

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.06.007

石墨化阴极在 400 kA 系列铝电解槽的应用

陈伟

(国家电力投资集团铝电公司 宁东铝业分公司, 宁夏 吴忠 750411)

摘要: 作为以电力、炭阳极、氧化铝为主力需求的高耗能电解铝企业, 为积极响应国家“碳达峰, 碳中和”战略目标, 某公司率先通过技改措施以达到减碳降耗, 采用高导电钢棒、高导电石墨化阴极炭块、强保温底层内衬材料等优化改造方案提高电能利用率, 降低综合电耗。以 400 kA 系列铝电解槽为研究对象, 探索石墨化阴极内衬在 400 kA 系列电解槽上的生产应用研究。石墨化阴极炭块相比石墨质阴极炭块具有更优良的导电性和导热性, 可以提高电流效率和电解槽稳定性, 阴极压降、平均电压、效应系数和交直流电耗明显降低, 电解槽寿命亦有所延长, 实现了电解槽内衬优化、节能降耗的目标。

关键词: 石墨化阴极; 电解槽; 节能降耗

中图分类号: TF821

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)06-0053-06

Application of Graphitized Cathode in 400 kA Series Electrolytic Aluminum Cell

CHEN Wei

(Ningdong Aluminum Branch, Aluminum Power Company, State Power Investment Group, Wuzhong 750411, Ningxia, China)

Abstract: As a high-energy-consuming electrolytic aluminum enterprise with power, carbon anode and alumina as the main demand, in order to actively respond to the national strategic goal of "carbon peak, carbon neutrality", a company took the lead in adopting technical reform measures to achieve carbon reduction and consumption reduction, using high-conductive steel rods, high-conductive graphitized cathode carbon blocks, strong insulation bottom lining materials and other optimization transformation programs to improve energy utilization and reduce comprehensive power consumption. The production and application of graphitized cathode liner in 400 kA electrolytic aluminum cell were studied. Compared with graphite cathode carbon block, graphitized cathode carbon block has better electrical and thermal conductivity, which can improve the current efficiency and the stability of the electrolyzer. The cathode voltage drop, average voltage, effect coefficient and AC/DC power consumption were significantly reduced, and the life of the electrolyzer cell was also extended, achieving the goal of optimizing the lining of the electrolyzer and reducing energy consumption.

Key words: graphitized cathode; electrolytic cell; energy saving and consumption reduction

铝电解生产中, 阴极炭块是铝电解槽阴极结构的重要组成部分, 在铝电解生产中既承担导电的作

用, 又要承受电解槽中的高温应力、铝液以及冰晶石熔体的化学腐蚀, 铝电解生产的稳定性、电流效率、

收稿日期: 2023-12-19

作者简介: 陈伟(1984-), 男, 学士, 工程师

电耗及电解槽的寿命长短都取决于阴极炭块质量的好坏^[1]。目前石墨化阴极炭块在我国电解铝厂应用并不广泛。近几年,随着国家双碳目标的逐步落实,节能减排迫在眉睫,电解铝企业不断深化技术改革,其中就包括阴极炭块由石墨质向石墨化的转换,以期能达到降低电能消耗和提高技术条件^[2]。本文通过对某电解铝企业电解槽石墨化阴极内衬技术改造,对比改造前后生产技术指标,进一步优化技术条件^[3],增加铝产量,降低物料损耗,提高电解槽稳定性,降低槽吨铝能耗,获得良好的经济效益。

1 石墨化阴极内衬技术改造

1.1 阴极结构

工业铝电解槽中人们常把槽底块看成铝电解槽的阴极,实际上真正的阴极为槽内铝液。铝电解槽内参加电解生产出金属铝的反应发生在槽内铝液和电解质之间的界面上,但是我们一般把槽内铝液及以下部分统称为阴极,电解槽阴极部分自下而上包括槽壳、保温材料、耐火材料、阴极钢棒、阴极炭块以及铝液^[4]。为达到增加产能、节能降耗的目的,电解铝企业采用新式阴极内衬技术。图1为新式节能石墨化阴极槽内衬结构形式,电解槽内采用预焙阴极炭块+捣固连接缝的砌筑方式,即24块炭块之间留

