

文章编号:1003-7837(2005)01-0015-04

# 浅析中间下料预焙槽电解质分子比的控制方法

刘建新

(中国铝业山西分公司山西龙门铝业有限公司,山西 河津 043300)

**摘要:**采用低分子比电解质进行铝电解生产是现代中间下料预焙槽的重要标志.低分子比电解质虽然有一定的缺点,但优点远远大于其缺点.在铝电解生产中只要调整好工艺条件,采用低分子比生产是能够实现高效低耗的.

**关键词:**低电解质比;铝电解生产;中间下料预焙槽

**中图分类号:**TF821 **文献标识码:**A

由于国家对产业结构的调整,及对环境的要求,智能化的大型中间下料预焙铝电解槽,已成为铝电解生产的主流槽型.与此同时,熔盐电解质的性质也随之发生了实质性的变化,特别是在电解质分子比方面.目前,采用低分子比电解质生产,已成为中间下料预焙槽的重要标志.

## 1 电解质的分子比

在铝电解生产中,电解质的分子比是指电解质中NaF与 $\text{AlF}_3$ 的摩尔系数之比.生产中一般将电解质分子比等于3的确定为中性,大于3的定为碱性,小于3的定为酸性.根据生产需要将电解质又分为强碱性、弱碱性、弱酸性和强酸性<sup>[1]</sup>.

20世纪40~50年代,铝电解生产中电解质的分子比一般都大于3.0,电解质温度高达970~990℃,电流效率约为80%,电耗高达20 000 kW·h/t·Al,铝液损失极为严重.20世纪50年代以后,研究发现<sup>[2]</sup>:在铝电解生产中采用酸性电解质比采用碱性电解质有很多优点,如电解槽电流效率高、电耗降低、铝的二次反应损失减少等.因此酸性电解质,即分子比小于3的电解质开始应用于铝电解生产中.与此同时,为了改善电解质的导电性能,提高电流效率和降低能耗,多种添加剂 $\text{CaF}_2$ ,

$\text{MgF}_2$ ,LiF, $\text{AlF}_3$ ,NaCl等在生产中得到应用.

在60年代,国内工业铝电解槽几乎全部为边部下料加工自焙槽.自中间下料预焙槽兴起以来,电解质的组成发生了很大变化,电解质的分子比由边部加工时自焙槽的2.7~2.9降为2.2~2.6.但分子比的降低,会给生产带来三个不利的方面:电解质变为酸性,粘度增加;氧化铝溶解性降低;电解质的导电性减弱,电阻增大.目前,智能模糊控制技术可将氧化铝浓度控制在低浓度区(1.5%~3.5%),且每次下料量只有1.2~1.8 kg,这样使氧化铝溶解更加充分,避免产生炉底沉淀,解决了低分子比导致氧化铝溶解性降低的问题.从而使低分子比电解质在中间下料预焙槽上得到了广泛应用.低分子比电解质在生产中所表现出的优点远远大于其缺点,如初晶温度较低、蒸汽压有所降低、电解质流动性好、密度较小及铝的二次反应损失明显降低等.

铝电解生产中所用的氧化铝主要分为面粉状氧化铝、中间状氧化铝和砂状氧化铝<sup>[3]</sup>.国内铝电解生产所用的原料大多为面粉状氧化铝,而面粉状氧化铝在电解质中的溶解性能较差,这对预焙槽生产有很大影响.如果溶解性能较好和吸附氟化氢气体能力极强的砂状氧化铝能在生产中得到应用,那么,电解质分子比可降低到目前国际上所保持的水平.

近年来,铝电解行业在低分子比生产的研究上取得了很大进展.1985年邱竹贤等<sup>[2]</sup>研究出分子比为1.0~2.2的电解质用于铝电解生产,电解质温度降到800~900℃.国外中间下料预焙槽<sup>[4]</sup>电解质分子比大都在2.4以下,电流效率达到94%~95%,

电耗降到13000~13500 kW·h/t·Al.由此可以看出,采用低分子比生产是实现铝电解生产高效率低能耗的重要途径.国内外一些铝电解厂的电解质分子比及经济技术指标列于表1.

表1 国内外一些铝厂的电解质分子比及经济技术指标  
Table 1 Molecular ratio of electrolyte and the economical and technical indices for some of aluminium factories at home and abroad

| 厂家      | 分子比      | 电解温度/℃  | 电流效率/% | 槽电压/V     | 直流电耗<br>(kW·h·t <sup>-1</sup> ) |
|---------|----------|---------|--------|-----------|---------------------------------|
| 青海铝厂    | 2.1~2.35 | 920~940 | 92~93  | 4.20      | 13 460                          |
| 法国彼施涅   | 2.2      | 952     | 94.5   | 4.25      | 13 400                          |
| 加拿大铝业   | 2.2      | 940     | 93     | 4.43      | 14 200                          |
| 美国霍利萨铝业 | 2.2      | 945~960 | 92     | 4.20      | 13 600                          |
| 关公铝业    | 2.2~2.4  | 940~950 | 93.8   | 4.16~4.18 | 13 337                          |
| 新安铝厂    | 2.2~2.4  | 940~950 | 93~94  | 4.22      | 13 381                          |
| 龙门铝业    | 2.6~2.75 | 945~955 | 95     | 4.35      | 13 538                          |

