

浅谈氧化铝浓度控制在生产实践中的应用

张永明 熊 焱 (山西兆丰铝电电解铝分公司, 山西 阳泉 045200)

摘 要: 阐述了电解槽中氧化铝浓度的准确控制直接影响着电解槽电流效率的提高和直流电耗的降低。本文主要阐述影响氧化铝浓度控制的两大主要因素: 工艺技术条件和人工操作质量, 以及氧化铝浓度对电解质导电率的影响。生产实际中, 如何减少氧化铝下料, 避免不当的氧化铝浓度控制产生炉底沉淀的具体方法。

关键词: 氧化铝浓度; 电解质温度; 分子比; 操作质量; 炉底沉淀

目前, 在国内大量的铝电解生产中, 由于受工艺条件、人工操作质量以及原辅材料质量等各种因素的影响, 电解质成分复杂多样, 不同成分之间浓度比例不易控制, 特别是氧化铝浓度难以控制在最佳状态, 导致电解质流动性、导电性以及溶解氧化铝的性能较差, 严重影响了电流效率的提高及各单耗的降低工作, 也在很大程度上制约了铝电解生产的进一步发展。

1 槽控机控制氧化铝浓度的基本原理

由于目前还没有能满足控制需要的 Al_2O_3 浓度传感器, 因此采用准连续下料制度的新型控制技术仍是已槽电阻作为主要控制参数。由于氧化铝与槽电阻之间有一定的对应关系, 而且槽电阻随浓度变化较为敏感 (特别是低氧化铝浓度时), 槽电阻的变化不仅反映了极距的变动, 同时也包含着 Al_2O_3 浓度的变化。如图 1 为 Al_2O_3 浓度与槽电阻之间关系的一般规律。

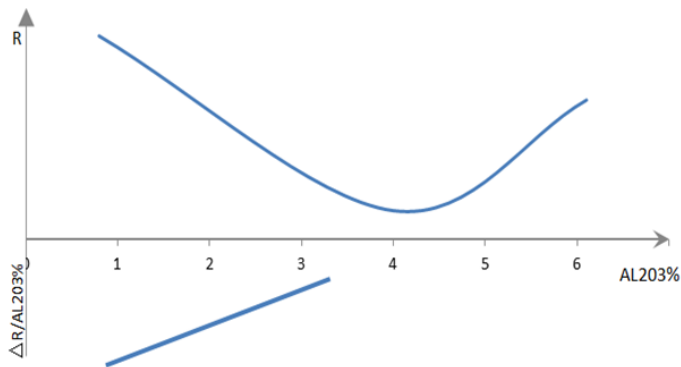


图 1 槽电阻, 斜率与 Al_2O_3 浓度变化的关系

现在采用的自适应加料控制就是采用氧化铝浓度较低一侧的槽电阻曲线作为浓度的设定值, 以转换的方法保持浓度处于持续、合理的波动之中, 利用槽电阻上升或下降变化速率 (常称为斜率) 来判断浓度范围。为了保证浓度估计的精度, 人为制造了浓度波动, 将加料过程分为正常加料、欠量加料、过量加料三个周期, 三个加料周期的切换, 使输入量有了足够大的变化, 从而保证槽控机充分识别槽电阻变化速率, 从而决定电解槽过量或欠量转换。

2 影响氧化铝浓度的主要因素

2.1 影响氧化铝浓度的主要因素

2.1.1 工艺技术条件对氧化铝浓度的影响

影响氧化铝浓度的主要因素之一就是电解槽工艺技

术条件, 其中最重要的是分子比和电解质温度。氧化铝的溶解性能与分子比呈正比关系, 分子比越高, 初晶温度越高, 氧化铝溶解性能越好。如图 2 为 Al_2O_3 溶解度与分子比之间关系的一般规律。

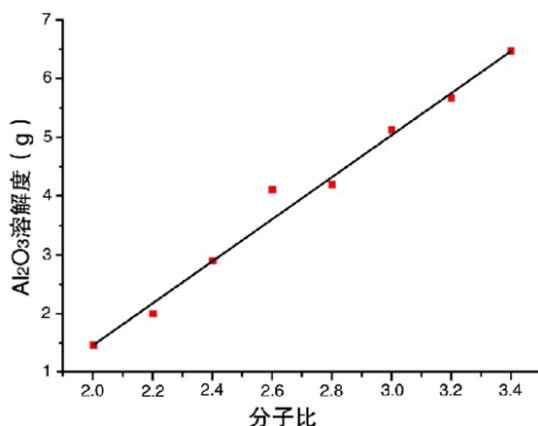


图 2 分子比与与 Al_2O_3 溶解度之间的关系

氧化铝溶解性能与分子比和电解质温度呈正比关系, 分子比越高、电解质温度越高, 氧化铝溶解性越好, 氧化铝浓度越方便把控, 但同时铝的二次反应同时加剧, 加大了铝的溶解损失, 对电流效率有一定的影响。据有关文献试验论证, 电解质温度每降低 10°C 电流效率可以提高 1-1.5%。