3.0~3.5 cm的间隙,间隙处利用划糊钩子按照既定尺寸使用冷捣糊填充,捣固糊的风压不得低于0.7 MPa(YS/T 65—2019,铝电解用阴极糊)。其中,若将伸腿计算在内,周围糊共计往复填充七层,立缝糊扎固八层。采用矩形双阴极钢棒槽,与单钢棒阴极炭块相比,电流传递接触面积增大,分摊更为均匀,大幅度降低了阴极炭块的温度和压降,铝液横纵方向波动幅度缩减,针振、摆动次数显著下降,电解槽稳定性得到有效提升。

铝电解槽阴极钢棒与阴极炭块之间的连接用冷捣素糊使阴极钢棒安装在阴极炭块底部铣出的槽沟上,为提高炭素材料导电性,承受更大的热震,减少内部裂纹的生成,利用冷捣素糊连接时加入石墨粉、TiC粉等材料。阴极钢棒与阴极母线钢棒焊接处长宽分别为21、10 cm,焊接面积高达210 cm²,利用焊接机器人取代人工堆焊,焊接质量良好,无裂纹、夹渣、气孔等缺陷,达到一级焊缝质量要求,同时对比压降降低50~70 mV,大幅度降低电解槽物理压降,为总体电压降低创造了基础,共同达到了铝电解生产降低能耗的目的。

