系统使电解槽氧化铝料仓始终保持充满。

引 言

计算机价格的降低和相应的持续发展不仅是大容量电解槽设计进步的源泉，也是电解槽操作控制最新进展的起源

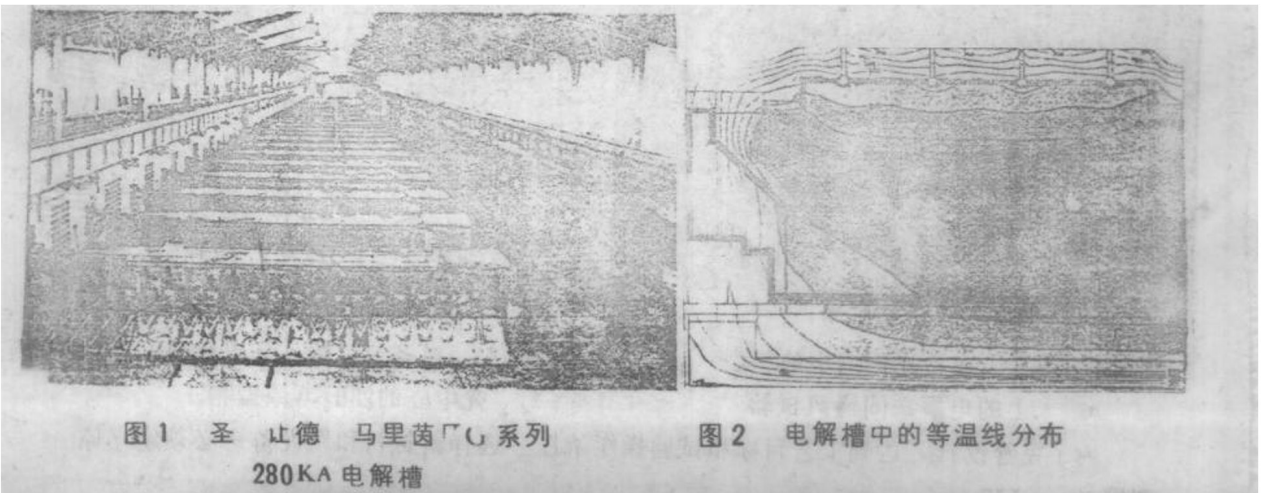


图1 圣让德马里茵厂G系列
280KA 电解槽

图2 电解槽中的等温线分布

大容量电解槽设计

数学模型的开发和完善，可满足大容量电解槽各部分的设计

磁场和磁流体动力学模型可用于下列计算：

电解槽中的水平和垂直磁场，并考虑到周围铁磁结构的影响。

电解质-金属的界面形状

电解质和金属的流速

磁场和磁流体动力学模型使人们有可能设计出一个可修正相邻排电解槽的有害影响，给出金属流速低但同时电解质流速足够大，使得氧化铝良好溶解的母线系统

一个热电模型可用于下列计算：

阴极中等位线的位置

槽帮的位置

热输出

水平电流

欧姆电压降

热电模型使得人们有可能设计出低水平电流的电解槽，并能选择出最合适的内衬材料使阴极寿命较长，能耗最低。

考虑到了温度前提的结构计算用于设计槽壳以选择最佳重量并避免任何塑性变形的危险

阳极上部结构的设计也采用计算机，可进行下列计算：

固定部件和运动部件的结构尺寸确定

将污染控制和工况要求合为一体的槽罩系统的确定

费用最低

按比例缩小的模型用于确定电解车间的通风型式

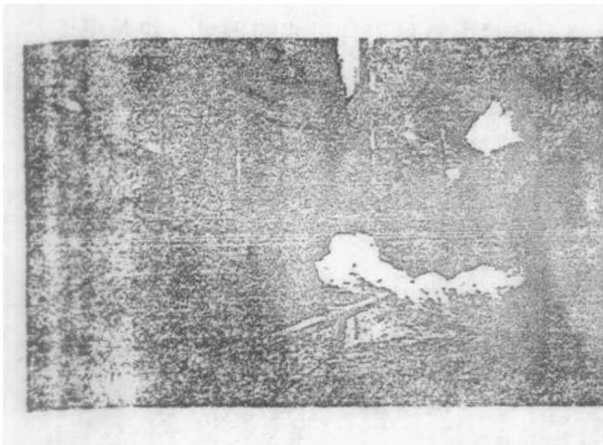


图3 在按比例缩小的模型上的电解车间通风试验

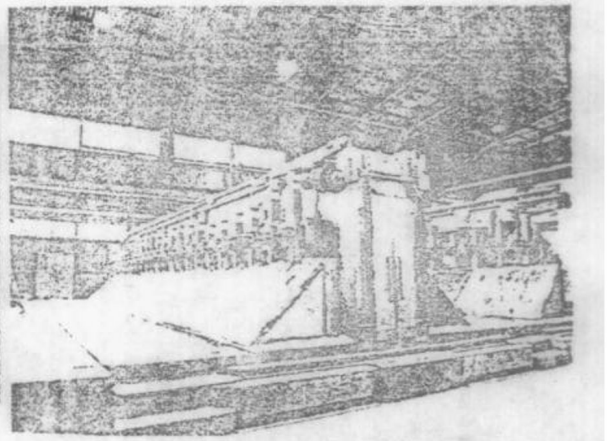


图4 在圣·让德·马里南研究中心的280kA原型槽

为了完善设计 达到工艺目标和试验操作条件 选择新材料和新设备 必须建立原型槽

中心点下料

为了取得很高的电流效率和较低的能耗，现代电解槽需要在所有操作参数都变化很小的范围内操作，特别是电解质成份和氧化铝浓度。在设备和工艺的发展过程中已经取得了打壳/下料设备的进步，能控制每次下小量的氧化铝，满足高效电解槽生产的需要。

