

## 设备及自动化

# 乙烯基树脂混凝土电解槽的性能 及在湿法冶金中的应用

陈自江

(金川集团有限公司,甘肃 金昌 737100)

[摘要] 分析了传统钢筋水泥混凝土加玻璃钢内衬电解槽存在的问题,叙述了乙烯基树脂混凝土电解槽的技术优势、经济优势,国内外的应用现状以及我国企业研发和生产概况。

[关键词] 聚合物混凝土;电解槽;乙烯基树脂;湿法冶金;经济性;防腐

[中图分类号] TF803.2

[文献标识码] B

[文章编号] 1672-6103(2011)05-0029-05

电解槽是有色金属湿法冶炼生产的核心设备,其技术的先进性直接影响产品的质量和生产的效率。在我国,湿法冶炼工艺中普遍采用的是钢筋水泥混凝土加玻璃钢内衬电解槽,这种传统电解槽存在耐腐蚀性差、电流损耗大、维护成本高、使用寿命短等缺点,国外企业早在20多年前就逐渐淘汰,取而代之的是整体浇铸乙烯基树脂混凝土电解槽。

## 1 传统钢筋水泥混凝土加玻璃钢内衬 电解槽存在的问题

目前我国有色金属湿法冶炼企业普遍采用的钢筋水泥混凝土加玻璃钢内衬电解槽,是由钢筋水泥混凝土槽体和玻璃钢内衬层二次粘贴成型,其中槽体起结构支撑作用,内衬层起防腐蚀作用。多年来的实际应用表明,这种传统电解槽存在可靠性差、生产效率低、电能损耗大、环境污染严重、制造尺寸精度差等问题。

### 1.1 可靠性差

传统电解槽的玻璃钢内衬厚度一般为6~8 mm,玻璃钢内衬固化成型后的残余应力大,抗腐蚀介质渗透性差,与混凝土基体的粘接强度低。而电解槽

在生产过程中要承受交变温度、交变应力、电解液的腐蚀渗透以及阴阳极板的撞击,因此,玻璃钢内衬层经常发生鼓泡、开裂及脱粘等腐蚀破坏现象。

### 1.2 生产效率低

玻璃钢内衬层一旦发生腐蚀破坏,必须及时进行停车维修,从清槽、铲除已损坏的内衬层、基体干燥、贴衬内衬层到充槽投入正常生产,至少需要10 d的时间,频繁的停车维修严重影响生产效率。

### 1.3 电能损耗大

传统电解槽的电绝缘主要是由玻璃钢内衬实现的,随着电解液对内衬层的逐渐渗透,内衬层的绝缘性能逐渐下降,导致槽体内电解电流的泄漏,造成电流损耗。另外,钢筋水泥混凝土中的钢筋在电解电流的作用下会产生涡流电流和杂散电流,使电流利用率降低、电能损耗增大。

### 1.4 环境污染严重

玻璃钢内衬层发生腐蚀破坏后,电解液会直接渗透并腐蚀钢筋水泥混凝土槽体,造成电解液的泄漏而污染生产环境,而且被电解液腐蚀渗透的电解槽更换下来以后很难进行无害化处理。

### 1.5 制造尺寸精度差

由于钢筋水泥混凝土槽体采用的是拼装式模板多次浇注成型,槽体尺寸的精度难以保证,而现代化的阴阳极板吊装设备要求安装在电解槽两端的定位针尺寸非常精确。因此,钢筋水泥混凝土槽体无法

[作者简介] 陈自江(1960—),云南大理人,浙江天台人,金川集团公司精炼厂厂长,教授级高级工程师,长期从事镍铜钴及稀有金属的湿法冶炼技术管理工作。

[收稿日期] 2011-04-22 [修订日期] 2011-08-09

满足吊装自动化的要求。

## 2 整体浇注乙烯基树脂混凝土电解槽的性能

### 2.1 性能优势

相对于传统电解槽,整体浇铸乙烯基树脂混凝土电解槽在力学性能、耐腐蚀性能、绝缘性能、尺寸稳定性能等方面都表现出明显的优势。

#### 2.1.1 力学强度高

普通混凝土的抗折强度和抗压强度分别为4~5 MPa、30~40 MPa,而乙烯基树脂混凝土的抗折强度和抗压强度可达20~25 MPa、120~130 MPa,是普通混凝土3~4倍。