1.2 阴极材料

石墨化阴极电解槽内衬材料相对石墨质阴极电解槽内衬材料优化对比如表1所示。

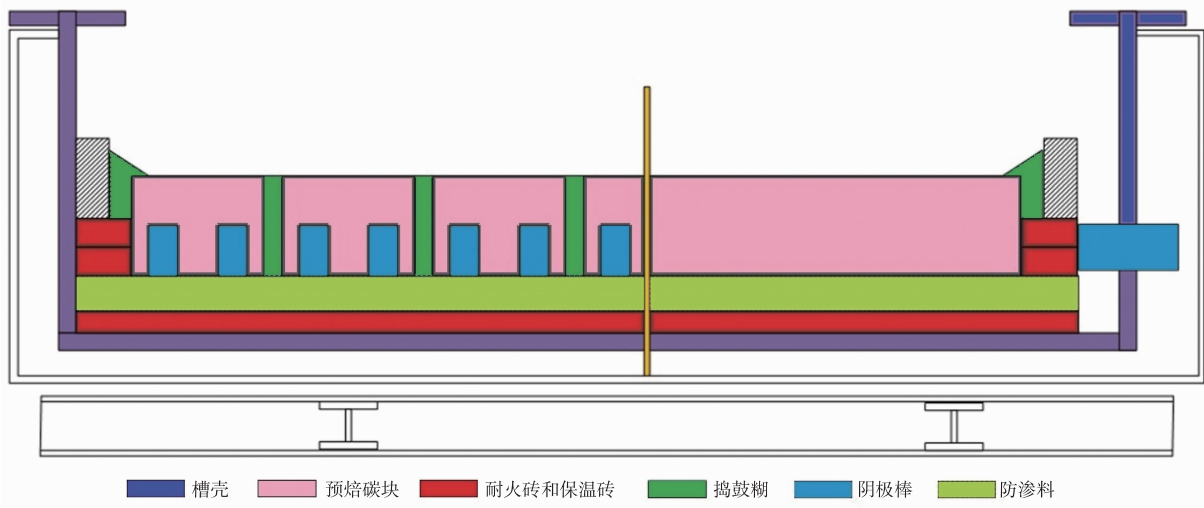


图1 新式节能石墨化阴极结构形式

Fig.1 Structure form of new energy-saving graphitized cathode

表1 石墨质和石墨化电解槽所用材料

Table 1 Graphite and materials used in graphitized electrolytic cells

槽型	石墨质槽	石墨化试验槽
槽壳尺寸/mm	17 540×4 080×1 424	17 540×4 080×1 424
炉底陶瓷纤维板	陶瓷纤维板一层,10 mm	水镁石复合保温砖 10 mm
隔热层	硬硅钙石绝热砖 60 mm	硬硅钙石绝热砖 60 mm,高强陶瓷纤维板 60 mm
隔热耐火砖	两层隔热耐火砖 65 mm	一层陶瓷蛭石隔热板 65 mm
侧部斜坡	60 mm 硬硅钙石绝热耐火砖	一层陶瓷纤维板 20 mm;一层硬硅钙石绝热耐火砖 60 mm
两端头侧壁	3层隔热耐火砖 65 mm	一层硬硅钙石绝热耐火砖 80 mm;两层蛭石保温砖 65 mm
干式防渗料	180 mm	165 mm

铝电解阴极炭块包括底部炭块和侧部炭块,两者几乎使用相同材料制成,国际上通常将电解槽阴极内衬炭块根据石墨碎占比将其分为石墨质炭块、半石墨化阴极炭块、石墨化阴极炭块^[5]。电解铝企业采用碳化硅和硅粉制作而成的侧部复合块替代传统单一的氮化硅块作为电解槽的侧部内衬,具有良好的抗高温氧化和高温抗电解质腐蚀的性能,减小了大面积分层扎糊和材料使用量,同时利用冷捣糊料的热胀收缩性,减少了阴极炭块的曲翘变形、上拱和应力集中等问题。底部炭块使用以石油焦为骨料,经过煅烧、破碎、成型及焙烧。最后经过2 600~2 900 °C石墨化处理制成石墨化阴极炭块,其具有良好的抗电解质腐蚀和导电性能,取代400 kA系列中电解铝企业中含有骨料50%石墨碎的石墨质阴极炭块。根据《铝电解用石墨质阴极块》(YS/T 623—2021)和《铝电解用石墨化阴极块》(YS/T 699—2018),石墨化阴极炭块与石墨质炭块理化性能指标对比如表2所示。

表2 石墨质和石墨化炭块理化性能指标

Table 2 Physical and chemical properties of graphite and graphitized carbon blocks

炭块类型	石墨质炭块	石墨化炭块
真密度/(g·cm ⁻³)	2.00~2.10	2.20~2.23
体积密度/(g·cm ⁻³)	1.50~1.65	1.54~1.7
孔隙度/%	23~29	23~24
耐压强度/MPa	21~40	17
抗弯强度/MPa	7~9	12~16
电阻率/(μΩ·m)	15~24	7~13
热导率/(W·K ⁻¹ ·m ⁻¹)	25~55	74.42
热膨胀系数(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	3.5~4.0	2.9~3.2
钠膨胀率/%	0.1~0.4	0.05~0.15
灰分/%	0.5~1.3	0.5

为填实阴极炭块之间空隙,防止金属铝和电解质漏到阴极内部,以及在块间增加一个热膨胀缓冲层,立缝和周围缝采用冷捣糊(10~30 °C)取代温热糊和热糊,挥发排放沥青烟较少,施工过程简单,无需加热,不易出现分层;电解槽阴极炭块以下的底部

防渗保温层采用干式防渗材料,侧部利用高强防渗浇注料黏合耐火砖;保温和隔热砌筑层则采用优化后的隔热耐火砖和硬硅钙石复合绝热板,极大地提升了阴极炭块底部的耐压强度和隔热绝热性能。

