

引用格式:游璞. 500 kA 电解槽微量元素钒对电流效率的影响[J]. 有色设备, 2025, 39(2): 103-108.

YOU Pu. Impact of trace element vanadium on current efficiency in a 500 kA electrolytic cell[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(2): 103-108.

500 kA 电解槽微量元素钒对电流效率的影响

游 璞

(中铝贵州分公司 合金化事业部, 贵州 贵阳 551405)

[摘 要] 本文研究了 500 kA 铝电解槽生产过程中微量元素钒的含量变化对电流效率的影响,旨在优化生产工艺,提升电流效率和产品质量。通过理论计算及工厂试验分析发现,钒含量的增加会显著提高电解质的电阻率,进而降低电流效率。基于此,研究结合生产实践提出了以下优化措施:(1)严格控制氧化铝原料的钒含量;(2)改进电解槽和阳极设计以降低杂质影响;(3)优化电解质成分,维持合理的钒含量水平。研究表明,采取上述措施可有效提升电流效率,改善铝电解生产的经济性和稳定性。

[关键词] 500 kA 电解槽; 电解铝; 微量元素钒; 电流效率

[中图分类号] TF821 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2025)02-0103-06

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.02.014

0 前言

通过熔盐电解法制取金属铝是现代铝生产的主要方式之一^[1-2]。在熔盐电解过程中,电流效率至关重要,其直接影响到铝的产量和能源消耗,是铝生产企业衡量经济效益的重要标准之一^[3-4]。然而,电解槽操作中存在着多种影响电流效率的因素,其中微量元素的存在不容忽视^[5-6]。近年来,研究人员对电解槽中微量元素的作用进行了广泛的探讨,其中钒是备受关注的微量元素之一^[7]。随着铝电解槽向大型化发展,铝电解行业对电解生产影响的研究已经不局限于铝的二次反应对电流效率的影响。

当前,全方位、多领域探讨影响导致电流效率降低的因素已成为各个电解企业和科研机构所面临的课题。电解质中某些单一元素对电流效率的影响是其中的研究方向之一。本文结合电解 500 kA 大型预焙槽生产实践,通过对比分析生产过程原铝中微量元素钒的变化与对应的电流效率变化,简要论述微量元素钒对电解生产电流效率的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料与设备

在铝电解生产过程中,以冶金级氧化铝为铝源,并辅以氟化盐作为助熔剂的加入,有利于优化电解环境,降低能耗及提高反应效率,其纯度决定了铝的产量和质量。某电解铝厂主要试验原料:氧化铝,纯度为冶金级;氟化物助熔剂冰晶石, Na_3AlF_6 , 纯度为冶金级。

图 1 为某电解铝厂使用的电解槽(型号:HAL-500),其主要用于霍尔-赫鲁尔特电解法提取铝。铝电解槽的原理是通过电解过程将铝土矿中的铝与氧分离,从而获得铝金属和氧气。电解槽的底部通常作为阴极,在此收集铝金属;而顶部设置有碳阳极,在电解过程中释放氧气并生成二氧化碳。槽体内部填充熔融电解质,通常由铝土矿和冰晶石的混合物组成,电流通过电解质促进铝的还原反应。为了保持电解槽的温度稳定,槽体周围配备了冷却系统,防止设备过热。此外,槽体上方的气体收集装置用来捕捉电解过程中产生的气体(如氧气和二氧化碳)。电解槽需要通过高压电源供电,以维持电解