与传统电解槽相比,乙烯基树脂混凝土电解槽优良的力学性能不仅更好地保证了生产运行中的安全可靠,而且能够显著地提高电解生产效率。生产效率的提高主要表现在两方面:一是槽体在外形尺寸不变的情况下,能够有更小的壁厚和更大的内部容积,或者是在内部尺寸不变的情况下,同样面积的电解车间可以排布更多的电解槽,提高厂房利用率;二是不存在传统电解槽由于玻璃钢内衬层频繁维修造成的停车损失,提高了电解槽使用效率<sup>[1]</sup>。

#### 2.1.2 耐腐蚀性能优良

乙烯基树脂混凝土电解槽采用耐酸性能优异的乙烯基树脂和高纯度耐酸石英砂骨料整体浇注固化成型,整体耐腐蚀性能优良。而传统电解槽的槽体与内衬层在结构和功能方面相互独立,内衬层失效后槽体很快就会被腐蚀破坏。乙烯基树脂混凝土电解槽将支撑功能与防腐功能完美结合为一体,电解液很难腐蚀渗透乙烯基树脂混凝土槽体。另外,优良的强度及硬度保证了槽体不会被阴阳极板撞击损坏,从根本上解决了传统电解槽因玻璃钢内衬层腐蚀失效造成的一系列问题。

#### 2.1.3 绝缘性能优良

乙烯基树脂混凝土电解槽采用绝缘性能优良的乙烯基树脂混凝土整体浇注成型,整体绝缘性能优良(普通钢筋混凝土体积电阻率最高为 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ,乙烯基树脂混凝土体积电阻率可达 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ),不存在电流从槽体泄漏现象,可省去传统电解槽安装所用的绝缘垫片。并且采用具有优良耐腐蚀性和绝缘性的玻璃纤维聚合物筋(GFRP筋)替代钢筋作为槽体加强筋,解决了钢筋在电解电流作用下产生涡流电流和杂散电流的问题,提高了电流利用效率,

降低了电能损耗。

#### 2.1.4 尺寸稳定性好

电解槽尺寸稳定性包括制作尺寸精度和使用过程中槽体形变两方面。乙烯基树脂混凝土电解槽采用特制钢模具整体浇注一次成型,尺寸精度可控制在 $\pm 3 \text{ mm}$ 偏差范围内,而其优异的力学强度又保证了其在运行过程中几乎没有形变发生。乙烯基树脂混凝土电解槽优良的尺寸稳定性为吊装设备自动化的实现提供了可能。

#### 2.1.5 无环境污染

乙烯基树脂混凝土电解槽采用耐腐蚀性能优良的乙烯基树脂混凝土整体浇注成型,具有整体耐腐蚀和抗渗透的优良特性,电解液很难从槽体腐蚀渗透,因此不存在电解液泄漏造成的生产环境污染,更换下来的槽体经破碎筛分后还可以循环再利用,不会形成固体废弃物。

#### 2.1.6 使用寿命长

钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢电解槽使用期限一般为5 a,随着制作玻璃钢衬层所用的树脂质量的提高以及使用过程中及时频繁的修补,最多可延长至10 a左右。乙烯基树脂混凝土电解槽使用寿命大约是钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢电解槽的2倍,在国外已有使用寿命20a以上的工程应用实例。

## 2.2 经济优势

乙烯基树脂混凝土电解槽单台价格比钢筋水泥混凝土电解槽高,但是在厂房、母线和导电板等配件方面将节省大量费用,两种电解槽初始投资基本相等。而在使用周期内,乙烯基树脂混凝土电解槽能够节省大量维修费用,显著提高生产效率,增加产能,具有明显的经济优势。

