

电解二氧化锰生产能耗浅析

朱 国 祥

(广东省冶金矿山公司, 广东, 510080)

摘 要 对EMD生产的能耗进行了具体分析, 并指出只要选取合适的工艺操作条件及采取有效措施, 就可降耗节能。

关键词 电解二氧化锰 节能降耗 措施

1 概 述

EMD属高能耗产品, 单位能耗随原料及采用的工艺不同而有所区别。能耗包括煤耗和电耗两大部分。按我国目前的生产水平, 以碳酸锰矿为原料, 或以氧化锰矿为原料采用直接浸出工艺, 综合电耗为 $2\ 800\sim 3\ 500\text{ kw}\cdot\text{h/t}$, 煤耗为 $3.5\sim 5\text{ t/t}$, 而采用氧化锰矿焙烧——浸出工艺, 煤耗高达 $6.5\sim 7.3\text{ t/t}$ 。能耗一般占EMD生产总成本的 $20\%\sim 25\%$ 。所以节能不仅是执行能源政策的需要, 也是降低生产成本、提高经济效益的重要措施。

2 煤耗分析及降耗措施

2.1 煤耗分析

煤耗主要用于锅炉的燃烧(反射炉焙烧工艺现多已不采用, 在此不讨论)产生蒸汽。使用蒸汽的工序为: 浸出工序的加热浸出; 电解工序的高温硫酸锰溶液电解; 后处理工序的热水漂洗等。生产EMD的单位总能耗为标煤 $3.7\sim 5\text{ t/t}$, 其中煤耗约占 $65\%\sim 70\%$, 所以降低煤耗是降低EMD生产总能耗的一个重要方面。

2.2 节煤措施

2.2.1 注意锅炉选型 (1) 选择热效率高的炉型。锅炉型号不同, 锅炉效率相差达 20% , 单位蒸汽的煤耗相差很大, 应选取那些热效率大于 72% 的炉型。(2) 煤种要符合锅炉要求, 不同型号的锅炉对煤的发热量、灰分、挥发分和煤的粒度要求不一样。例如, 若煤的粒度过大, 燃烧就不完全, 煤耗自然就会升高。(3) 回收煤渣中未烧透的煤重新入炉燃烧。

2.2.2 加强设备、管道保温 (1) 浸出槽、电解槽采取保温措施。蒸汽提供的热量有相当数量通过槽壁、槽底散失, 1个未保温的直径 3.4 m , 高 3.7 m 浸出槽, 通过液面及槽壁、槽底一天散失的热量可达 $201\times 10^4\text{ kJ}$ 。我国某电解铜厂, 钢筋混凝土电解槽, 电解液温度才 65°C , 可是电解槽槽底和外壁均喷有 25 mm 厚的聚氨酯泡沫塑料保温。EMD生产浸出和电解作业, 温度都在 90°C 以上, 更有必要对槽体采取保温措施。保温材料可选用聚氨酯泡沫塑料、膨胀珍珠岩、矿渣棉或石棉绒等。(2) 合理配置蒸汽管道。锅炉的位置要适中, 以尽量缩短从锅炉到各用汽点的管道长度。(3) 蒸汽管保温要符合规范。蒸汽管管壁薄, 过热蒸汽温度高, 导热系数大。因此蒸汽管的保温必须要按规范要求进行,

切忌偷工减料。

2.2.3 槽面采取覆盖措施 EMD生产均采用高温硫酸锰溶液电解工艺,电解液温度高达90℃以上。由于采用蒸汽直接加热电解液,加上阴极上放出氢气,酸性电解液蒸发量较大,不仅造成厂房、设备、管道的腐蚀,污染环境,同时也因电解废液的蒸发、辐射、对流而损失大量的热。采用槽面覆盖措施是解决这些问题的有效办法。常用的覆盖材料有石蜡、十二醇硫酸钠、空心聚乙烯塑料球等。国外还有将整个电解槽加盖的报道。

2.2.4 改进浸出操作 (1) 控制浸出时间。浸出时间延长,锰浸出率升高,同时汽耗、电耗也增大。当超过一定的时间后,浸出率上升幅度很小,所以应在保证一定浸出率的前提下尽量缩短浸出时间。(2) 升温要快。加温浸出时,蒸汽压力最好不低于0.8~1 MPa,以尽量减少升温时间,从而减少热损失。保持足够的蒸汽压力是缩短升温时间的关键。我们曾经试验过,当蒸汽压力0.5 MPa时,加热一槽25 m³浸出液到80℃需2 h,而当蒸汽压力为0.3 MPa时,则延长至5 h。