[收稿日期] 2024-10-17

[作者简介] 游璞(1982—),男,贵州天柱人,工程师,主要从事铝冶炼等工作。

过程的持续进行,同时这些电解槽的设计需最大化能效,降低能耗和运行成本。

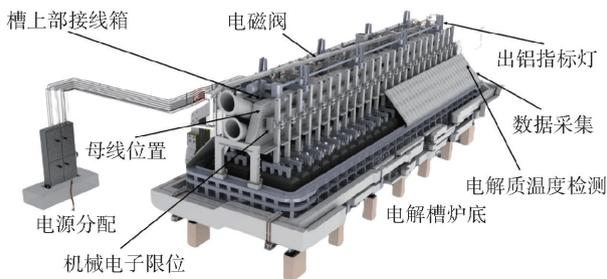


图 1 某电解铝厂电解槽示意

Fig. 1 Schematic diagram of electrolytic cell of an electrolytic aluminum plant

1.2 试验流程

某电解铝生产企业的工艺流程,主要包括铝土矿加工成氧化铝后加入电解槽,添加冰晶石以降低熔点,在高温下形成电解质,然后通电分解氧化铝生成液态铝;随后铝液被收集并精炼去除杂质,根据需求加入合金元素进行铝液调整,最终铸造成铝锭或其他产品,并经过检测储存完成生产。为便于研究和分析,本文从该电解厂多个电解槽中随机采集 8 个电解槽的数据作为样本,分别编号为电解槽 1~8 号,如图 2 所示。

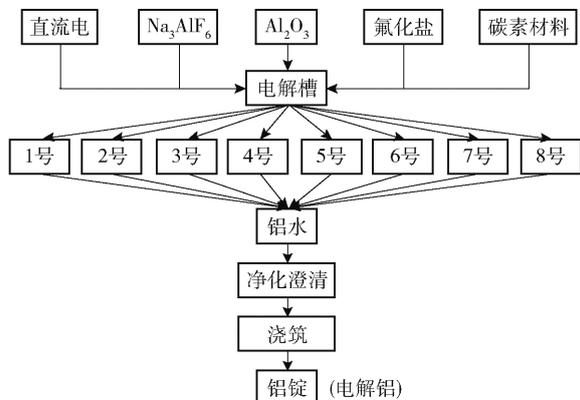


图 2 某电解铝厂生产流程

Fig. 2 Production flow of an aluminum plant

2 热力学计算

为了降低能耗并提高电解效率,通常使用 Na_3AlF_6 作为电解质,以降低铝土矿的熔点,使得电解反应可以在较低的温度下进行。 Na_3AlF_6 与 Al_2O_3 在 $900 \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下形成液态电解质。但 V_2O_5 的加入可能对电解过程的热力学和动力学特性

带来影响。因此,通过热力学相图分析,探索 V_2O_5 对 Na_3AlF_6 熔点及相稳定性的影响,旨在优化电解质成分以提高电流效率。如图 3 所示,该相图通过计算热力学软件 FactSage 得出,揭示了体系在 1atm 压力和不同 V_2O_5 质量分数下的相稳定性及转变行为。

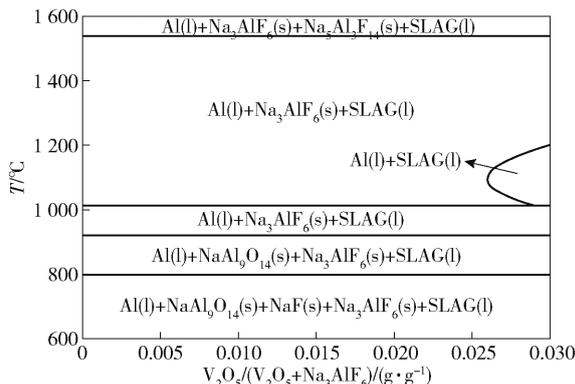


图 3 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{V}_2\text{O}_5$ 体系的高温稳定性

Fig. 3 High-temperature stability of the $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{V}_2\text{O}_5$ system