以年产40万t电解槽规模为例,设定电流密度为 $300 \text{ A/m}^2$ 的工艺条件下电解生产共需要电解槽1 286台,下面从投资和维修等方面对钢筋水泥混凝土电解槽和乙烯基树脂混凝土电解槽经济性进行比较。

(1)电解槽费用。乙烯基树脂混凝土电解槽单台价格约4.2万元,钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢(外加保温+溢流盒等)电解槽单台价格3.07万元,乙烯基树脂混凝土电解槽比钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢电解槽多投资:

$$(4.2 - 3.07) \text{ 万元/台} \times 1\,286 \text{ 台} \approx 1\,453 \text{ 万元}$$

(2)厂房面积、母线和导电板等配件。钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢电解槽壁厚大约120~125 mm,乙

烯基树脂混凝土电解槽壁厚70~80 mm,电解槽厂房可缩短18 m,可节省投资:

$2\,376\text{ m}^2 \times 2\,832\text{ 元/m}^2 \approx 672\text{ 万元}$

铜母线和导电板也相应地减短,可节省投资:

$9.804\text{ t} \times 7\text{ 万元/t} \approx 68\text{ 万元}$

乙烯基树脂混凝土电解槽槽壁减少50 mm,每块槽间导电板可缩短90 mm,共减少用铜71 t,节省投资:

$71\text{ t} \times 7\text{ 万元/t} = 497\text{ 万元}$

钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢电解槽安装时底部需垫绝缘瓷砖,而乙烯基树脂混凝土电解槽绝缘性能优良,无需加垫绝缘瓷砖,可节省投资:

$1\,286\text{ 台} \times 16\text{ 块/台} \times 20\text{ 元/块} \approx 41\text{ 万元}$

钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢电解槽溢流盒需单独制作粘贴,而乙烯基树脂混凝土电解槽溢流盒与槽体一次浇注成型,不需单独制作粘贴,可节省费用:

$1\,286\text{ 台} \times 100\text{ 元/台} \approx 13\text{ 万元}$

(3)厂房内支撑柱、支撑梁配筋等方面费用。乙烯基树脂混凝土电解槽重量比钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢电解槽轻4 t,厂房内支撑柱、支撑梁配筋等方面费用相应减小。

从以上几项费用可以看出,采用两种电解槽的初始总投资费用基本相同。

(4)使用周期。钢筋水泥混凝土加玻璃钢内衬电解槽在使用5 a后,每年维修费用最少需要大约60万元,使用10 a就需逐步更换;而乙烯基树脂混凝土电解槽使用寿命可达20 a,使用周期内几乎不需要大的维修。以20 a寿命计算,乙烯基树脂混凝土电解槽共可节省初始投资3 948万元,节省维修费用600万元。

(5)停车维修时间。平均每年10%的钢筋水泥混凝土电解槽需要大修一次,每次需要10 d时间,则每年因维修停车造成产能减少大约1 300 t电解铜,15 a总计减少产能19 500 t铜。而且钢筋水泥混凝土电解槽使用年限越长,每年需要大修的槽体数量和次数越多,停车损失也相应越多。

### 3 乙烯基树脂混凝土电解槽的现状

#### 3.1 国外现状

国外先进的电解车间设计概念主要包括两部分,即电解槽概念(ECC)和物流输送系统(MHS),这两部分是关系紧密的关联工程。ECC直接关系到电解

工艺水平的提高,其包含的各项已形成一个整体概念:具有多种特点的特大型电解槽;新型导电排;永久性阴极等<sup>[2]</sup>。其中,电解槽特指的就是乙烯基树脂混凝土电解槽。这种新型电解槽至今已在全世界包括美国、加拿大、墨西哥、比利时、智利、俄罗斯、澳大利亚、日本、韩国等国的70多家电解企业得到了成功应用,是国外冶金行业目前普遍接受并认为是更环保的标准电解槽。

