

浅析铝电解粉状氧化铝的控制使用实践

申太荣 李文流 陆加强 王灿松

(云南云铝润鑫铝业有限公司 云南个旧 661017)

摘要: 本文作者通过对粉状氧化铝相关指标进行分析,介绍了粉状氧化铝对电解生产造成的影响,分析粉状氧化铝在电解生产工艺方面采用的对应措施。

关键词: 铝电解;氧化铝;粉状

前言

铝电解工业生产中普遍采用的是冰晶石氧化铝融盐电解法,熔化的冰晶石为溶剂,氧化铝为溶质,共同构成铝电解槽的电解质体系,电解槽氧化铝控制系统通过跟踪槽电阻的变化来监控氧化铝浓度的变化,氧化铝浓度控制在1.5%~3.5%,采用欠量、正常和过量下料周期性交替控制,以维持氧化铝浓度在最佳波动范围^[1]。铝电解对氧化铝原料的要求必须使用易流动、溶解快、吸附氟化氢能力强及微粒少,砂状氧化铝便具备了以上优良性能,逐渐成了目前电解铝

厂的理想原料,粉状氧化铝因为比表面积较小、活性差,无法适用于高效率的干法烟气净化技术,由于粉状和砂状氧化铝的性能不同,其在电解质体系中直接影响电解工艺和生产指标的稳定性。本文通过某企业使用粉状氧化铝的过程,分析粉状氧化铝对生产造成的影响,探究如何优化粉状氧化铝使用,稳定生产技术参数。

1. 氧化铝性能

目前氧化铝分为粉状、砂状和中间状氧化铝,其区别主要在物理性质方面(表1)^[2]。

表1 氧化铝的物理特性

种类	< 45 μm 的粒级含量/%	平均粒度/μm	安息角/°	比表面积/m ²	真密度/g·cm ⁻³	堆积密度/g·cm ⁻³	灼减/%	α-Al ₂ O ₃ 含量/%
粉状	20~50	50	>45	<5	3.9	0.95	≤0.5	>70
中间状	10~30	50~80	30~40	>35	≤3.70	>0.85	≤0.8	20~70
砂状	≤12	80~100	30~35	>35	≤3.70	>0.85	≤1.0	<20

砂状氧化铝中α-Al₂O₃含量少,颗粒粒度比较均匀,粒度在70~100 μm 范围内约占80%,由大小不等、取向不同的假六方晶体相互嵌布组成,彼此呈紧密附聚结构,表面有许多层状裂纹,裂纹中嵌布着许多微晶,紧密附聚结构使它具有较好的强度,而层状裂纹及缝隙中的微晶则增加了它的比表面积,从而有较快的溶解速度及对气体较强的吸附能力。

粉状氧化铝中α-Al₂O₃含量80%以上,由不同取向的板片状六方晶体会聚而成,每个晶体大小均匀,厚约1 μm,表面光滑,因而比表面积小、活性差,溶解速度较慢,对气体吸附能力也弱,晶体与晶体间连接疏松,强度差,容易破损,颗粒表面形成毛刺状结构,使之流动性差,安息角高,具有较好的保温性能^[3]。

在这几项关键性能指标中,粒度是希望<45 μm 的粒级含量越少,氧化铝厂通过调整生产工艺条件,可以进一步降低<45 μm 的粒子含量,但这样一来会降低氧化铝的分解产出率,工业生产实践表明,细颗粒量每降低1%,分解产出率降低1~1.5kg/m³。比表面积、灼减量和α-Al₂O₃是相互关联的,与焙烧控制温度相关,焙烧温度低,灼减含量高,具有高比表面积和较低的α-Al₂O₃含量,如果灼减低,焙烧温度高,导致氧化铝中α-Al₂O₃含量升高、比表面积降低和氧化铝活性降低,对氟化氢的吸附能力变差,也会导致氧化铝产能下

降、能耗升高,实际生产中要考虑氧化铝生产和使用兼顾^[4]。

2. 不利影响

2.1 易产生沉淀和结壳,不利于炉膛规整

粉状氧化铝在电解质溶液中的溶解性能较砂状氧化铝差,α-Al₂O₃含量高,密度大,比表面积小,粉状氧化铝进入电解质溶液中不易溶解,沉降速度快,在电解质表面形成致密的结壳沉到槽底,产生炉底沉淀或炉底结壳,影响电解槽阴极电流的分布,导致局部过热,恶化电解过程,导致操作后稳定性降低,如换极和出铝后电压运行稳定性差,导致炉底压降增大和能耗增加,导致因热应力变化导致阴极破损,影响电解槽寿命。对比某公司300kA使用粉状氧化铝后电解槽炉底压降和沉淀厚度进行统计,炉底压降平均上升11mv,沉淀厚度平均增加1.4cm(表2)。

表2 炉底压降和沉淀厚度变化情况

种类	使用前	使用后	差值
平均炉底压降/mv	295	306	+11
平均沉淀厚度/cm	3.5	4.9	+1.4

2.2 供料不稳定,不利于物料平衡

粉状氧化铝因性能的差距,导致在使用过程中对比砂状氧化铝,存在较多劣势。一是α-Al₂O₃和γ-Al₂O₃两者熔解热相差甚大,

α -Al₂O₃ 熔解热为 146.3-87.25J/mol,而 γ -Al₂O₃ 的熔解热为 32.28J/mol,在铝电解中使用粉状氧化铝时对电解槽下料口的温度干扰程度较大,下料口粉状氧化铝易形成块状物沉积到槽底或漂浮在电解质溶液中难以溶解,造成积料和堵料;二是粉状氧化铝粒度小,流动性差,下料量不稳定,粉状氧化铝 < 45 μ m 的粒级含量偏高,流动性差导致下料重量偏差大,下料过程飞扬严重导致下料量偏少,甚至引起突发效应的产生;三是烟气净化不稳定,导致氧化铝载氟量不稳定,影响电解槽对氟化铝投入量的控制,出现分子比的大幅波动;四是下料口容易堆积氧化铝形成堵料,导致效应发生,增加劳动强度。