2 石墨化阴极内衬电解槽

2.1 电解槽焙烧、启动

铝电解槽在完成石墨化阴极内衬砌筑后,进行吊上部、负荷试车、铺焦粉、挂极及装炉等操作,为焙烧做好准备;利用长达五天时间的焦粉焙烧将槽内衬石墨化阴极炭块与侧部内衬、阴极炭块之间的捣固糊化烧结,使之成为一个整体,达到电解槽启动温度范围,让电解槽获得足够热量,保证启动时加入槽内部熔融电解质导电、工作,快速融化物料,保证启动作业安全、稳定。

2.1.1 焙烧温度

一般来说铝电解槽阴极炭块的温度变化是由阴极炭块的热导率和焙烧升温速度共同决定的^[6],利用焦粉焙烧方法,其升温速度越快,石墨化阴极炭块热导率越小,石墨化炭块温度梯度就越大,易产生局部过热、因温差过大导致的热应力,因此要适当降低电解槽焙烧温度上升速率。考虑到捣糊料中胶黏剂沥青的热分解和焦化温度在300~600 °C温度区间,可将石墨化阴极焙烧温度划分为三个阶段。第一阶段25~300 °C,焙烧升温速度较慢,一般在15~20 °C/h;300~600 °C,焙烧温度上升速度一般在10~15 °C/h;超过600 °C,电解槽的焙烧升温速度在5~8 °C/h。以此三阶段焙烧升温速率焙烧约五天,待电解槽的最终焙烧温度接近电解槽启动时灌入到电解槽中的电解质熔体温度,即达到900 °C左右准备启动,避免高温对电解槽内衬产生热冲击;石墨质氧化温度在500~550 °C,而石墨化阴极开始氧化温度提高至650~750 °C,可有效减少因高温而引起的电解质侵蚀、氧化阴极炭块等问题,对于延长电解槽寿命具有重要意义。

2.1.2 电流分布

对于石墨化阴极炭块,阳极和阴极电流分布是表征电解槽焙烧阴极内衬质量好坏的两个重要指标,特别是对焦粉焙烧的电解槽而言,如果24组阳极导杆某处电流较大,或间隔两小时电流上升速度过快就可以断定此组阳极有两种情况,一是此组阳极底下焦粉层分布不均,电阻较小,温度很高,可以敲击阳极钢爪,震动阳极组与焦粉层的接触面积,或选择铁质物与周围阳极搭接,以达到分流的目的而降低电流;另一种情况则将一组软连接虚接或断路,减少电流分担,从而使电流分布均衡。对于石墨化阴极炭块电解槽而言,较好的阳极电流分布和阴极电流分布偏差应不大于14%,最好在8%以下。

2.2 电解槽运行技术

2.2.1 石墨化阴极电解槽运行优点

有研究表明,电解槽运行过程中,铝液波动、化学腐蚀、钠侵蚀会严重影响阴极炭块的使用寿命,其导电性亦与电耗息息相关,因此阴极炭块应具有良好的导电性、抗热震性以及抗钠侵蚀。

与石墨质无定形阴极炭块相比,石墨化电阻率要比石墨化前降低10%~30%,且电阻随焙烧温度升高而降低,石墨化阴极炭块的导电性和导热性显著提升,在实际电解铝生产过程中,能承受更高的电流,实现热电平衡,从而起到节能降耗作用,降低吨铝成本。

当温度持续升高,石墨质阴极炭块散热不及时,易导致内部温度分布不均匀及部分区域温度梯度较大,进而产生较大的热应力,如不能及时传出而损伤炭块,使得炭块出现横向裂缝以及冲击裂纹。因此要提高阴极炭块的抗热震性,必须减小引起热应力集中变形的产生,而热膨胀系数、抗弯强度以及热导率是衡量其抗震性的重要指标。由表2可知,石墨化阴极炭块的抗震性远优于石墨质炭块。