## 2 电解质中的添加剂

在铝电解生产中,电解质主要以冰晶石为熔剂,氧化铝为溶质.为了改善电解质的物理、化学性能,提高电解生产的经济技术指标,需加入一些添加剂.目前所用的添加剂主要有MgF<sub>2</sub>,CaF<sub>2</sub>,Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,BaCl<sub>2</sub>和NaCl等,因此,工业铝电解槽中的电解质是由多种成分构成的.各添加剂对电解质性质的影响是不同的,但它们有共同的特点,能改变电解质熔体的物理和化学性质,如降低熔点、降低铝的溶解度及其蒸汽压等,来源较广,价格适当<sup>[1]</sup>.

在铝电解生产中各种氟化盐添加剂,都可降低电解质的初晶温度<sup>[1]</sup>,但也都有降低氧化铝溶解度的缺点,特别是对于中间下料预焙槽采用低分子比生产,影响较明显.在生产中较常用的是AlF<sub>3</sub>,而CaF<sub>2</sub>除新槽装炉外,平时并不用,但电解质中的CaF<sub>2</sub>却不断增加,其原因是原料中的氧化铝不断将其带入.由于MgF<sub>2</sub>可加速电解质中 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>向 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转化<sup>[4]</sup>,易结晶形成炉底结壳,导致电解槽炉底压降的升高,电耗增加;同时CaF<sub>2</sub>和MgF<sub>2</sub>还导致氧化铝溶解度降低,因此,在中间下料预焙槽低分子比生产中,添加CaF<sub>2</sub>和MgF<sub>2</sub>对生产弊大于利.

在铝电解生产中,CaF<sub>2</sub>,MgF<sub>2</sub>,LiF,AlF<sub>3</sub>等作

为改变电解质性质的添加剂,其物理化学性质对电解生产的经济技术指标影响较大,其中CaF<sub>2</sub>和MgF<sub>2</sub>都有降低电解质初晶温度的作用,且MgF<sub>2</sub>比CaF<sub>2</sub>稍强一些.

## 3 分子比的合理选择

当今中间下料预焙槽采用低分子比生产,经济技术指标较好,但电解质分子比的选择要切合企业电解生产的实际情况,不可盲目进行,否则适得其反,给生产带来许多麻烦.实验研究表明,分子比每降低0.1,电流效率提高0.5%<sup>[4]</sup>.但随着分子比的降低,电解质的导电性减弱,电阻增大.在槽电压不变的情况下,相当于降低电解槽的极距,从而影响电流效率的提高.因此降低分子比,要与其他技术条件配合进行.在降低分子比时还要考虑所使用的氧化铝特点.如使用面粉状氧化铝,由于其溶解性较差,制约了电解质分子比进一步降低,因此电解质的分子比不宜过低,一般控制在2.4~2.6较符合预焙槽生产实际.如需进一步降低分子比,最好使用溶解性能较好的砂状氧化铝.

当分子比降低时,电解质中的AlF<sub>3</sub>就会过剩,挥发性增大.如果烟气干法净化系统效果不好或未使用,将使氟化盐无法得到回收,导致氟化盐大量损失.2001年本公司将60 kA自焙槽改造为75 kA中

间下料预焙槽后,生产初期预焙槽电解质的分子比控制在 2.7~2.9 之间,电解槽温度为 960~970℃,电流效率只有 88%~90%,如表 2 所列.由于生产中使用的氧化铝为中铝山西分公司的面粉状氧化铝和电收尘所回收的粒度较细的氧化铝,飞扬损失严重,溶解性很差,而由于种种原因烟气干法净化系统

未能用于生产,氟化盐飞扬挥发损失较严重,所以不具备选择较低分子比电解质生产的条件.因此,在分子比的选择上笔者认为,如果使用面粉状氧化铝,而干法净化系统未投入生产,可将分子比控制在 2.4~2.6 之间;如果使用砂状氧化铝且干法净化系统投入生产,可将分子比调整为 2.2~2.4.

表 2 改为预焙槽后电解槽生产的经济技术指标  
Table 2 Economical and technical indices for prebake cell

|                              | 2001 年月份 |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                              | 4        | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     |
| 分子比                          | 2.88     | 2.85   | 2.81   | 2.78   | 2.8    | 2.77   | 2.75   | 2.70   | 2.70   |
| 槽电压/V                        | 4.296    | 4.34   | 4.31   | 4.26   | 4.35   | 4.325  | 4.319  | 4.33   | 4.28   |
| 电流效率/%                       | 88       | 88.5   | 90.37  | 90.69  | 91.7   | 91.58  | 91.33  | 91.45  | 91.7   |
| 直流电耗/(kW·h·t <sup>-1</sup> ) | 14 551   | 14 616 | 14 215 | 14 296 | 14 139 | 14 076 | 14 095 | 14 113 | 13 912 |

目前,国内正在加大生产砂状氧化铝的科技开发力度.中铝山西分公司投入巨资进行砂状氧化铝的工业化试验,为铝电解生产采用砂状氧化铝以进一步降低分子比提供了有利条件.