国内很多电解铝厂均采用低温、低过热度技术条件组织生产, 但对槽况把控、操作质量等要求更高, 低温、低过热度会使氧化铝溶解性能变差, 火眼卡堵加剧, 这样会导致炉底大量沉淀产生, 若过热度调整、把控不到位, 技术条件调整不及时, 长期保持较低的过热度会导致电解槽走向“冷行程”, 会形成炉底结壳、伸腿变大, 严重情况会出现新极放不下、阳极不消耗顶坏大母线等事故。炉底形成结壳会使炉底压降升高、电流空耗, 炉底压降上升容易、处理却十分困难, 在处理炉底沉淀和伸腿过大过程中, 调整技术条件加大炉底温度的同时, 电解质过热度肯定会同时加大, 故化炉底的同时也化了炉帮, 在处理炉底过程中会存在电压下甩以及电压大幅度摆动, 容易发生滚铝事故, 同时对炉帮的冲击易发生侧部漏炉事故。所以炉底温度的控制是冷热交替如同四季转换的循环过程。

2.1.2 槽控系统设计上的缺陷对氧化铝浓度的影响

电解铝行业发展相当快, 槽控系统也一直在更新换

代,我单位 300kA 电解生产系列设计投产到现在已有 15 年之久,故当时设计的槽控系统在当今来看已比较落后,设计上存在的一些缺陷对氧化铝浓度也带来一定的影响。

一方面是氧化铝浓度“过量”与“欠量”转换过程中,“过量”时间太长导致高氧化铝浓度时间段较长,原设计“过量”时间为固定值 2h,随着过量时间越长,氧化铝下料越密集,氧化铝浓度越大,特别是电解槽“过量”最后半小时内,取样化验氧化铝浓度基本都在 3% 以上,浓度高的 4% 也比较常见,高氧化铝浓度给电解生产带来一定的影响。后来公司经联系设计院对系统程序进行了修改,“过量”时间由 2h 改为 1.5h,氧化铝浓度有所缓解,但高氧化铝浓度时间段仍比较长,若再修改需对系统进行升级才行。

另一方面是系统不能实现单点下料对氧化铝浓度的影响。若存在某一下料点,火眼周边浮料很多,此时仅需正常打壳即可,周边的氧化铝需一段时间才能很好消耗,但不能实现单点控制下料,这样就会造成氧化铝堆积,火眼卡堵,增加电解工劳动强度,同时若电解工处理不当会造成堆积在火眼周边的氧化铝全部到电解质中,造成炉底大量沉淀。或是换极后单点不需过多氧化铝供给时,不能单点控制 NB 间隔,正常下料会造成氧化铝过量,造成炉底沉淀等等。

再一方面是槽上部“鱼肚”设计不合理导致中缝积料严重,同时对氧化铝浓度等带来一定影响。由于电解槽设计上存在一些缺陷,导致氧化铝在槽上部“鱼肚”部位存在积存,随着时间的推移,积存量加大,影响净化系统吸烟效果,积存量更大,如此恶性循环,最终结果及现场现象是中缝氧化铝积存过厚,中缝氧化铝过厚一是打壳时槽上部“鱼肚”积存的料漏到中缝以及电解槽内,造成氧化铝浓度的加大,二是净化吸烟效果变差,本该吸走的粉末氧化铝积存。净化吸烟效果变差造成电解槽内热加大,加上氧化铝积存、中缝积料过厚影响电解槽散热进一步加大电解槽内热,内热大对槽温、过热度的加大以及电流效率的影响显而易见,同时对氧化铝的单耗影响以及壳面块造成积存。

2.1.3 操作质量对氧化铝浓度的影响

日常操作中的处理火眼、手动下料、NB 间隔变更不当等均影响氧化铝浓度,如电解工遇堵料时处理火眼,未将多余的氧化铝扒干净直接处理火眼,导致大量的氧化铝入槽,导致氧化铝浓度升高,更严重的是过多的氧化铝溶解不及时造成大量沉淀,若技术条件不匹配将形成结壳。