石墨质电解槽中钠会吸附于原子的晶格中,导致无定形石墨质电解槽在高温阶段运行时,阴极炭块会因钠的过量渗透而导致的热膨胀变形。研究表明,石墨化程度的高低能够抑制钠对阴极炭块的渗透,由表2可知,石墨化阴极炭块的抗钠膨胀性远胜于石墨质阴极炭块,铝电解槽从常温到正常运行温度钠膨胀比总的热膨胀要大,膨胀中产生的无

序颗粒内部会产生较大的应力和应变,钠会渗透进入达到一个较高的水平,50%石墨质炭块中吸收的钠比石墨化炭块吸收的多,因此石墨化程度高的炭块能够抑制钠离子的渗入,破坏碳原子原有晶体结构,从而有效提高了电解槽运行寿命,节省了大修槽成本。

2.2.2 电解槽正常运行指标对比

通过电解槽内衬技改,安装石墨化阴极炭块,然后焙烧、启动进入工艺参数调整期,最后转入铝电解正常生产状态,全石墨化阴极炭块电解槽与石墨质电解槽阴极压降、两水平指标随时间变化对比如图2所示。从图2中阴极压降指标可以看出,前六个月石墨质和石墨化电解槽阴极压降皆随运行时间而不断增大,50%石墨质阴极压降约240 mV,而使用全石墨化阴极炭块的电解槽炉底压降仅为160 mV,相比较于50%石墨质阴极,石墨化炉底压降显著降低约80 mV,在提升节能降耗方面有显著作用。

对比安装石墨质和石墨化阴极炭块电解槽两水平可知,石墨化电解槽铝液水平低于石墨质,电解质水平则与之相反;这是由于石墨化阴极炭块热导率远大于石墨质炭块,电解槽散热量较大,槽底易凉,伸腿变得肥大,炉帮增厚,且极易产生沉淀。为保持电解槽内部热量平衡,对标石墨质炭块,石墨化阴极炭块电解槽需降低铝液高度,减少电解槽侧部和底部热量散失,进而加快沉淀溶解,减少铝液波动幅度,避免引起针振和摆动,有利于电解槽平稳运行。石墨化大的热导率有利于减小在产铝量的同时却降低了电解质溶解氧化铝的能力,为保证氧化铝能够充分溶解,不在槽底积攒沉淀,需对石墨化阴极炭块电解槽适当提高电解质水平,以使物料保持平衡。

为更好地分析石墨化炭块与石墨质炭块对槽底板、阴极钢棒和槽侧壁钢板(简称“三钢”)温度有何影响,图3所示为石墨化和石墨质阴极炭块电解槽在不同时间段三钢平均温度对比。由图3可知,石墨化阴极电解槽三钢温度皆均匀,无局部过热现象,表明电解槽运行状况良好,无局部沉淀;石墨化阴极炭块优异的散热性和导电性,将热量传递于槽壳的三钢部位,导致石墨化阴极炭块电解槽在启动六个月内的钢棒、侧部温度略高于石墨质电解槽,炉底温度基本接近,在日常全槽温度监测时需适当注意。