打壳和下料的功能分开，使用两个不同的气缸操作打壳杆和下料器将氧化铝直接加入熔电解质内并立即分散开来。这样就避免了在氟化物烟尘的影响下高温水份的减少和 α - Al_2O_3 含量升高带来的溶解度下降的任何危险。

当采用非常小的气缸操纵下料器时，压缩空气消耗也降低了。

带有放在上部结构中的氧化铝料斗的重力下料器，贮于上部结构中的氧化铝在加入电解质中之前被槽子预热到大约 100°C 。低温下水含量的降低可以减少氟化氢和粉尘的产生，因而就更为可靠地将氧化铝加入了电解质。

一个可拆卸的打壳/下料装置使得装卸作业更加容易，拆卸打壳/下料器是一项干净的作业，不需要拆掉料斗和倒空氧化铝就可以接触机械部件。

AlF_3 料斗组合到带有一个可拆卸的密封 AlF_3 下料器的上部结构上，这是一个优点，可以此更有效地调整电解质成分。

现代自动化的电解槽控制

硬件的发展使得人们有可能在温度大幅度变化的工业气氛和很强的磁场下采用控制设备。为大量参数根据工况进行调整作好准备的软件程序已导致了永久性的进步。每台槽一台很可靠的通用微机，负责电解槽完全控制的所有自动动作，这种分散的自动控制已经增加了操作的安全性。

现代自动控制系统采用模块调整程序。大多数这种程序是独立单体，但也能处理许多别的程序间的优先控制和相互作用。由于这些相互作用，使全系列自动过程控制成为一个复杂系统，这种系统的发展需要开发先进的手段，例如具有两个过程控制系统的原型槽。

一个系统用于程序的开发，特别要适用于简单的程序编制。

另一个系统用于工业设备及其配置的试验，并且在任何时候都要能够承担试验工作并且不产生任何副作用。

用于自动控制的信息

工业电解槽的控制是通过采用槽电压和系列电流的测量进行的，唯一的可附加信息是由操作人员通过开关或按钮提供的，告知微机，电解槽正在进行人工操作。

直接在槽母线上测量槽电压。

电流强度是一个总的系列信息，由于分散控制，电流强度信号被送到分散在槽系列中的每台微机上，使用一个频率的信号保证安全传输。通过重复测量和采用选用的标准连续监测电流强度信号进一步保证了安全。

