

350 kA 电解槽富 Li、K 电解质体系选择

章烈荣

(青铜峡铝业股份有限公司宁东铝业分公司, 宁夏 银川 750409)

[摘要] 国内某 350 kA 电解系列使用高 Li、K 氧化铝生产, Li、K 在电解质中富集, 形成了 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{LiF} - \text{KF}$ 电解质体系。随着 Li、K 富集, 生产不稳定, 指标恶化。通过实验室和现场测定电解质相关性质, 采用试错法进行工业试验, 统计分析电解质成分对电流效率、初晶温度、电导率和氧化铝溶解性能的影响, 确定适宜的电解质成分, 即分子比 2.50 ± 0.05 、 $\text{CaF}_2 \leq 4.77\%$ 、 $\text{MgF}_2 \leq 0.68\%$ 、 $\text{LiF} \leq 5\%$ 和 $\text{KF} \leq 3\%$ 。将其进行工业应用, 并配合工艺和操作管理, 取得了较好效果, 实现噪声值下降、阳极效应受控和炉膛状况好转, 电流效率提高 2.91%, 直流电耗较应用前降低 326 kWh/t。

[关键词] 铝电解; Li; K; 复杂电解质; 分子比; 电流效率; 电耗

[中图分类号] TF821 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2022)01-0039-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.01.010

0 前言

某 350 kA 电解系列长期使用富含 Li、K 的氧化铝, 导致 Li、K 在电解质中富集, 形成了 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{LiF} - \text{KF}$ 复杂铝电解质体系, 使得原生产工艺与复杂铝电解质体系不匹配, 生产波动, 指标恶化。

电解质成分决定其性质, 进而直接影响生产工艺和操作管理, 对安全生产和经济技术指标有着至关重要的影响。因此, 通过试验优选确定富 Li、K 电解质体系的组成至关重要。

1 试验方案

本文综合采用以下两种方法确定电解质成分:

1) 采用试错法进行工业试验。在试验基础上, 统计分析相关变量的相关性, 并得出线性拟合回归方程, 然后根据拟合方程, 确定电解质成分。

2) 通过实验室和现场测定的电解质性质, 根据电解质成分和性质之间的关系, 结合生产需要, 确定电解质成分。

2 结果与讨论

2.1 电解质成分对电解质性质的影响

2.1.1 电解质成分对电流效率的影响

结合生产实际, 本文重点考虑分子比的影响。某 350 kA 系列 279 台电解槽 1—9 月的电流效率与分子比、噪声值的线性拟合结果见表 1。

表 1 350 kA 电解系列电流效率与分子比、噪声值的线性拟合结果

自变量	系数	系数标准误	<i>T</i>	<i>P</i>	<i>R</i> ²
常量	100.692	1.662	60.570	0.000	
噪声值/mV	-0.125	0.010	-12.370	0.000	37.80%
分子比	-2.484	0.661	-3.760	0.000	

表 1 中 *T* 为 *T* 分布统计值, *P* 为对应概率值, *R*² 为可决系数。由表 1 可知, 电流效率与分子比、噪声值存在以下相关关系。

$$CE = 101.692 - 0.125\text{Noise} - 2.484CR \quad (1)$$

式中, *CE* 为电流效率, %; *Noise* 为噪声值, mV; *CR* 为分子比。

除分子比和噪声外, 电流效率还受电解质其他成分、操作质量和工艺管理水平的影响, 因此式(1)的可决系数不高(37.8%)。虽然上述拟合结果不能全面地反映电解槽电流效率的影响因素, 但是可以作为确定分子比的重要参考。

2.1.2 电解质成分对初晶温度的影响

ASBJØRN SOLHEIM 等^[1] 采用热分析法研究

[收稿日期] 2021-11-04

[作者简介] 章烈荣(1985—), 男, 四川蓬安人, 大学本科, 高级工程师, 长期从事电解铝生产管理工作。

[引用格式] 章烈荣. 350 kA 电解槽富 Li、K 电解质体系选择[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(1): 39-43.