在低温区 ($600 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ 体系主要以固态形式存在,表现为一个稳定的区域。这一区域的稳定性表明,低温下体系的热能不足以克服固体晶格能。因此,固态相占主导,且未发生相变。此区域的相组成包括: $\text{Al}(l)$ 、 $\text{NaAl}_9\text{O}_{14}(s)$ 、 $\text{NaF}(s)$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6(s)$ 和 $\text{SLAG}(l)$ 。从热力学角度分析,该区域的稳定性由固态复合物 $\text{NaAl}_9\text{O}_{14}(s)$ 和 $\text{Na}_3\text{AlF}_6(s)$ 的晶体结构决定,显示出较强的热力学稳定性。当温度升高至 $800 \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时,体系逐渐进入中温区,表现出固液共存的状态。此时的体系组成发生了一定的变化,具体表现为: $\text{Al}(l)$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6(s)$ 和 $\text{SLAG}(l)$,在这一温度范围内,固态复合物 $\text{NaAl}_9\text{O}_{14}(s)$ 和 $\text{NaF}(s)$ 逐渐熔化,液态熔渣、液态铝的比例增加。这表明,随着温度的升高,体系的能量足以克服部分固态相的晶格能,从而形成更多液相。 Na_3AlF_6 作为助熔剂,其稳定存在有助于降低熔融温度,并维持液态体系的流动性。当温度进一步升高至 $1000 \sim 1550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,体系完全进入固液共存的中高温区。尽管体系的相组成依然为: $\text{Al}(l)$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6(s)$ 和 $\text{SLAG}(l)$ 。但此温区的特点是液相比例占据主导地位。在 $1000 \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内,由于 V_2O_5 的占比大于 0.025,导致此区域形成 $\text{Al}(l)$ 和 $\text{SLAG}(l)$ 的局部相,此区域并没有 $\text{Na}_3\text{AlF}_6(s)$ 。当温度继续

升高至 1 550 ~ 1 600 °C 时,此时的相组成为:Al(1)、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{s})$ 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}(\text{s})$ 和 SLAG(1)。

综上, V_2O_5 能调控 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 电解质体系相变行为:①低温区(600 ~ 800 °C),以固态复合物为主,热力学稳定性高;②中温区(800 ~ 1 000 °C),固液共存, V_2O_5 促进熔融相生成,降低体系熔点;③高温区(>1 000 °C),液相主导且 V_2O_5 含量影响相组成。

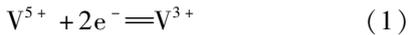
3 微量元素钒电流效率的影响

3.1 电解铝生产过程中 V_2O_5 的溶解度

在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{V}_2\text{O}_5$ 体系中, V_2O_5 的饱和溶解度约为 1.1% (质量分数)。值得注意的是,当电解质中氧化铝溶解量增加至饱和状态时,由于 V_2O_5 与 Al_2O_3 之间的相互作用会形成复合化合物,这种拮抗效应将导致 V_2O_5 的实际溶解度显著降低^[8-9]。冰晶石基电解质对金属氧化物独特的溶解特性源于其晶体结构的特殊性:相对开放的晶格结构形成的较大晶隙和间隙空间,为多元氧化物的固溶提供了理想的容纳环境^[10-11]。因此,控制 V 元素含量应从 V 元素源头控制,比如原料。

3.2 钒元素对电流效率的影响

在铝电解过程中,电解质溶液中的 V_2O_5 对电流效率的影响显著,当 V_2O_5 含量低于 1.0% 时,其会通过氧化还原反应大幅降低电流效率,具体机理如下:钒(V)元素的高价态离子在电解质中发生如下可逆反应,见式(1)~(2)。

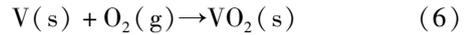
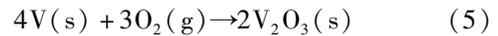
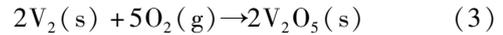


在电解过程中, V^{3+} 离子迁移至阳极表面被氧化为 V^{5+} ,同时可能伴随其他中间价态(如 V^{2+} 、 V^{5+})的反复转化。这些持续的氧化还原反应会导致电流空耗,从而降低整体电流效率。当 V_2O_5 浓度低于 1.0% 时,钒离子($\text{V}^{5+}/\text{V}^{3+}$)在阴阳极间的循环氧化还原反应会显著消耗电流,导致电流效率下降。