自动控制的目的是

由微机进行的现代电解槽控制用于下列方面：

- 通过保持槽电阻接近目标值而维持一定的极距；
- 管理氧化铝和氟化铝向槽中的点式下料；
- 监测任何误动作和影响槽子的事件并发出信号；
- 将槽子的操作调整到各种操作步骤；
- 为连续报告反映槽子操作状况的某些数据而进行计算。

过程控制程序

将电流强度和电压信号同低限和高限进行连续比较可以确定电流强度和电压方面的缺陷和在微机的指令下采用的特殊动作（如：当系列停电时停止氧化铝下料）。

传统的伪电阻调整是基于伪电阻计算的电解槽控制基本程序：在电流强度变化的较小范围内，通过槽电压在零电流的截距与系列电流强度的关系，确定出一个常数。从槽电压中减去这个值，再被系列电流强度除，就得到了槽子伪电阻。只要按照处理电压和电流信号的微机的要求达到了完美的同时性，这个伪电阻就不会受到电流的较小变化的影响。

要计算平均电阻值并将其与目标值比较以确定调整顺序。氧化铝下料程序和其它与人工操作（如出铝）有关的其它程序在这种常规的伪电阻调整中具有优先权。

槽子不稳定性的检测对电解槽操作是十分有益的。将电阻变化值（在给定时限内最大值与最小值之差）和阈值进行比较，当必要时可使微机采取动作以消除不稳定性的影响。不稳定性的快速消除对于正确地监测氧化铝点下料是必不可少的。

自动熄灭阳极效应已成为现代电解槽上最基本的控制作业，当氧化铝下料控制有效时，可使阳极效应频率低于0.1次/槽·日。

确定阳极效应的原因，对于调整常规参数是有用的信息。

与人工操作有关的过程控制程序是：当进行象出铝、换阳极、抬大梁和检查下料等操作时，根据操作人员的要求采取特殊的控制程序以调整极距和（或）氧化铝下料量。

氧化铝浓度的监测：一个十分有效的氧化铝浓度控制方法是建立在相对于电解槽正常的物料消耗来说的慢加料（即欠下料）期和快加料（即过下料）期交替的基础之上。

当伪电阻的变化率超过了设定值时就导致从慢速加料转变到快速加料。因为在给定的极距下伪电阻是氧化铝浓度的函数，所以才有了这种控制法。当氧化铝浓度在3%以下变化时，电阻的快速变化使得这种控制方法特别适用于低氧化铝浓度操作。

在加料不足时监测电解槽伪电阻可通过连续计算电阻的变化（即斜率计算）来进行。将计算斜率与一个阈值（临界斜率）相比较。如果达到了临界斜率，就开始了过下料期。

这种方法不需要阳极系统的机械动作就能监测槽电阻变化，使总的阳极运动次数大大减少，由于可以接近氧化铝浓度的量值（该斜率处），就使得氧化铝浓度能在较低的目标值附近的很小的浓度变化范围内操作。