2.3 工艺参变动增加,电解槽运行稳定性降低

因粉状氧化铝与砂状氧化铝的物理性能不同,导致在使用后对原有的电解槽工艺参数体系造成不平衡,关键参数出现波动甚至失控,槽温和分子比波动大,噪声值增大,氧化铝浓度长期处于不正常状态,效应系数增加,电解槽炉膛恶化,导致电解槽电流效率降低,电耗增加。

2.4 烟气净化能力减弱,导致烟气排放浓度超标

表 3 不同电解质水平下使用不同氧化铝变化情况

电解质水平高度/cm	13.0	13.5	14.0	14.5	15.0	15.5	16.0	16.5	17.0	17.5	18.0
使用前/kg/t-Al	1922	1919	1917	1917	1916	1915	1914	1918	1919	1918	1920
使用后/kg/t-Al	1923	1922	1924	1921	1920	1919	1916	1918	1916	1917	1919

对比粉状氧化铝在不同电解质水平高度下氧化铝投入量,进行增加槽内电解质溶液总量和热容量,增加粉状氧化铝在电解质溶液中的溶解和沉降时间,减少沉降到炉底的氧化铝量,结合电解槽炉膛深度和阳极设计,电解质水平提高到 16~18cm,氧化铝可控制在 1917kg/t-Al 左右。

3.2 降低铝水平高度

在相同条件下,随着槽内铝液水平增高,电解槽散热加快,炉底温度逐步降低,为进行炉底沉淀的控制,降低铝水平高度,在换极处对沉淀情况进行跟踪,总结出铝水平高度:1年内铝水平保持不变,1-5年铝水平平均降低 1cm,5年以上铝水平平均降低 2cm,有利于保证炉底的温度的平稳,有助于保持或消除炉底沉淀或结壳。

3.3 提高分子比和槽温

因粉状氧化铝的溶解热更大,为保证整个溶解过程更加的平稳,通过适当提高分子比和槽温,增加粉状氧化铝在电解质中的溶解度,降低沉淀的产生。通过调整后,分子比增加 0.1,控制在 2.4-2.6,槽温增加 3 $^{\circ}$ C,控制在 940-948 $^{\circ}$ C。

3.4 操作改进

操作过程重点在保温和减少物料平衡打破,一是在换极过程中,延长关闭下料阀时间在 1h 以上,快速提高下料口温度,利于后续下料正常,减少残极表面的浮料落入电解槽中,提高换极速度,时间控制在 15min 内,减少散热,保障换极处温度处于较高状态;二是对于电解槽打壳下料装置进行检查维护管理,保证所有零部件都能够处于正常运行工况下,确保下料正常、打壳锤头能够顺利打开壳

面;三是重点对下料量进行巡视,包括单次下料量、当天下料量和下料口情况,如果出现异常,及时分析原因,检查下料频率和检查下料量,确定是否下料失衡;四是重视基础工作管理,勤捞炭渣,增加电解质的清洁度,减少阳极氧化和炉面冒火,确保电解槽温度的均匀性。

3.解决措施

针对使用粉状氧化铝后出现的主要问题,认真分析其优缺点,探索出一条适应工艺技术调整的途径。

3.1 提高电解质水平高度

电解质作为氧化铝溶解反应介质,其总量(直观主要以电解质水平高度为准)是否合理直接影响物料平衡和能量平衡。电解质水平高度原来控制标准为 14~16cm,对比分析单槽不同电解质水平下的氧化铝投入量(表 3),使用前为某公司砂状氧化铝,使用后为某公司粉状氧化铝,发现电解质水平与氧化铝投入量成反比趋势,即电解质水平越低,氧化铝投入量整体趋势是越多。

3.5 烟气净化改进

针对粉状氧化铝在载氟情况,对净化系统进行改进,主要通过增加吸附时间、进行二次吸附,降低烟气的氟化物、二氧化硫及粉尘排放浓度。

通过上述改进后,电解槽的炉底压降平均降低 8mv,沉淀厚度较使用前持平;通过随机抽查电解槽氧化铝浓度,氧化铝浓度在 1.5%-3.5%的合格率在 93%以上,关键参数波动减小,平均效应系数在 0.03 个/槽.日内,平均噪声值控制在 17mv 内,槽温和分子比受控率可达到 91.8%;烟气净化排放均符合国家标准。

4.结语

通过上述改进后,电解槽的炉底压降平均降低 8mv,沉淀厚度较使用前持平;通过随机抽查电解槽氧化铝浓度,氧化铝浓度在 1.5%-3.5%的合格率在 93%以上,关键参数波动减小,平均效应系数在 0.03 个/槽.日内,平均噪声值控制在 17mv 内,槽温和分子比受控率可达到 91.8%;烟气净化排放均符合国家标准。

参考文献

- [1]刘业翔,《现代铝电解》[M],北京,冶金工业出版社,2008.8
- [2]邱竹贤,《预焙槽炼铝》(第三版)[M],北京,冶金工业出版社,2005.6
- [3]杨冠群,《几种工业氧化铝微观结构分析》[J],无机盐工业,1985(01)
- [4]吕鲜翠,《氧化铝质量的改善及其对铝电解的影响》[J],中国有色冶金.2006(04)