3.3 微量元素钒对槽温的影响

微量元素 V 在电解铝生产过程中,具体在电解

槽中的溶解与反应期间,会对槽温产生一定的影响。槽温是电解槽操作中的一个重要参数,通常指的是电解槽内熔体的温度。控制槽温对于提高电流效率、减少能耗以及电解设备的稳定运行至关重要。其中, V_2O_5 生成焓为 -1 140 kJ/mol,VO 生成焓为 -432 kJ/mol, V_2O_3 生成焓为 -1 219 kJ/mol, VO_2 生成焓为 -713.7 kJ/mol,反应式如式(3)~(6)所示,均为放热反应。在电解铝的过程中,钒元素通常以氧化钒(V_2O_5)的形式存在于电解质中。这些氧化物在高温下能够熔化并溶解在电解质中,形成钒的离子态,从而参与到电解反应中。然而,由于在电解质中的 V^{+} 离子含量较低,因此对电解温度影响较小。所以,从槽温的影响程度看,微量元素 V 影响较小。



3.4 微量元素钒对电解质电阻的影响

电解质电阻是指电解槽中电解质对电流传输的阻力,直接影响电解过程的效率和能耗。钒作为一种微量元素,可能以不同的形式存在于电解质中,如钒酸根离子或钒氧化物。已有研究表明,钒的存在可能导致电解质电导率的变化,从而影响电解质的电阻^[12]。具体而言,钒的加入可能会改变电解质中阴离子和阳离子的浓度,进而影响离子传输速率。此外,钒可能与电解质中的其他成分发生复杂的化学反应,形成新的化合物,这可能进一步影响电解质的结构和性质。

钒对电解质电阻率的影响较为显著。根据表 1 的数据显示,在 8 种元素中。钒元素的增加对电解质电阻率的影响最为突出,增加 0.1% 的钒含量导致电解质电阻率增加约 5%;相比之下,钛(Ti)对电解质电阻率的影响次之,增加 4%;其他元素,如锰(Mn)、硅(Si)、铜(Cu)、锌(Zn)、铁(Fe)和铬(Cr),对电解质电阻率的影响较小。这些数据表明,在电解过程中,特别需要关注钒和钛等元素的含量控制,以确保电解质的电导率和生产效率。

表 1 部分元素变化值对电解质电阻率的影响

Table 1 Effect of changes in certain element values on electrolyte resistivity

杂质元素增加(0.1%)	V	Ti	Mn	Si	Cu	Zn	Fe	Cr
电阻率增加(%)	5	4	1	0.7	0.4	0.14	0.1	0.08

4 微量元素钒在 500 kA 电解槽电解生产实践中的影响

4.1 某电解铝企业 2019 年原铝中微量元素的统计分析

根据表 2 中 2019 年每月数据的分析,可以得知:钒(V)和锌(Zn)的含量在电解质中较为显著,且波动较大,表明这 2 种元素的浓度对电解质的稳定性和电解过程可能具有较大影响;钒的平均含量(0.014 9%)显著高于其他元素,且在年中(尤其是

6 月)出现较大波动,可能与操作条件或电解过程的特定需求有关;锌的含量变化也较为显著,在 4 月达到峰值(0.013 0%),其波动可能与电解槽的工作状态或外界环境因素密切相关;与此相比,镁(Mg)和钛(Ti)在整个周期内的变化幅度较小,且始终维持在较低水平,表明这 2 种元素在电解质中起到的作用较为稳定,对电解过程的影响相对较小;铜(Cu)和镍(Ni)则呈现出一定的波动性,尤其是镍,在后期有所增加,可能与生产过程中对镍需求的变化相关。

表 2 2019 年各月微量元素
Table 2 Monthly trace elements in 2019

月份	Cu	Mg	Zn	Ti	V	Ni
1 月	0.001 5	0.001 0	0.012 2	0.001 7	0.016 4	0.004 6
2 月	0.001 8	0.001 3	0.011 9	0.001 6	0.015 3	0.005 3
3 月	0.002 9	0.001 2	0.011 9	0.001 5	0.014 2	0.004 8
4 月	0.001 9	0.001 1	0.013 0	0.001 2	0.014 4	0.005 7
5 月	0.001 5	0.001 2	0.012 2	0.001 0	0.014 3	0.005 4
6 月	0.001 8	0.001 1	0.011 2	0.001 1	0.016 5	0.007 0
7 月	0.001 3	0.001 0	0.010 7	0.001 0	0.015 3	0.007 9
8 月	0.001 0	0.001 0	0.010 1	0.001 0	0.014 5	0.009 4
9 月	0.001 7	0.001 1	0.010 4	0.001 0	0.014 6	0.008 1
10 月	0.001 0	0.001 0	0.010 0	0.001 1	0.014 6	0.007 7
11 月	0.003 3	0.001 0	0.010 0	0.001 1	0.014 5	0.007 6
12 月	0.001 6	0.001 0	0.009 6	0.001 1	0.014 5	0.007 6
平均值	0.001 8	0.001 1	0.011 1	0.001 2	0.014 9	0.006 8