在电解生产中如何简单、直接明了通过曲线判断过热度是否合适呢?在槽控曲线浓度转换过程中,当欠量转化为过量后 5~8min 时,槽控曲线由上升趋势转换为下降趋势最为适宜,此时说明电解质过热度与氧化铝浓度匹配最佳。时间过长或过短说明电解质过热度过小/过大,氧化铝溶解不及时/溶解过快对电解槽浓度均有

影响,造成电解质成分的改变,对电流效率造成影响,严重的会造成炉底沉淀增加,炉底压降的升高、炉膛畸形。

2.1.4 氧化铝料状的好坏对氧化铝浓度的影响

氧化铝料状与氧化铝质量是有一定区别。氧化铝质量主要包括灼碱和粒度等,而氧化铝料状主要讲粒度、流动性和溶解度。氧化铝的料状既与氧化铝质量有关,又与净化供料、载氟量有关,料状不好时进入电解质中的氧化铝湿润性不好、不易溶解,悬浮颗粒状态较多,造成氧化铝浓度过大。

2.2 氧化铝浓度对电解质导电率和初晶温度的影响

2.2.1 氧化铝浓度对电解质导电率的影响

在电解生产中,电解质导电率随氧化铝浓度增加而降低,在加料之后,电解质里氧化铝浓度加大,是电解质导电率减小,之后随着电解过程的进行,氧化铝浓度逐渐降低,导电率也随之升高。

为了适应低温、低分子比时氧化铝饱和溶解度低的情况,氧化铝浓度工作区应尽可能控制在较低的范围内,既可减少炉底沉淀产生,又可获得较高的电流效率。实践证明,氧化铝浓度控制在 1.5~2.5% 是最佳状态,既可保证较高的电流效率,又可防止突发效应发生。

2.2.2 氧化铝浓度对电解质初晶温度的影响

正冰晶石熔体的初晶温度为 1010℃,但在其中添加氧化铝,让其溶解成六氟铝酸钠和氧化铝均匀熔体后,其初晶温度随着氧化铝含量增多而降低。六氟铝酸钠-氧化铝为简单二元共晶系,共晶点在 11% 氧化铝质量分数处,共晶温度为 962.5℃。也就是说,当体系中氧化铝质量分数达到 11% 的时候,正冰晶石的初晶温度达到 962.5℃ 的最低点。可见,氧化铝质量分数对冰晶石熔体(电解质)的初晶温度的影响很大,平均氧化铝质量分数增加 1%,电解质的初晶温度下降 4.3℃ 左右。

3 生产工作中,对改善氧化铝浓度、减少炉底沉淀的建议与方法

在电解生产中,由于设计上存在一定的不足或缺陷,或是生产中为了完成一定的指标任务,对电解生产和氧化铝浓度控制带来一定影响。

①槽控系统浓度转换过程中,程序控制的“过量”时间过长,导致电解质体系中氧化铝浓度偏大。我单位原设计过欠量转换中的“过量”时间是 2h,导致电解质体系中的氧化铝浓度过大的时间段较长,经研究决定对“过量”时间改定为 1.5h,浓度控制有所好转,但仍存在偏大现象。若再改动需对设计院制定的程序进行升级改动,目前我公司正考虑“程序升级”项目,计划将“过量”时间控制在 1h,缩小过欠量转换频率,有效解决氧化铝浓度过高带来的不良影响;

② 300kA 电解系列生产中,设计上存在氧化铝浓度的不均衡性。300kA 电解槽分布着 5 个下料点,分别为“1、3、5 点”和“2、4 点”两个序列、交叉打壳下料,下料点的不均衡造就氧化铝浓度的不均衡,加上磁场影

响,以及角部极关系,导致1、3、5点炉底沉淀明显较多,特别是第3点出电端(B5阳极处)和烟道端角部容易长、伸腿偏大,严重情况下存在新换极放不下,或阳极运行过程中顶弯大母线现象。建议采用“单点下料”方式供料,可以有效解决炉底长、伸腿大等问题;

③独点加料对氧化铝浓度的影响。我单位由于电解槽烟斗设计上的缺陷,中缝漏料现象比较严重,造成壳面块一定量的积存,为了保证壳面块“零积存”,公司实施磨粉人工上槽回吃。具体方法是在靠出铝端第一下料点人工添加至料箱进行回吃,由于壳面块中含有30%电解质成分,序列、交叉打壳下料的话会造成局部氧化铝浓度偏低、缺料状态,造成槽控机误判,导致NB缩短、下料量加大,电解槽整体氧化铝浓度偏大。不建议此种方式进行壳面块回吃,若要回吃的话,建议混合氧化铝中所有下料点一并打料进行回吃;