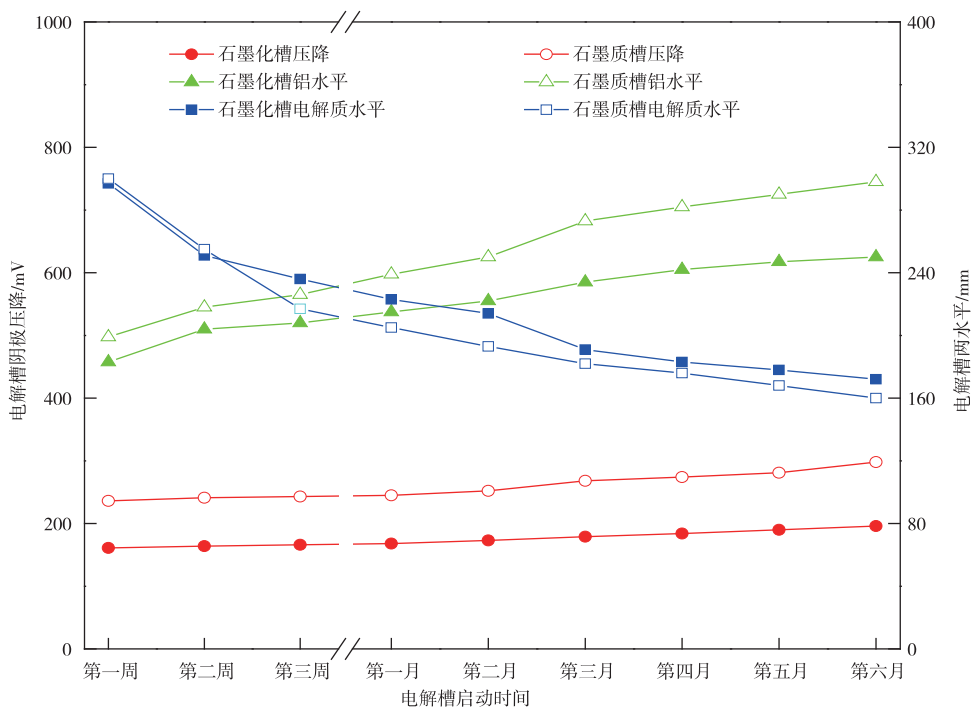


图 2 电解槽阴极压降及两水平

Fig. 2 Cathode pressure drop and two levels of electrolytic cell

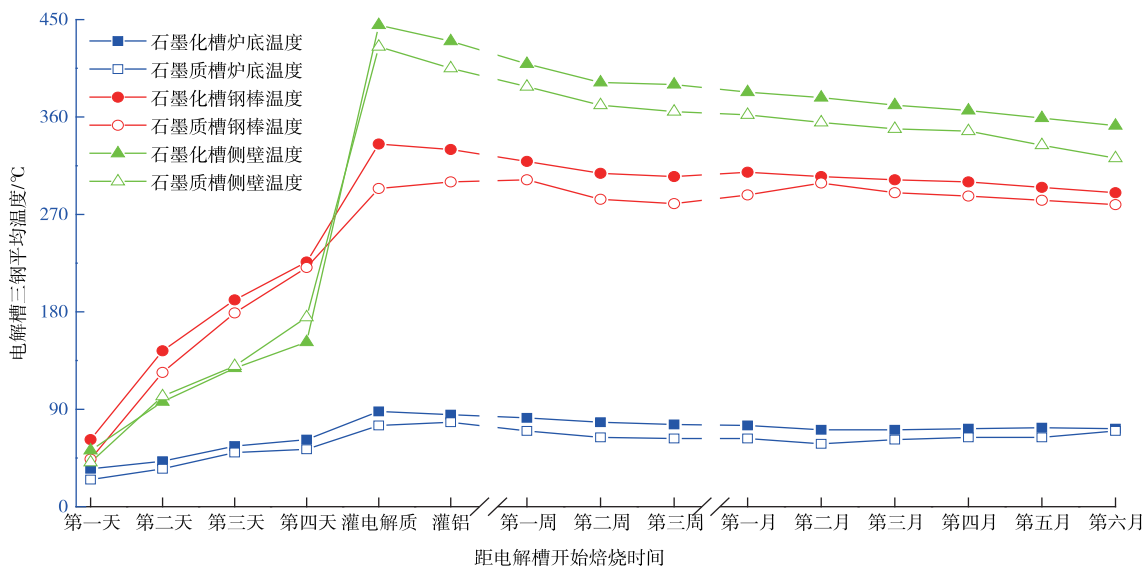


图 3 电解槽三钢温度

Fig. 3 Temperature of electrolytic cell three steel

3 石墨化电解槽技改效果

根据该企业电解槽阴极内衬技改前后主要技术指标进行分析,结果见表 3。从表 3 可见,在大修槽期间,一共进行了 40 台电解槽阴极内衬技术改造。使用石墨化阴极炭块后,铝电解生产设定电压由 4.01 V 缩减至 3.94 V,平均电压降低至