4.2 微量元素钒对实际生产过程的影响

图 4 展示了 2019 年 1 月—12 月期间,某电解铝生产企业 1~8 号电解槽 V 元素含量与电流效率的变化数据。其中图 4(a~h)为 1~8 号 V 元素与电流效率的变化规律,其中柱状数据表示钒元素的含量,折线图表示电流效率。图 4(i)为 2019 年的平均钒元素与平均电流效率的变化规律,在 4 月份达到最佳电流效率,随着平均钒元素 V 含量的增加,平均电流效率逐渐降低,呈现一定的负相关性。

由图 4 数据可知,2、3、4 号电解槽具有较高的相似性,主要体现在钒浓度稳定以及电流效率的波动较小,表明这些区域电解过程较为平稳,钒浓度处于适当范围,电流效率保持在较高水平。在钒浓度稳定的情况下,电流效率表现为平稳的提升或小幅波动,而不会受到过多的不利影响。同时,当 V 元

素含量显著降低的时候,电流效率提升明显。

1、6、8 号电解槽具有较强的相似性,钒浓度较高的情况下,表现出电流效率较低的趋势。随着钒浓度的增加,电流效率呈现明显下降,表明过高的钒浓度对电流效率产生负面影响,可能由于钒过量导致电解槽电阻增加或引发副反应。因此,精确控制钒的浓度,避免其过量,才能确保电解过程中的高效性和稳定性。

2、3、5 及 7 号电解槽在钒浓度较低且稳定的情况下,部分月份电流效率较高,其中 7 号虽然 V 元素含量稳定,但电流效率随着 V 元素的缓慢降低显著提高,最低与最高电流效率差值接近 4%,表明适中的钒浓度有助于电解过程的优化。因此,电解槽的钒浓度和电流效率之间的关系在不同区域表现出一定的相似性,结合生产数据可知,最佳的 V 元素