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{LiF} - \text{KF}$ 熔盐体系的初晶温度与成分的关系(式(2))。经曹斌等^[2]验证,该经验公式适用于我国复杂电解质体系初晶温度测算。

$$t = 1011 + 0.5[\text{AlF}_3] - 0.13[\text{AlF}_3]^{2.2} - \frac{3.45[\text{CaF}_2]}{1 + 0.0173[\text{CaF}_2]} + 0.124[\text{AlF}_3][\text{CaF}_2] - 0.00542([\text{AlF}_3][\text{CaF}_2])^{1.5} - \frac{7.93[\text{Al}_2\text{O}_3]}{1 + 0.0936[\text{Al}_2\text{O}_3] - 0.0017[\text{Al}_2\text{O}_3]^2 - 0.0023[\text{Al}_2\text{O}_3][\text{AlF}_3]} - \frac{8.90[\text{LiF}]}{1 + 0.0047[\text{LiF}] + 0.0010[\text{LiF}]^2} - 3.95[\text{MgF}_2] - 3.95[\text{KF}] \quad (2)$$

式中, t 为初晶温度, $^{\circ}\text{C}$; $[\]$ 为相应组分含量, %。

该公式适用于 AlF_3 、 CaF_2 、 LiF 含量不超过 20%、 MgF_2 、 KF 含量不超过 5%、氧化铝处于未饱和状态的电解质。

随机取某 350 kA 电解系列 45 台电解槽的电解质试样,测定其成分和初晶温度,并将实测的初晶温度与式(2)计算值进行比对。比对结果表明,初晶温度的计算值比测量值平均高 1.3 $^{\circ}\text{C}$,标准偏差 4.3 $^{\circ}\text{C}$ 。初晶温度的计算值与测量值之差的样本的 95% 置信区间为 0.0 ~ 2.6 $^{\circ}\text{C}$ 。据此判定式(2)适用于某 350 kA 电解质体系初晶温度的测算,因此可以根据式(2)考察不同电解质成分对初晶温度的影响。

根据式(2),分子比大于 2.5 时,初晶温度受分子比影响相对较小;分子比小于 2.5 时,分子比每降低 0.1,初晶温度降低 3.7 $^{\circ}\text{C}$,影响相对较大。初晶温度随着 LiF 含量的增加逐渐降低,在 0% 至 5% 范围内, LiF 含量每增加 1%,初晶温度平均降低 8.4 $^{\circ}\text{C}$ 。初晶温度随着 KF 含量的增加逐渐降低,在 0% 至 3% 范围内, KF 含量每增加 1%,初晶温度平均降低 3.8 $^{\circ}\text{C}$ 。初晶温度随着 CaF_2 含量的增加逐渐降低,在 0% 至 5% 范围内, CaF_2 含量每增加 1%,初晶温度平均降低 2.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.3 电解质成分对电导率的影响

通过提升或降低一定距离的极距,记录槽电压变化来表征电解质电导率的变化。

将 5 台电解槽极距提高 5 mm,测算其电解质电导率,结果见表 2。每台电解槽阳极 48 块,阳极尺寸为 155 cm × 66 cm。

由表 2 可知,5 台槽电解质电导率平均值为 2.29 S/cm。现场测定的电导率与电解质理论电导率(约 2.32 S/cm)存在一定偏差。本次试验没有明显

表 2 5 台电解槽电解质电导率测定结果

电解槽	温度/ $^{\circ}\text{C}$	分子比	电流/ kA	电压上升/ V	电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
1 [#]	935	2.57	363.2	0.155	2.39
2 [#]	930	2.51	363.5	0.175	2.12
3 [#]	927	2.48	363.1	0.165	2.24
4 [#]	928	2.45	364.2	0.155	2.39
5 [#]	929	2.43	363.8	0.160	2.32

观察到电导率与温度、分子比的相关性,主要原因可能是炭渣、各槽组分差异以及试验槽阳极消耗尺寸偏差等因素的影响。

2.1.4 电解质成分对氧化铝溶解性能的影响

氧化铝溶解性能包括两个方面,即溶解速度和饱和溶解度。如果氧化铝溶解速度不够,则导致氧化铝溶解不完全而进入炉底,表现为氧化铝下料量相对于需求量(出铝量 × 1.91)的过剩量增加。而如果氧化铝饱和溶解度过小,则阳极效应受控性差,效应系数升高。因此工业上从氧化铝过剩量和阳极效应系数两个方面考察氧化铝溶解性能。

2.1.4.1 分子比的影响

按月统计 2018 年 6 月以来单槽氧化铝过剩量和分子比的关系,结果如图 1 所示。进行相关性分析,其相关系数为 0.118, P 值为 0.000,可决系数为 1.4%,表明氧化铝过剩量和分子比没有显著的相关性。