全球生产这种电解槽的专业公司有美国国际防腐蚀技术公司(CTI)和智利安科泰可敏(ANCOR TECMIN)两大公司,各自都有专利。目前ANCOR TECMIN公司生产的电解槽在智利、秘鲁、伊朗、巴西等有大约12 000台在使用中;CTI公司生产的电解槽在澳洲、加拿大、印度、日本、韩国、菲律宾等有大约40 000台在使用中。

#### 3.2 国内现状

##### 3.2.1 生产状况

国内有色冶金企业早已认识到整体浇注乙烯基树脂混凝土电解槽的优势,并将其作为行业重点改革的方向之一。近两年有色冶金行业制定的铜、镍、锌、铅、锰等金属的清洁生产标准中,以五类指标对清洁生产提出要求,其中在生产工艺与装备这项首要指标中明确提出:阳极规格大型化及浇注定量化、阴极材料永久化、阴阳极处理机械及自动化、吊装过程自动化、乙烯基树脂混凝土电解槽普遍化、电解液过滤精细化、添加剂控制自动化等<sup>[3]</sup>。

然而由于国外企业的技术垄断和国际运输成本高,乙烯基树脂混凝土电解槽在我国一直未能推广应用。近年来智利ANCOR TECMIN和美国CTI等企业在我国合资建厂,乙烯基树脂混凝土电解槽的价格大幅下降,国内电解企业用其替换钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢电解槽的意愿越来越强烈。国内企业看到了乙烯基树脂混凝土电解槽的市场前景,也致力于研究开发拥有自主知识产权的整体浇注乙烯基树脂混凝土电解槽,几家乙烯基树脂混凝土电解槽生产企业的产品性能指标见表1。

河北可耐特是一家专业做玻璃钢防腐蚀设备的企业,于2009年与智利ANCOR TECMIN公司在中国河北合资建厂生产乙烯基树脂混凝土电解槽。该企业生产的电解槽完全采用智利ANCOR TECMIN公司的生产技术,产品的性能代表了国际先进水平。

其技术体系的特点为:通过在乙烯基树脂中添

表1 乙烯基树脂混凝土电解槽性能参数

生产企业	抗压强度 /MPa	抗弯强度 /MPa	抗弯模量 /GPa	密度/ kg·m <sup>-3</sup>	体积电阻 率/Ω·cm	介电强度/ kV·mm <sup>-1</sup>	热导率/ W·(m·K) <sup>-1</sup>	比热/ J·(kg·K) <sup>-1</sup>	热膨胀系数 mm·(mm·°C) <sup>-1</sup>
河北可耐特 (智利 ANCORTECMIN 技术)	80~110	22~27	17	2.25×10 <sup>3</sup>	3.4×10 <sup>12</sup>	3.6	1.37	800	(18~20)×10 <sup>-6</sup>
徐州尤尼斯(美国 CTI 技术)	55~80	18~25	15~22	(2.1~2.4)×10 <sup>3</sup>	—	—	1.4~1.8	800	18×10 <sup>-6</sup>
兰州天华院(自主开发)	130	22~28	33.6	2.25×10 <sup>3</sup>	3.56×10 <sup>12</sup>	—	1.8	700	16×10 <sup>-6</sup>
杭州三耐(自主开发)	113	30	17	2.24×10 <sup>3</sup>	1.3×10 <sup>12</sup>	7.9	1.37	—	(18~20)×10 <sup>-6</sup>

加改性剂、控制石英砂含水量及生产环境温度来解决残余应力、开裂变形等问题,并对电解槽结构通过有限元分析建模进行优化设计,强调通过合理的结构设计,例如圆滑边缘设计等,达到电解槽使用过程中力载荷和热载荷分散,避免由于应力集中造成电解槽的开裂和损坏。但是该企业关键技术全部由外方人员掌握控制,中国仅仅为加工基地。