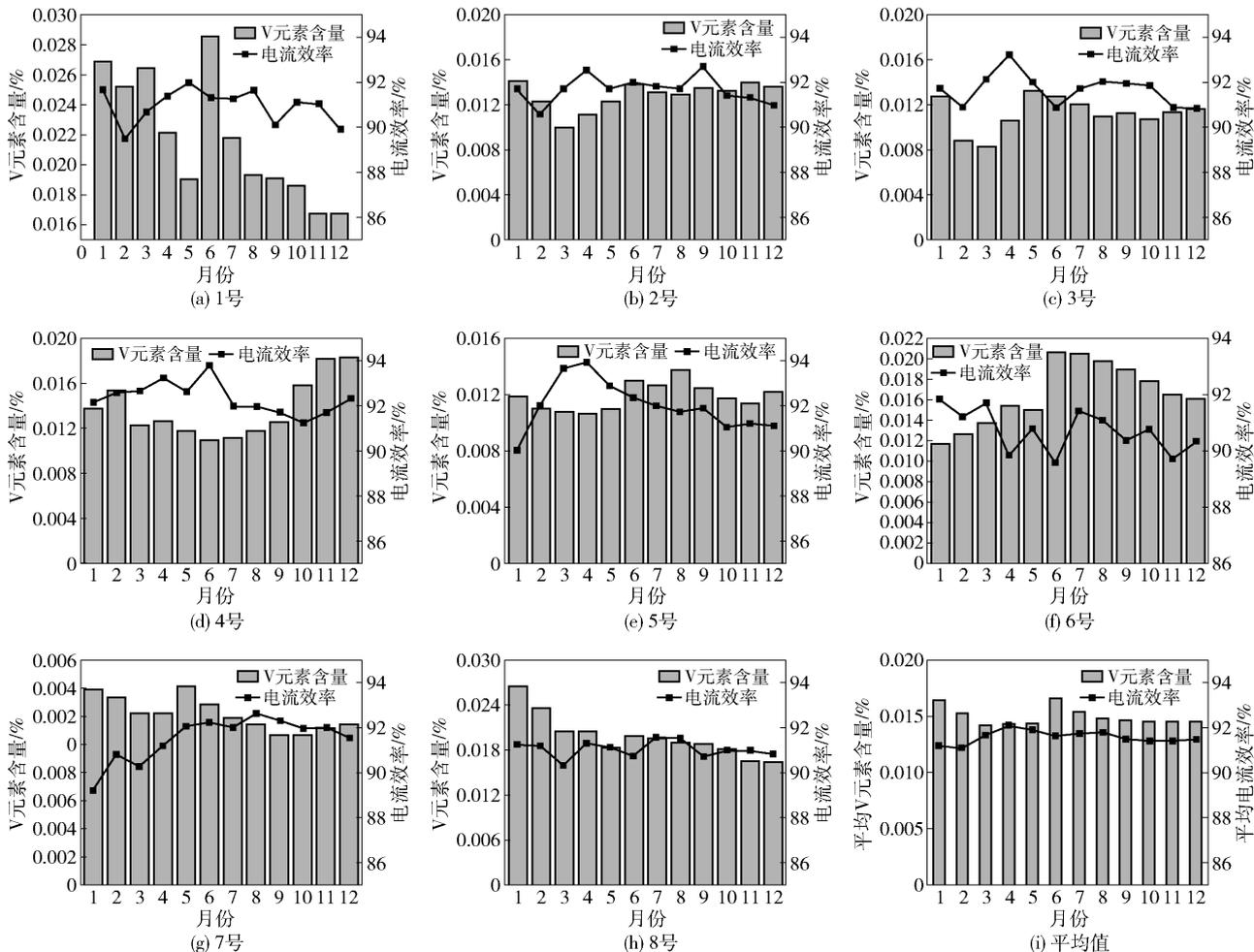


图4 2019年不同月份V元素含量与电流效率

Fig. 4 V element content and current efficiency in different months of 2019

含量为0.010%~0.012%,对应的电流效率为91%~94%,且最优电流效率为94%。因此,精确控制钒浓度在最佳范围内对于提高电流效率至关重要。

4.3 钒元素对阳极的影响

钒可能在阳极表面形成氧化物或氢氧化物的沉积物,会改变阳极表面的电化学特性,进而影响阳极的反应活性及电流效率。具体而言,钒与阳极材料的反应可能导致阳极的腐蚀或结构损坏,进而影响电解过程的稳定性和持续性。钒的存在还可能改变阳极材料的导电性能,导致阳极电阻和电流密度分布的变化,这会影 响电解反应的速率和整体效率。此外,钒含量的增加会显著恶化炭阳极在空气中的反应性(最低降至34.16%),并增加其在空气中的粉化率(增幅为18.8%)^[13]。因此,当阳极中的钒含量增加时,通常会导致阳极的氧化和掉渣量显著

上升,这进一步影响阳极反应面积,并导致阳极电流密度增加,从而降低电流效率。

4.4 钒元素的来源及控制

电解槽中的主要杂质如铁(Fe)、硅(Si)、磷(P)和钒(V)等,其来源主要与原材料密切相关^[14]。

1) 氧化铝原料是电解铝中钒元素的主要来源之一。在氧化铝的生产过程中,外部环境、矿石成分以及提取方法等多种因素均会影响钒元素的含量。为了有效控制钒元素的含量,可以通过优化原料的选择和提取工艺等手段来降低钒的含量。例如,选择钒含量较低的矿石原料或采用精细化的提取工艺。

2) 对阳极的分析中,数据显示1号、6号和8号使用的阳极钒含量约为0.0160%,而2号、3号和7号的阳极钒含量则低于0.0100%。这表明,电解槽中的阳极材料可能含有钒元素,并在电解过程中释