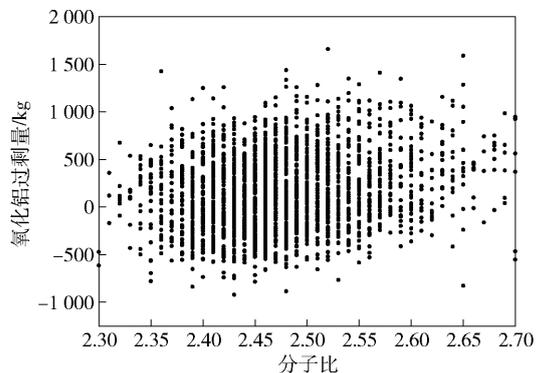


图 1 氧化铝过剩量与分子比的关系

2018 年 6 月以来,单槽阳极效应系数和分子比月数据的统计结果如图 2 所示。进行相关性分析,其相关系数为 0.167, P 值为 0.000,可决系数为 2.8%,表明阳极效应系数和分子比没有显著的相关关系。

2.1.4.2 Li、K 含量的影响

氧化铝过剩量与电解质 LiF 和 KF 含量的关系

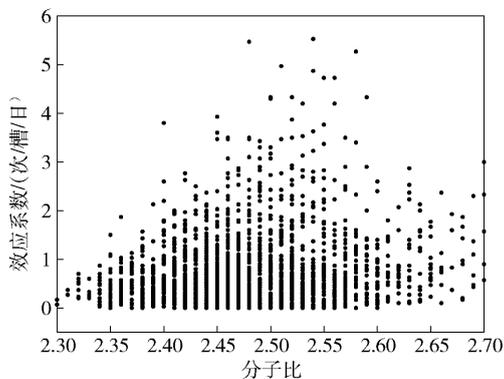


图2 阳极效应系数与分子比的关系

如图3所示;阳极效应系数与LiF、KF含量的关系如图4所示。

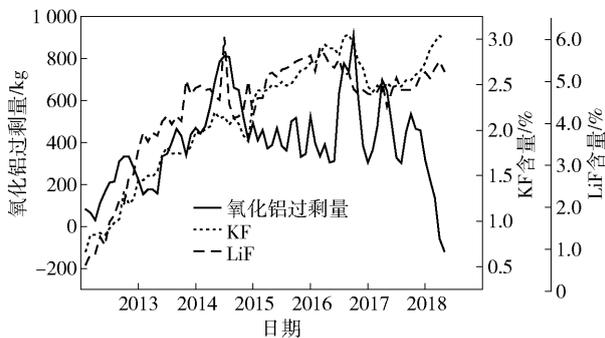


图3 近年来氧化铝过剩量与LiF、KF含量的关系

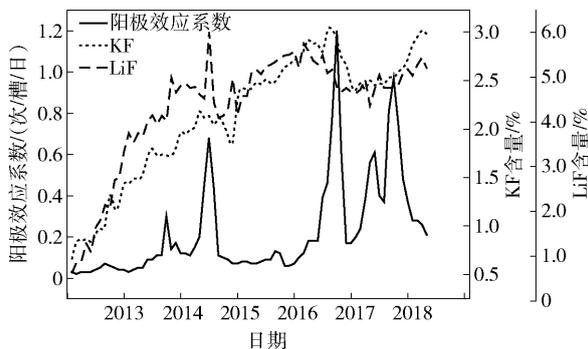


图4 近年来阳极效应系数与LiF、KF含量的关系

由图3和图4可知,350 kA 电解系统的LiF、KF含量与氧化铝过剩量以及阳极效应系数相关性不显著,即LiF、KF含量对氧化铝溶解性能没有显著的影响。

2.1.4.3 电解质温度的影响

电解质温度与氧化铝过剩量变化情况如图5所示。

由图5可知,2013—2015年,氧化铝过剩量逐渐增大,2016年以后氧化铝过剩量趋于稳定,原因可能是随着LiF、KF含量增加,电解质初晶温度下降,电解质温度也随之下降,从而导致氧化铝过剩量

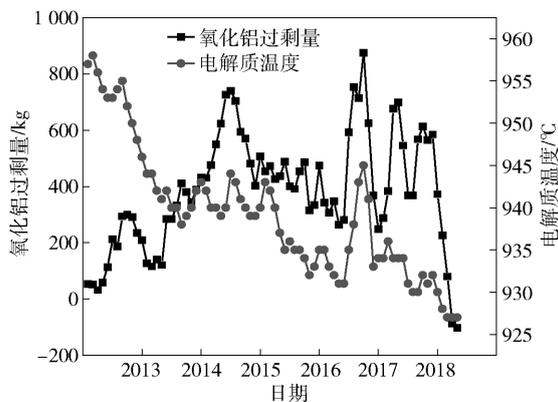


图5 历年来电解质温度和氧化铝过剩量变化情况增加,即电解质温度下降是氧化铝溶解速度下降的原因,这与相关研究吻合^[3]。

综上所述,对于氧化铝溶解度,在现有条件下,电解质成分在一定范围内变化,阳极效应系数基本稳定,即电解质能保证足够的氧化铝溶解度;分子比、LiF和KF含量对溶解速度的影响也不显著。虽然试验没有直接观测到电解质成分对氧化铝溶解性能产生影响,但是试验数据支撑氧化铝溶解性能随着电解质温度降低而变差的结论。由于随着分子比降低和Li、K富集,电解质初晶温度降低,进而电解质温度降低,因此可以认为分子比、LiF和KF含量间接影响氧化铝的溶解速度。