徐州尤尼斯是一家外资企业,是由国际防腐技术公司 CTI 在中国徐州投资建立的乙烯基树脂混凝土电解槽生产企业。CTI 是世界上最早生产乙烯基树脂混凝土电解槽的企业,产品性能也代表了国际先进水平。

其技术体系的特点为:通过严格控制聚合物混凝土配方中的树脂含量、石英砂配比、固化脱模时间来解决固化内应力大及开裂变形等问题。目前,徐州尤尼斯电解槽生产线已经建成。

杭州三耐是一家生产废气处理系统、聚丙烯储罐等环保设备的民营企业,其与大专院校合作研制乙烯基树脂混凝土电解槽。虽然生产的第一代聚合物混凝土电解槽在试用中出现了开裂、变形等问题,但是第三代聚合物混凝土电解槽在原来的技术体系基础上有了较大改进,目前正在推广使用中。

其技术体系的特点是:通过严格控制树脂含量、石英砂配比、固化脱模时间来解决固化内应力大及开裂变形等问题,同时运用有限元分析软件对电解槽结构进行模拟计算。

天华化工机械及自动化研究设计院从 2004 年开始自主研发乙烯基树脂混凝土电解槽,至今已形成成熟的技术体系和一定的生产规模。

其技术体系特点为:对乙烯基树脂材料进行了接枝改性,研制出在强度、韧性、耐腐蚀性能方面有很大提高的改性乙烯基树脂,配制出的聚合物混凝土材料具有强度高、固化收缩非常小(达到零收缩)的特点,从根本上解决电解槽存在的固化内应力大、开裂变形等问题,并且使制作工艺参数范围更大,更加有利于产品质量控制。另外,在电解槽及模具结构设计过程中也运用有限元分析软件进行模拟分析,并且引入了 X 射线方法对电解槽进行检测。

### 3.2.2 应用状况

目前,上述企业除徐州尤尼斯外,其他三家企业生产的乙烯基树脂混凝土电解槽在我国湿法冶金企业的镍、铜、锌、锰等金属电解生产中都有应用,具体的槽体尺寸及工艺条件见表 2。

整体浇注乙烯基树脂混凝土电解槽在金川集团

表2 电解槽类型及应用条件

电解槽类型	尺寸/mm	工艺条件及应用环境
镍电解槽	7 540×1 322×1 580	电解液温度 70 °C, 为硫酸镍和氯化镍的混合弱酸溶液, 含 Ni <sup>2+</sup> 70g/L、Cl <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 180g/L, 在阳极有 O <sub>2</sub> 放出。
铜电解槽	5 840×1 170×1 600	电解液温度 60 °C, 含 Cu <sup>2+</sup> 40~55 g/L、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 180~200 g/L。
锌电解槽	11 020×1 332×2 360	电解液温度 35~45 °C, 含 Zn <sup>2+</sup> 45~65 g/L、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 150~200 g/L。
锰电解槽	4 800×1 020×1 150	电解液温度 35~45 °C, pH 值 7~7.2, 含 Mn <sup>2+</sup> 38~45 g/L、(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 120~140 g/L。

应用,其在使用过程中性能良好,与钢筋水泥混凝土内衬玻璃钢电解槽相比具有明显优势,具体见表 3。

## 4 结束语

综上所述,我国整体浇注乙烯基树脂混凝土电解槽的生产技术已日趋成熟,产品性能指标已经达

表3 两种镍电解槽运行情况比较

项目	钢筋混凝土加玻璃钢内衬电解槽	整体浇筑乙烯基树脂混凝土电解槽
尺寸变形	侧壁中心处最大变形10~15 mm	无明显形变
外壁温度	40~45 ℃	40~45 ℃
阴阳极板吊装	槽体尺寸保证性差,变形大,吊装需人工定位	槽体尺寸保证性好,定位针尺寸精度高,可实现阴阳极板自动吊装
槽间电压	3.6~4.0 V左右	3.5~3.95 V左右,减少了直流电耗
腐蚀泄漏情况	玻璃钢衬层损坏频繁,需要经常修补,停车损失严重,槽头溢流槽滴漏严重	槽体溢流槽无滴漏情况,槽体表面无腐蚀破坏情况