放出来。阳极作为电解槽中的关键部件,其材料及制备工艺直接影响电解过程中钒元素的含量。因此,在阳极的选择和制备过程中,应考虑使用钒含量较低的材料,或优化阳极的制备工艺,以减少钒的释放量。

5 结论

本文深入探讨了 500 kA 电解槽微量元素钒对电流效率的影响,并通过理论分析和实际生产数据,得出以下结论。

1) 微量元素钒对电解铝生产的电流效率影响显著,其浓度增加会提高电解质电阻率,从而降低电流效率,钒含量应控制在 0.010% ~ 0.012% 的范围内。

2) 优化氧化铝原料的选择,尤其是选用低钒含量的原料,是降低钒含量的关键措施。

3) 采用低钒含量的阳极材料并优化制备工艺,可以有效减少钒的释放,从而降低钒含量,进一步提升电解铝生产的整体性能。

[参考文献]

- [1] 赵成. 电解铝生产工艺的优化研究[J]. 现代盐化工, 2022, 49(6): 46-48.
- [2] 张虎. 浅谈电解原铝偏析法生产高纯铝用硼除钛、钒[J]. 世界有色金属, 2017(17): 6-8.
- [3] 万文, 朱博. 电解铝电流强化后的影响及应对措施

[J]. 世界有色金属, 2022(9): 4-6.

- [4] 冯冰. 电解铝生产工艺的优化分析[J]. 世界有色金属, 2021(15): 124-125.
- [5] 贾娟娟, 张能发, 张娟娟, 等. 用电解铝液生产 8150 铝合金扁锭的熔铸工艺[J]. 有色冶金节能, 2017, 33(4): 10-15.
- [6] 李斌, 覃鹏. 铝电解过程对电解铝液的净化作用分析[J]. 世界有色金属, 2018(10): 29-31.
- [7] 于恒渊. 冰晶石熔盐体系电解制备金属钒的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- [8] 何正夫, 王荣莉. 用电解铝液直接生产铝材坯料的晶粒度控制[J]. 有色金属加工, 2012, 41(5): 17-19.
- [9] 徐宁, 杨振海, 邱竹贤, 等. 氧化铝在冰晶石熔体中溶解的动力学模型[J]. 东北大学学报, 1999(3): 93-96.
- [10] 方钊, 程伍丹, 辛鹏飞, 等. $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{LiF} - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2$ 熔体中 Al_2O_3 的溶解度[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(3): 618-627.
- [11] 徐宁, 郭咏梅, 邱竹贤. 冰晶石-氧化铝熔体中的酸碱体系[J]. 东北大学学报, 2000(1): 63-65.
- [12] 温铁军, 谷万铎. 氧化铝微量元素及杂质对铝电解生产的影响[J]. 中国有色金属, 2015(23): 68-69.
- [13] 张念炳, 郑环, 刘卫, 等. 钒元素对炭阳极反应活性的影响[J]. 有色金属工程, 2013, 3(6): 33-35.
- [14] 张芬萍, 汪艳芳, 张亚楠, 等. 铝电解过程中杂质的影响及其控制[J]. 轻金属, 2018(7): 27-32.

Impact of trace element vanadium on current efficiency in a 500 kA electrolytic cell

YOU Pu

(Alloying Division, Chinalco Guizhou Branch, Guiyang 551405, China)

Abstract: This paper investigates the change of vanadium content of trace elements in the production process of 500 kA aluminum electrolyzer and its effect on current efficiency, aiming at optimizing the production process and improving current efficiency and product quality. Through theoretical calculations and plant experiments, it is found that the increase of vanadium content will significantly increase the resistivity of the electrolyte, and then reduce the current efficiency. Based on this, the study proposes the following optimization measures in conjunction with production practice: (1) strictly control the vanadium content of alumina raw materials; (2) improve the design of electrolytic cell and anode to reduce the influence of impurities; and (3) optimize the composition of the electrolyte to maintain a reasonable level of vanadium content. The results of the study show that the adoption of the above measures can effectively enhance the current efficiency and improve the economy and stability of aluminum electrolysis production.

Keywords: 500 kA electrolyzer; electrolytic aluminum; trace element vanadium; current efficiency ▲