3 电耗分析及节电途径

电耗占EMD生产总能耗的30%~35%,但其费用却占能耗费用的70%左右。

3.1 电耗的构成

EMD生产的电耗包括交流电耗和直流电耗两部分。

交流电耗又分为高压交流电耗和低压交流电耗。高压交流电耗指用来转换成直流电的那部分交流电量;低压交流电耗指用作动力和照明的那部分交流电量。

直流电耗指用于电解工艺的全部直流电量,它与工艺技术条件和电解系统的绝缘状况有关。

3.2 降低交流电耗的途径

(1) 采用先进的整流设备。采用可控硅

整流器,其转换率可达95%~98%,但最好不选用60 V以下的直流电压,因为当硅整流器直流电压低于60 V时,整流效率急剧下降。

(2) 整流变压器增设功率因数补偿装置——电容器,使功率因数提高至0.93~0.95,降低网络无功损耗。

(3) 硅整流器的能力应与电解生产能力相匹配。在生产中尽量使直流输出电压接近或达到额定电压,这样可以提高整流效率,降低转换损失。如KYS-3 000/150可控硅整流器,当只开半槽时,直流电压约60~70 V,整流效率低于70%,而当满负荷生产时,整流效率可提高至95%。

(4) 合理选择设备,降低低压用电。低压用电主要是搅拌机、压滤机、吊车、酸泵、照明用电等。这些设备的选择也应与生产能力配套,富余能力不可太大,否则,耗电增多。

3.3 降低直流电耗的途径

生产EMD直流电能单位消耗为:

$$W = \frac{1000V_{槽}}{1.622\eta} \text{ kW} \cdot \text{h/t}$$

式中 W —— 电能单位消耗/ $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{t}^{-1}$;

$V_{槽}$ —— 槽电压/V;

η —— 电流效率/%。

1.622—— MnO_2 电化当量/ $\text{g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

上式表明,直流电能的消耗仅取决于槽电压和电流效率。为了降低直流电耗,必须尽可能地降低槽电压和提高电流效率。

3.3.1 降低槽电压 直流电耗与槽电压成正比。槽电压与多种因素有关,随选取的工艺条件和操作管理水平不同而相差较大。最低的槽电压仅2.1 V,最高则达3.5 V,单位电耗可相差几百 kWh。在其它条件不变时,每降低0.1 V槽电压,电耗可降低60~80 $\text{kW} \cdot \text{h/t}$ 。槽电压的组成可用下式表示:

$$V_{槽} = E_{理} + E_{电} + E_{槽} + IR_1 + IR_2$$

式中 $V_{槽}$ —— 槽电压/V;

$E_{理}$ —— 理论分解电压/V;

$E_{\text{浓}}$ ——由于浓度差极化所引起的超电压/V;

$E_{\text{析}}$ ——阳极 MnO_2 的析出与阴极氢的析出超电压/V;

I ——电解电流强度/A;

R_1 ——电解液的电阻/ Ω ;

R_2 ——电路中金属导体和接触点的电阻/ Ω 。

在一定的条件下, $E_{\text{析}}$ 是不变的, 要降低槽电压, 应综合考虑以下各因素。

(1) 合适的电流密度 阳极电流密度 D_a 提高, 阳极附近的电解液含 Mn^{2+} 贫化加剧, 浓差极化增大, $V_{\text{析}}$ 随之升高。当其它条件不变时, D_a 由 50 A/m^2 到 100 A/m^2 时, $V_{\text{析}}$ 可升高 $0.4 \sim 0.5 \text{ V}$ 。同时, D_a 提高, 单槽产量也相应增加。所以应该选取一个经济电流密度。碳阳极、纯钛阳极一般采用 D_a 为 50 A/m^2 左右, 而钛合金、钛锰阳极可达 $90 \sim 100 \text{ A/m}^2$ 。

(2) 合理的电解液成分 电解液的主要成分是 MnSO_4 和 H_2SO_4 。 MnSO_4 的浓度对 $V_{\text{析}}$ 影响很小, 但必须与选用的 D_a 相适应, D_a 高时, MnSO_4 含量也相应地提高。 H_2SO_4 的浓度对电解液的导电率影响较大, H_2SO_4 浓度高, 电解液导电率升高, $V_{\text{析}}$ 降低。但酸度增加有利于氧在阳极上析出, 降低电流效率, 而且 MnSO_4 和 H_2SO_4 的浓度对 EMD 的质量还有影响, 所以也必须综合考虑。一般为 $\text{MnSO}_4 80 \sim 120 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 15 \sim 25 \text{ g/L}$ 。