3.962 V,石墨化炉底压降比 50%石墨质阴极电解槽平均低 90 mV,闪烁效应系数与效应系数大幅度减小,电流效率平均提高 0.6 个百分点,吨铝可比交流电耗减少至 12 912 kWh,比实施阴极炭块技改前降低了 198 kWh,降耗效果明显;同时电解槽阴极内衬技改之后相较于之前吨铝原铝氟化盐单耗和氧化铝下料量消耗比例减小,而日出槽铝

量增加,电解铝生产原料用量及成本降低。由此可见,该电解铝企业 400 kA 系列电解槽阴极内衬

大修较出色地完成了技改项目指标,技术条件和经济指标皆得到有效改善。

表 3 石墨化阴极内衬实施前与实施后电解槽技术指标

Table 3 Technical specifications of electrolytic cell before and after implementation of graphitized cathode liner

名称	槽数/台	设定电压/V	平均电压/V	阴极压降/V	每台日效应系数/次	电流效率/%	吨铝可比交流电耗/kWh
阴极内衬技改前	40	4.010	4.020	260	0.3	92.6	13 110
阴极内衬技改后	40	3.940	3.962	170	0.2	93.2	12 912

4 总结

1)针对石墨化阴极炭块特殊理化性能,需在筑炉、焙烧、启动以及常态化运行等阶段制定与之相符的技术管理。

2)实践证明石墨化炭块具有良好的抗钠渗透性、侵蚀性以及热膨胀性,在延长电解槽寿命方面具有得天独厚的优势。

3)石墨化阴极炭块良好的导热性,电解槽炉底易凉,炉帮增厚,伸腿变得肥大,易产生沉淀,铝水平不易过高,提高电解质水平使电解槽热量平衡。

4)采用全石墨化阴极电解槽能够显著降低阴极压降,减小针振、摆动等影响电解槽平稳运行的异常情况发生,阳极效应系数得到有效控制,平均电压和吨铝交流电耗大幅度减小,分别降低 90 mV、198 kWh,技改效果明显。

参考文献

[1] 梁学民. 400 kA 铝电解槽技术研究开发与开发[J]. 轻金属, 2009(12):26-30.
 LIANG X M. Research and development of 400 kA aluminum electrolytic cell technology[J]. Light Metals, 2009(12):26-30.

[2] 李元山. 全石墨化阴极内衬在 500 kA 铝电解槽改造应用实践[J]. 轻金属, 2023(7):37-39.

LI Y S. Application of fully graphitized cathode liner in 500 kA aluminum electrolytic cell[J]. Light Metals, 2023(7):37-39.

[3] 李清,崔金水. 400 kA 石墨化阴极电解槽技术条件的优化[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(1):14-17.
 LI Q, CUI J S. Technical condition optimization for 400 kA aluminum electrolyzer with graphitization cathode[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(1):14-17.

[4] 曹阿林,李春焕. 复杂铝电解质体系研究[M]. 重庆:重庆大学出版社:2022.
 CAO A L, LI C H. Study on complex aluminum electrolyte system[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 2022.

[5] 焦庆国,侯光辉,张旭贵,等. 燃气焙烧启动技术在石墨化阴极电解槽的工业应用与分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(2):29-33.
 JIAO Q G, HOU G H, ZHANG X G, et al. Industrial application and analysis of gas roasting starting technology in aluminum electrolysis cell with graphitized cathode[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(2):29-33.

[6] 曾振双,侯金龙. 全石墨化阴极在 500 kA 铝电解槽上的应用[J]. 轻金属, 2023(6):36-39.
 ZENG Z S, HOU J L. Application of full graphitized cathode in 500 kA aluminum electrolytic cell[J]. Light Metals, 2023(6):36-39.