到国外产品标准,具备了和国外企业竞争的能力,国外企业的技术和价格垄断已不复存在,价格正趋于合理,在我国湿法冶金行业中应用的契机已经成熟。整体浇注乙烯基树脂混凝土电解槽将逐步替代钢筋混凝土内衬玻璃钢电解槽,推动我国有色金属湿法冶金装备的技术提升,促进整个行业向更

加清洁环保的绿色生产方向发展。

#### [参考文献]

- [1] 黄其兴. 电解车间用聚合物混凝土作耐酸设备[J]. 有色冶炼, 1999, (6): 42-45.
- [2] 张帆, 徐媛卿. 奥托昆普铜电解生产全过程的控制与自动化[J]. 中国有色冶金, 2004, (5): 47-52.
- [3] HJ559-2010, 清洁生产标准·铜电解[S].

### Property of electrolytic cell made by vinyl ester resin concrete and its application in hydrometallurgy

CHEN Zi-jiang

**Abstract:** The problems existed in traditional electrolytic cell made by reinforced concrete with fiber reinforced plastic lining were analyzed. The technical and economic advantages of electrolytic cell made by vinyl ester resin concrete, its application status both at home and abroad, and the development and production situations in domestic enterprise were introduced in this paper.

**Key words:** polymer concrete; electrolytic cell; vinyl ester resin; hydrometallurgy; economy; anticorrosion

### 金川成功改造冶金用氧优化技术

经过一年多的施工和调试,日前,金川集团冶炼厂冶金用氧技术改造取得成功。该厂以集中优化供氧项目为契机,通过完善软件控制系统,使氧气放散率由15%降低到5%,年增经济效益达500万元以上,大大提高了制氧设备的氧气综合利用率。

按照金川集团公司未来用氧规划和今后氧气综合利用的发展思路,2010年年初,针对闪速炉、合成炉、顶吹炉在冶炼过程中用氧不均衡性,以及一期熔炼转炉吹炼系统用氧间歇性的特点,导致大量氧气在吹炼后期放空的现象,金川冶炼厂通过22 500 m<sup>3</sup>/h制氧机、6 500 m<sup>3</sup>/h制氧机和14 000 m<sup>3</sup>/h制氧机氧气调配的工艺优化的试验可行性研究,正式展开以冶金用氧生产工艺优化、缩短氧气工艺流程管网、提高氧气回收率、降低氧气放散率为目的技术改造,经过一年多的施工和调试工作后,冶金用氧生产工艺优化取得成功。

改造后的供氧系统将顶吹炉氧气输送系统与现有闪速炉用氧系统全部贯通,利用大系统用氧平衡稳定的特点,提高富氧顶吹镍熔炼系统氧气的利用率,减少波动的影响,实现良好的节能效益,将氧气总量经过富氧顶吹镍熔炼系统向镍闪速炉熔炼系统协调输送。根据各个生产系统在不同时期的用氧量,依据生产状态,及时调整三大系统的用氧供应方式,通过合理的氧气分配,将放空的3 000 m<sup>3</sup>/h低压氧气进行回收,具体方法为:一是随时检测闪速炉、合成炉的用氧需求,通过专用数学模型分析,对其送氧总量进行科学自动调度,将其放空阀控制在5%以内;二是通过梯级减压控制技术,将高压氧气通过减压变成中压氧气,将中压氧气再变成低压氧,这样既提高了供氧系统的安全性,同时又提高了整个供氧系统的缓冲能力,保证了用户的用氧需求;三是通过关键点的通讯信号,将氧气调度与监控集中到一套DCS控制系统之内,提高了氧气调配的精度和水平,方便了氧气生产系统的负荷分配,降低了生产人员的劳动强度。