2.2 电解质组分的选择

2.2.1 确定电解质成分的原则和思路

从生产和经营两方面综合考虑,电解系列寻求适应Li、K在铝电解质中富集而带来的性能影响的措施。因此,本文研究电解质体系的重点是基于Li、K富集的现状,寻求分子比的最优控制范围。

2.2.2 Li、K含量的控制范围

根据式(2),在350 kA电解质体系其他成分不变的情况下,每增加1%的LiF,初晶温度下降8.4℃,每增加1%的KF,初晶温度下降3.8℃。根据高炳亮等^[4]的研究,随着LiF含量的增加,铝液与电解质之间的密度差减小,不利于电解质与铝液的分离,对于高分子比的电解质尤为明显,例如分子比为2.7、LiF含量超过5%的电解质与铝液的密度差小于0.1 g/cm³。K含量对阴极的渗透能力比Na强,会降低电解槽寿命。

从生产角度考虑,提高电解质温度对氧化铝溶解速度有利,因此需要相对应地提高电解质初晶温度。由于分子比对初晶温度影响幅度较小,CaF₂和

MgF₂ 含量相对稳定, Al₂O₃ 浓度作为电解槽自动控制的核心因素不做考虑, 所以需要降低 LiF、KF 含量。

从经营角度考虑, 使用低 Li、K 含量的氧化铝导致电解铝单位成本增加超过 200 元, 因此不可能大量使用。

从提高初晶温度和电解质温度, 进而提高氧化铝溶解速度, 增加电解质和铝液之间密度差的角度考虑, 应控制 LiF 含量不超过 5%。从提高初晶温度和降低 K 对阴极的破坏方面考虑, 应降低 KF 含量。

综合考虑某 350 kA 电解系列目前的电解质成分 (LiF 含量 5% ~ 6%, K 含量 2.5% ~ 3.5%), Li、K 对电解质性质的影响, 以及使用低 Li、K 含量氧化铝的成本, 最终确定通过搭配部分低 Li、K 含量氧化铝, 使 LiF 不超过 5%, KF 不超过 3%。

2.2.3 分子比控制范围

根据式(1), 可以在保证操作和管理的情况下选择最低分子比, 以实现相对较高的电流效率。结合 350 kA 电解系列实际情况, 在噪声值 25 mV 以内实现 91.5% 的电流效率是较为务实的选择。据此计算, 分子比不应超过 2.57。

对该体系, 虽然初晶温度受分子比的影响较小, 但是当分子比较低时, 初晶温度对分子比的变化比较敏感。当分子比从 2.4 降到 2.3, 初晶温度由 914.4 °C 下降到 910.1 °C, 下降了 4.3 °C。为促进炉帮的生成和保持, 同时保证较大的氧化铝溶解速度, 应在较高的初晶温度条件下适当降低分子比。因此, 将分子比下限控制在 2.40。

综合以上分析, 最终确定分子比为 2.50 ± 0.05 。根据式(2), 在分子比为 2.50, Al₂O₃ 含量为 2.5%, CaF₂ 含量为 4.77%, MgF₂ 含量为 0.68%, LiF 含量为 5%, KF 含量为 3% 的条件下, 对应的初晶温度 95% 置信区间为 919.4 ~ 921.9 °C。

3 工业试验效果

上述成果于 2019 年开始陆续应用, 确立了分子比 2.50 ± 0.05 、CaF₂ $\leq 4.77\%$ 、MgF₂ $\leq 0.68\%$ 、LiF $\leq 5\%$ 、KF $\leq 3\%$ 电解质体系下的设定电压、铝水平、电解质水平等主要技术条件, 在配套的操作管理和系统管理配合下, 某 350 kA 电解系列的应用效果见表 3。