(3) 适当的极间距离 电解液的电压降为:

$$E_{\text{电}} = D \cdot \rho \cdot L$$

式中 $E_{\text{电}}$ ——电解液的电压降/V;

D ——通过阴阳极间电解液断面的电流密度/ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$;

ρ ——电解液比电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}$;

L ——阴阳极之间的距离/cm。

在一定的电解液成分和温度下, ρ 为定值, 当 D 确定后, $E_{\text{电}}$ 与 L 成正比。极距增加

1 cm, $E_{\text{电}}$ 约增加 $20\% \sim 25\%$ 。然而极距过小, 既不利于电解液的流动, 使浓差极化增大, 也给电极的出装槽带来不便, 还可能引起短路, 所以一般选取 $4 \sim 5 \text{ cm}$ 。

(4) 适宜的电解液温度 提高电解液的温度, 不仅能提高产品的纯度和放电性能, 而且使离子迁移速度加快, 电解液比电阻减小, 阴极析出氢和阳极析出 MnO_2 的过电压下降, 因而使 $V_{\text{析}}$ 降低。温度从 60°C 提高至 90°C , 槽电压可降低 0.3 V , 故生产中电解温度均保持在 90°C 以上。

(5) 降低接触点和导体的电阻措施有

a. 接触点的电阻与接触处的面积、压力和接触点清洁程度等因素有关。为了降低这部分电阻, 必须保持接触点干净和接触良好;

——清擦接触点。在安装阴、阳极时, 铜条必须清擦干净或用含酸热水擦; 阴、阳极铜条与铜母线之间的接触点要定期用铜丝刷或砂布擦去氧化层和结晶物。

——在接触点处滴甘油或涂抹节电膏, 可获得较好效果。如在阴、阳极导电铜条与导电母线的接触点抹成都电气研究所生产的节电膏, 接触点电阻降低 $30\% \sim 50\%$ 。

b. 降低导体的电阻要注意两点,

——合理配置母线, 尽量减少母线长度。

——选取合适的母线截面积, 使母线温升不超过车间温度 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ 。

(6) 采用新型的阳极材料 我省的几个 EMD 生产厂已采用 Ti-Mn 阳极。Ti-Mn 阳极因表面粗糙, 表面积大, 实际电流密度低, 阳极过位小, 槽电压比钛合金电极低 $0.2 \sim 0.3 \text{ V}$, 比纯钛阳极低 0.3 V 以上, 节电超过 $200 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 。

(7) 加强检测 对系统总电压和单槽槽电压要 1 h 检查记录一次, 当发现电压过低或过高时要及时处理。

3.3.2 提高电流效率 直流电耗与电流效率成反比。电流效率与电流密度、电解液温度、电解液成分以及操作管理密切相关。实

际生产中电流效率一般为 80%~95%。在槽电压相同时,每提高 1% 的电流效率,直流电耗下降 20~28 kw·h/t。为了提高电流效率,应采取以下一些措施。

(1) 合适的电解条件

a. 较低的电流密度和 H_2SO_4 浓度。电解二氧化锰在阳极上的主要反应为:



$$E^\circ = 1.23\text{V}$$



$$E^\circ = 1.229\text{V}$$

从 E° 看, MnO_2 和 O_2 差不多会同时析出,但由于 O_2 在阳极上析出需要很大的过电压,故阳极上主要是反应(1)发生。当 D_a 增大时,阳极电位随之升高,达到一定值时,反应(2)就与反应(1)一起发生,引起电流效率下降。

酸度增加,同样引起阳极电位升高。几种酸度对阳极主反应电位的影响见表 1。

所以,阳极电流密度 D_a 增加,或电解液 H_2SO_4 浓度升高,都会引起阳极电位上升,促使 O_2 在阳极上的析出,使电流效率降低。

b. 较高的电解液温度。温度升高,阳极电位和阳极析出 MnO_2 的过电压降低,有利于 MnO_2 的析出,电流效率升高,当温度从 70℃ 提高至 90℃ 时,电流效率可提高 30%。