当电解质中的氧化铝含量降低后，尽管电解质温度有所升高，但我们测得电流效率有了迅速增加。

计算机控制的发展

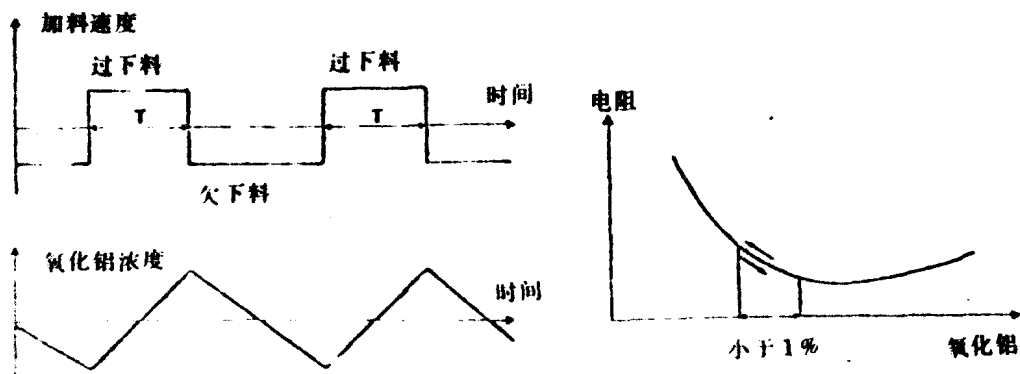


图5 用电阻斜率计算监测氧化铝含量

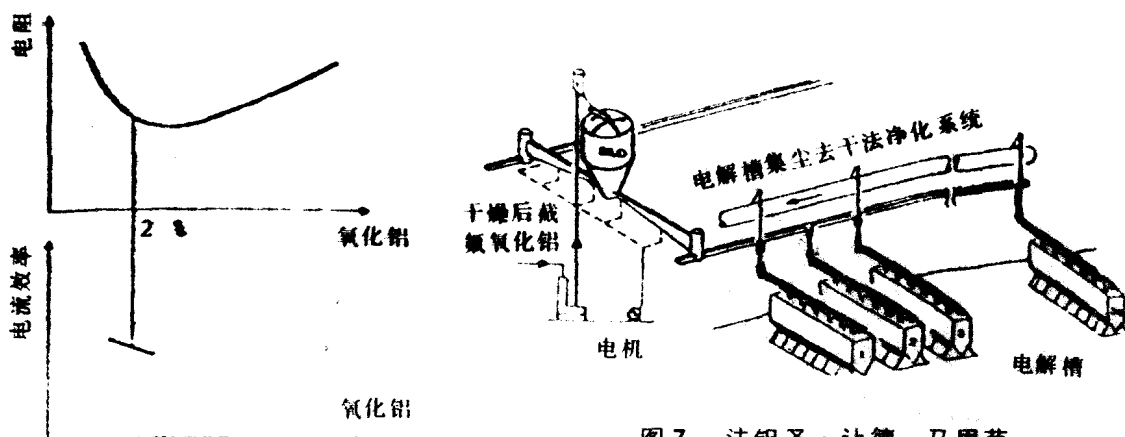


图6 电解质中最佳的氧化铝含量

图7 法铝圣·让德·马里茵
厂G系列的超浓相输送系统

从简单的极距调整发展起来的工业自动化控制，已发展到控制越来越多的单槽操作参数。现在，它已成为一个协助全系列控制和为了调整热平衡而提出电流/电阻调整措施的手段。在电解槽和系列的控制水平上，它正进步到纠正异常情况阶段。

当前在电解槽控制方面的发展是：不仅采用电流和电压，还采用其它测量数据。这些测量和分析不需要连续。这些数据通常可在与其它计算机（如电解质分析）联网的中心计算机上得到。在单槽上测得的数据（电解质温度和阴极压降）也送给中心计算机。

现代电解槽上对 AlF_3 也采用自动点下料，此时只要可以得到若干个可用数据，就要将它们一并考虑以实时计算 AlF_3 下料速率。这些数据包括电解质成分、电解质温度、阴极压降和影响槽子热平衡的事件的信号。

异常操作的过程控制也正在得到发展以协助单台槽和全系列恢复到正常状况。及时报告操作参数（如平均不稳定性、氧化铝耗量和平均斜率等）超出正常允许范围的电解槽，并提出所需的直观或手工的控制措施。

连续输送氧化铝到槽上料斗

将氧化铝从系列贮仓连续输送到各个槽上料斗对于大容量电解槽来说是经济的方法。以位差流化导管为名取得专利的超浓相输送系统利用了低风压下的氧化铝当压力解除后