表 3 优化富 Li、K 电解质体系应用结果

日期	设定电压/V	平均电压/V	铝水平/mm	电解质水平/mm	分子比	槽温/°C	效应系数	噪声/mV	氧化铝量/kg	电流效率/%	阴极压降/mV	直流电耗/kW·h·t ⁻¹
2018 年	3.976	4.043	264	170	2.60	933	1.04	35	5416	88.22	317	13 660
2019 年 1 月	4.003	4.068	288	166	2.42	928	0.54	28	5284	90.62	324	13 379
2019 年 2 月	3.999	4.068	288	164	2.47	927	0.59	27	5199	90.68	327	13 371
2019 年 3 月	4.002	4.077	286	164	2.44	928	0.50	28	5020	90.94	322	13 362
2019 年 4 月	4.012	4.084	290	160	2.46	927	0.43	28	4991	91.68	322	13 280
2019 年 5 月	4.008	4.082	290	163	2.50	929	0.48	29	5016	91.43	320	13 307
2019 年 6 月	4.013	4.097	286	163	2.46	928	0.48	30	4944	92.20	319	13 243
2019 年 7 月	4.010	4.085	281	162	2.51	930	0.43	29	4953	90.57	320	13 443
2019 年 8 月	4.009	4.067	287	163	2.54	930	0.37	26	5047	90.92	318	13 333
2019 年 9 月	4.011	4.063	292	166	2.54	932	0.37	24	5067	91.16	315	13 286
2019 年	4.007	4.077	288	163	2.48	929	0.46	28	5058	91.13	321	13 334

由表 3 可以看出, 随着上述成果应用, 电解质温度始终能控制在 930 ± 5 °C 的范围; 电解槽稳定性增强, 2019 年 1—9 月份平均噪声值为 28 mV, 远低于 2018 年的 35 mV, 且随着应用的推进, 噪声值达到了小于 25 mV 的目标; 氧化铝过剩量下降为 -31 kg, 氧化铝溶解情况变好, 炉膛情况也逐步改善, 阴极压降逐月降低, 阳极效应系数逐月下降, 且显著低于开展应用研究之前的水平。2019 年 1—9 月平均电流效

率达到 91.13%, 较 2018 年提高 2.91%, 平均直流电耗为 13 334 kW·h/t, 较 2018 年降低 326 kW·h/t。

4 结论

通过研究电解质成分对电流效率、初晶温度、电导率、氧化铝溶解性能的影响, 结合生产和经营实际, 确定电解质成分为分子比 2.50 ± 0.05 , CaF₂ $\leq 4.77\%$, MgF₂ $\leq 0.68\%$, LiF $\leq 5\%$, KF $\leq 3\%$ 。

通过工业应用,在配套的操作管理和系统因素管理配合下,实现了噪声值下降、阳极效应受控和炉膛状况好转,实现电流效率 91.13%,较应用前提高 2.91%,直流电耗完成 13 334 kW·h/t,较应用前降低 326 kW·h/t。

[参考文献]

[1] ASBJØRN Solheim, SVERRE Rolseth, Egil Skybakmoen, et al. Liquidus Temperatures for Primary Crystallization of Cryolite in Molten Salt Systems of Interest for Aluminum

Electrolysis[J]. Metallurgical Transactions, B. Process Metallurgy, 1996, 27(5): 739-744.

[2] 曹斌,康自华. 电解质体系变化对初晶温度的影响研究[J]. 有色冶金设计与研究, 2018, 39(3): 1-5.

[3] HOU Wenyuan, LI He-song, LI Mao, et al. Effects of electrolysis process parameters on alumina dissolution and their optimization[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(12): 3390-3403.

[4] 高炳亮,何飞,李刚,等. 电解质组成对铝电解过程的影响[J]. 轻金属, 2020(12): 17-23.

Selection of Li/K-rich Electrolyte System for 350 kA Electrolytic Cell

ZHANG Lie-rong

Abstract: The 350 kA electrolysis series in a Chinese plant adopted high Li-K alumina for production. As the enrichment of Li and K in the electrolyte, an electrolyte system of $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{LiF} - \text{KF}$ was formed, meanwhile, the production became unstable and indicators were deteriorated. Against this background, laboratory and field tests were carried out to measure the properties of the electrolyte, and industrial tests were conducted using the trial-and-error method to analyze the impact of electrolyte compositions on current efficiency, liquidus temperature, conductivity and alumina solubility, and finally proper electrolyte compositions were determined, that is, molecular ratio of 2.50 ± 0.05 , $\text{CaF}_2 \leq 4.77\%$, $\text{MgF}_2 \leq 0.68\%$, $\text{LiF} \leq 5\%$ and $\text{KF} \leq 3\%$. The test results were further put into industrial application, and good effects have been obtained by combining process and operation management, which were reflected by reduced noise level, anode effect within control, improved hearth condition, current efficiency improved by 2.91% and DC power consumption reduced by 326 kWh/t.

Key words: aluminum electrolysis; Li; K; complex electrolyte; molecular ratio; current efficiency; power consumption