(2) 采用 Ti-Mn 阳极,在电流密度 95 A/cm² 时,阳极电流效率还高达 95%~98%,较石墨阳极高 4%~7%。

(3) 提高绝缘,减少漏电

漏电系指电流未通过阳极-电解液-阴极

这一主电路的一切分路,因这部分电能不能用于 MnO_2 析出,故使电流效率降低。漏电的途径有:电解液循环系统、槽体与梁柱的对地接点、相邻槽之间、槽内衬等,为减少这些漏电,可采取以下措施:

a. 电解槽内衬采用塑料或玻璃钢等非金属材料。

b. 槽与槽之间要留有 30~50 mm 的间隙。

c. 导电排的支撑点要绝缘良好。

d. 安装电解槽时,槽与梁柱之间用软 PVC 和瓷砖隔离。电解槽安装绝缘见图 1。

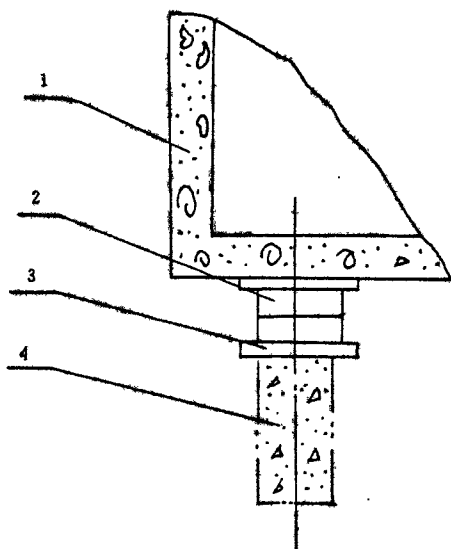


图 1 电解槽安装示意绝缘

1—电解槽;2—瓷砖;3—软 PVC;4—支承梁

e. 电解液循环系统供液管、废电解液管除用绝缘性能良好的塑料管外,还应增设电解液的断流装置。最简单的断流器见图 2。

表 1 酸度对阳极反应电位的影响

阳极反应	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E_{25} = 1.23 - 0.1182\text{pH}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ $E_{25} = 1.229 - 0.0591\text{pH}$
pH=0.69		
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 10/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.148	1.188
pH=0.39		
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 20/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.184	1.206
pH=0.21		
$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 30/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.205	1.217

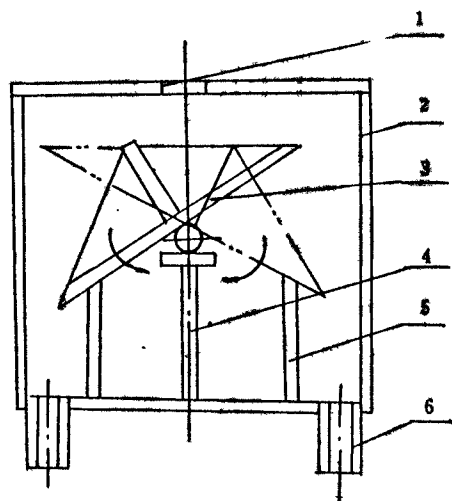


图2 翻斗断流器

1—进口口;2—箱体;3—翻斗;
4—支撑板;5—隔板;6—出液管

(4) 减少短路 为减少阴阳极短路而造成电路效率下降,应注意保持极距一致,避免阳极翘曲;同一电解槽内,各排阳极以及同一排阳极中的每一支阳极通过的电流要均匀,避免因此电流分布不均造成局部阳极电流密度过高,引起长粒子而发生短路; MnO_2 的析

出周期不要过长。

(5) 严格控制电解液的铁含量;电解液中的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 都会使电流效率大大降低。因为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 可在阴阳极上反复氧化还原,白白消耗电能。据实验,电解液含铁达 0.5 g/L 时,电流效率下降30%以上。

3.3.3 采用新工艺 为了大幅度地降低EMD生产能耗,近年来 Me-MnO_2 同时电解新工艺取得了很大进展。

中南工业大学与河南开封炼锌厂 Zn-MnO_2 同时电解新工艺全流程工业试验,已于1993年9月进行了技术鉴定与验收,并建成 1500 t/a Zn 、 1800 t/a MnO_2 的工业试验车间,该工艺较单电解节电45.9%。

此外,中南工业大学还与成都电冶厂进行了 Ni-MnO_2 同时电解试验,较单独电解生产节电60%~70%;与大宝山矿冶炼厂和麻阳铜矿进行了 Cu-MnO_2 同时电解工业试验,较常规电解节电70%;与桃江锰矿进行了 Mn-MnO_2 同时电解试验,较单独电解 Mn 和 MnO_2 节电60%。

AN ANALYSIS OF ENERGY CONSUMPTION FOR PRODUCTION OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDES

Zhu Guoxiang

(Guangdong Provincial Company of Metallurgy and Mine, Guangdong, 510080)

ABSTRACT An analysis is made for energy consumption for production of electrolytic manganese dioxides which consumes considerably energy. A reduction of the energy consumption can be attained as long as selection of suitable operation conditions and methods for the reduction are taken.

KEY WORDS Electrolytic Manganese dioxide Reduce energy consumption Measure