4 降低分子比的技术要领

由于强酸性电解质与近中性电解质的性质差别较大,因此在降低分子比的过程中必然会引起电解槽的热平衡波动.生产中降低电解质分子比的速度不宜过快,而且要及时提高槽电压,并与其它生产技术条件相互配合,以保证有足够量的电解质(即较高的电解质水平),否则将造成大量沉淀.

电解质分子比降低后,技术工艺参数的范围变得较窄,电解槽对外界的干扰较敏感,因此保持分子比的稳定性对生产极为重要.控制好分子比,首先要定期检测,控制好电解槽的热平衡与电解质水平,其次利用计算机控制系统所提供的各种数据,解析电解槽的生产情况.只有电解槽温度在正常范围内,添加氟化铝才能达到降低分子比的目的<sup>[4]</sup>.但要注意氟化铝的添加方法,否则电解过程会进入“冷行程”.

在生产中本公司主要使用的氟化盐添加剂为 AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>.其中 CaF<sub>2</sub> 主要是在电解槽焙烧前装炉使用,这样有利于电解槽炉帮的建立,一般控制在 100~200 kg. MgF<sub>2</sub> 不常使用,主要在电解槽槽况差和炭渣分离较困难时使用.而添加 AlF<sub>3</sub> 较频繁,是由于 AlF<sub>3</sub> 挥发较严重,电解质分子比会自动上升,特别是在电解槽来阳极效应时挥发极为严重.

如我公司生产中一个阳极效应时间保持 5 min,由于来阳极效应时槽电压急剧升高,导致 AlF<sub>3</sub> 大量挥发,使电解质的分子比上升 0.1.因此,在添加 AlF<sub>3</sub> 时要注意,对设有氟化盐料仓的大型预焙电解槽,可采用定点打壳加入.而对小型电解槽由于无氟化盐料仓,可采用与氧化铝一起加入到料箱的方法加入,但如采用在阳极更换时加入,则挥发较严重,而采用打边部加入,易造成炉帮上口熔化.

5 结 语

(1)现代中间下料预焙槽采用低分子比生产是由自身的特点所决定的.生产中低分子比电解质虽有一定不足,但是通过采取相应的生产工艺技术措施,是可以弥补的.

(2)目前,国内企业大部分采用面粉状氧化铝,若分子比过低,对生产是不利的,特别是中小型中间下料预焙槽,分子比的降低要切合实际,不可盲目行事.

(3)分子比的降低使得电解质导电性降低,电阻增大,溶解氧化铝的能力减弱,为此采用低分子比生产,要有足够量的电解质,及时提高槽电压,否则将造成大量沉淀.同时还要注意氟化铝的添加方法.

(4)使用面粉状氧化铝,将电解质的分子比控制在 2.4~2.6 之间较符合当前中间下料预焙槽的实际.如果使用砂状氧化铝,不仅能大大改善干法净化系统的净化能力,而且有利于电解质分子比的进一步降低,是铝电解生产高效低耗的有力保证.

## 参考文献:

- [1] 邱竹贤. 铝电解[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [2] 邱竹贤, 卢惠民. 低分子比电解质在大型预焙槽上的应用[J]. 轻金属, 1996(10): 23.
- [3] 杨重惠. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- [4] 戴小平. 60kA 预焙电解槽电解质组成的选择[J]. 轻金属, 2000(3): 31.

## Control of molecular ratio of electrolyte for centre-worked prebake cell

LIU Jian-xin

(Shanxi Longmen Aluminium Co., Ltd., Shanxi Branch, China Aluminium Co., Ltd., Hejin 043300, China)

**Abstract:** Aluminium electrolysis by means of low molecular ratio electrolyte is an important mark for centre-worked prebake cell at present. The advantage of low molecular ratio electrolyte is superior to the disadvantage of it. If the technological conditions are well adjusted in aluminium electrolysis, the production using low molecular ratio electrolyte can achieve high efficiency and low energy consumption.

**Key words:** low electrolyte ratio; aluminium electrolysis; centre-worked prebake cell



## GL、TGL 型螺旋选矿机、溜槽

GL、TGL 型螺旋选矿机、溜槽是一种新型的高效重选设备, 广泛应用于各类矿山。

\* 设备特点: 分选断面形状为复合立方抛物线, 每圈螺距是变化的, 且螺距与直径之比值大, 设备结构合理, 处理能力大、选别指标高, 采用玻璃钢材料, 一次整体成形, 重量轻, 耐腐蚀, 螺旋槽面有复合耐磨层, 耐磨性能好, 使用寿命长, 螺旋面不需加水且分带清晰, 操作方便, 生产成本低等。

\* 技术参数: 规格  $\Phi 600$  mm~900 mm, 处理能力: 1.5~4 t/h

\* 地址: 广州市天河区长兴路广州有色金属研究院 邮政编码 510651

网址: <http://www.gzxks.com>

电话 020-37239220 37239221 37239030

传真 020-37238535 E-mail: xks@mail.gzrinm.com