④换极后正常NB间隔对换极区域氧化铝浓度及炉底影响。换极时由于壳面上的氧化铝入槽,加上新极不导电、不消耗氧化铝,换极后正常NB间隔对换极区域氧化铝浓度很大程度上加大,特别是炉底沉淀的增加、对炉膛造成影响。

为了测试换极后、换极点区域对氧化铝的实际需求量,我们通过对换极后换极点区域进行了单点停料试验,试验详情如表1。从试验结果来看,效果相当理想,试验总槽数20台,单点停料时间总计1137min,平均56.85min,理论计算平均停料量为: $56.85\text{min} \div (\text{NB间隔 } 160 \times 0.01) \times 1.8\text{kg/次} \approx 64\text{kg}$ 氧化铝,即在目前槽况系统下,每换一组新极,槽控系统对换极点多余下料量为64kg,造成

的炉底沉淀至少在 $64 \times 2 = 128\text{kg}$ 以上(50%是电解质成分),氧化铝溶解过程中损失的热量让原本换极造就的热量损失进一步加剧。若是将下料系统升级为单点下料,这一系列问题都将很好解决,单点下料将根据实际需求随时调整下料量,直到新换阳极正常导电,节省的非必要下料量远不止64kg氧化铝。

4 结束语

①氧化铝浓度控制在1.5%~2.5%作为目标控制是取得较高电流效率的保证;②使用过量和欠量加料不断转换的方法保持氧化铝浓度的波动处于合理的范围之内;③为获得较理想的经济指标,必需使电解槽处于合理的物料平衡与热量平衡状态下平稳运行,减小铝的二次反应。由于氧化铝的添加是引起物料平衡变化的主要因素,必需使氧化铝浓度控制在一个狭窄的范围内,才能有效避免炉底沉淀的产生。

参考文献:

- [1] 刘业翔,李劼.现代电解铝[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [2] 杨昇,杨冠群.铝电解技术问答[M].北京:冶金工业出版社,2009.
- [3] 李清.大型预焙槽炼铝生产工艺与操作实践[M].北京:中南大学出版社,2019.

作者简介:

张永明(1975-),男,民族:汉,籍贯:山西昔阳,学历:本科,现有职称:助理工程师,研究方向:铝电解生产。

表1 换极后换极点停料时间记录与槽控曲线运行情况

换极后-换极点停料试验								
槽号	极号	日期	换极后时间	停料起始时间	时间(min)	槽状态	试验结果	备注
716	B9	10.17	8h	8:49-9:36	47	欠-过	欠-过转换正常过量电压不下走	
734	A9	10.17	2h	10:40-11:03	23	过量	过量电压往上走、缺料明显	
717	B9	10.17	2.5h	14:00-14:48	48	过-过	欠-过转换正常过量电压不下走	
729	A10	10.18	1h	9:12-9:31	19	欠-过	欠量转过量中发生效应	
719	A1	10.19	9.5h	10:50-11:46	54	过-过	欠-过转换正常	
721	A1	10.19	8h	10:50-11:10	20	过-过	欠量时间很短,转换成功	
715	B10	10.23	10h	10:15-11:27	62	过量-退浓度	过量未到设定以下,压槽15mv	
730	A9	11.15	45min	8:45-9:43	58	附加-过量	退附加、欠-过转换正常	
732	B6	11.15	30min	8:55-10:06	71	欠-过	换极后没附加,欠-过转换正常	
729	B1	11.15	1h	10:00-10:49	49	开通RC-过量	换极后没附加,欠-过转换正常	
717	A6	11.15	10min	11:56-13:11	75	附加-过量	退附加、欠-过转换正常	
710	B4	11.15	15min	13:13-14:32	79	附加-过量	退附加、欠-过转换正常	
735	A3	11.17	32min	9:57-11:16	79	附加-过量	退附加、欠-过转换正常	
737	B5	11.17	7min	10:00-11:07	67	附加-转换前	退附加、欠-过转换正常	
738	A8	11.17	4min	10:47-11:29	42	退完附加	正常、未造成压槽	
729	A10	11.20	45min	11:11-11:50	39	附加-过量	退附加、欠-过转换正常	
735	A9	11.21	2min	8:17-9:24	67	附加-过量	退附加、欠-过转换正常	
732	B7	11.21	52min	8:42-9:47	65	附加-过量	退附加、欠-过转换正常	
737	B6	11.21	8min	8:52-10:48	116	附加-过量	退附加、欠-过转换正常	
739	A3	11.21	24min	9:48-10:45	57	附加-过量	退附加、欠-过转换正常	