

# 低品位氧化铝在大型预焙电解槽中的应用及电解效率提升机制

杨文州

青海百河铝业有限责任公司 青海西宁 810000

DOI:10.32629/ems.v8i3.18739

**[摘要]** 氧化铝作为铝电解生产的主要原料,其品位对电解槽运行效率、能耗及稳定性具有显著影响。随着优质铝土矿资源的日益紧缺,低品位氧化铝的应用成为铝工业可持续发展的重要方向。本文系统综述了低品位氧化铝在大型预焙电解槽中的应用现状、技术挑战及其对电解效率的影响机制。首先,分析了低品位氧化铝的物理化学特性及其对电解过程的影响。其次,探讨了低品位氧化铝在大型预焙电解槽中的应用策略,包括原料预处理、工艺参数优化、槽控系统调整等关键技术。进一步,从热平衡、物料平衡、电流效率及能耗等角度,深入阐述了低品位氧化铝影响电解效率的作用机制,重点讨论了杂质行为、氧化铝溶解特性、结壳形成与稳定性等关键问题。

**[关键词]** 低品位氧化铝;大型预焙电解槽;电解效率;电流效率

## 引言

全球铝工业正面临双重挑战:一方面,能源价格高企与环境规制趋严迫使行业持续寻求节能降耗;另一方面,作为生产原料的优质铝土矿资源日益枯竭,迫使冶炼厂不得不使用更多来自一水硬铝石型或混合型矿源生产的、品质相对较低的氧化铝。这种“低品位氧化铝”通常是指化学纯度、物理性能或相组成未能完全满足传统大型预焙电解槽最优运行要求的原料。

大型预焙电解槽是现代铝电解工业的主流装备,其优势在于单位产能投资低、电流效率高、自动化程度高。然而,这种高效率是建立在极其稳定的物料与能量平衡基础之上的。低品位氧化铝的引入,犹如在精密运行的系统中引入了“扰动源”,其溶解性差、杂质含量高的特性,直接挑战着电解槽的稳定性边界。因此,研究低品位氧化铝在大型槽中的应用,不仅仅是原料替代问题,更是涉及冶金物理化学、热工控制、过程自动化等多学科的系统性工程优化问题。深入剖析其影响机理并开发应对策略,对于保障我国铝工业的资源安全、降低生产成本、实现绿色低碳发展具有重大的现实意义。

## 一、低品位氧化铝的多维度特性及其对电解过程的深度影响

### (一) 物理化学特性的深度解析

低品位氧化铝的特性差异是多维度的,且相互关联:

1. 相组成失衡与溶解动力学迟滞:理想的冶金级氧化铝

以高活性的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和中间相为主,比表面积大,在 $960^\circ\text{C}$ 的冰晶石熔体中溶解迅速。而低品位氧化铝往往因焙烧不充分或矿源固有特性,含有大量结晶完整、结构致密的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。其比表面积小,溶解过程从表面反应控制转变为受离子在固体产物层内扩散控制,溶解速率常数可下降一个数量级。这种“惰性”行为,是引发电解过程诸多问题的物理化学根源。

2. 杂质谱系复杂化与电解质“中毒”:除常见的 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 外,低品位氧化铝可能含有更高的 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 等。每种杂质在高温熔盐电化学环境中的行为截然不同:

- 碱金属:直接增加电解质中 $\text{NaF}$ 比例,降低 $\text{AlF}_3$ 的活度,导致电解质的初晶温度升高,过热度下降。更关键的是, $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 可在阴极与铝液共析,形成 $\text{NaAl}_4$ 等化合物,降低铝的活度,并促进铝在电解质中的溶解损失。

- 磷和钒: $\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5$ 是已知的“电流效率杀手”。它们可在阴极被还原为单质 $\text{P}$ 和 $\text{V}$ ,随后在阳极附近被重新氧化,形成“磷循环”和“钒循环”。这一副反应不产生铝,却持续消耗电子,直接导致电流效率显著下降。

- 镓和铈:虽属稀散金属,具有回收价值,但其氧化物在电解条件下行为复杂,可能影响铝液界面张力,或干扰氧化铝的溶解过程。

3. 粉体工程学性能恶化:细粉含量高、粒度分布宽导致安息角增大、流动性变差。这不仅造成超浓相输送系统下料不畅、脉冲易堵,更使得氧化铝在电解质表面形成的“覆盖料”蓬松、保温性能差,且易于被阳极气体吹散,露出高温

电解质液面, 加剧氟盐挥发和热损失。

### (二) 对电解过程影响的系统性分析

低品位氧化铝的影响是全流程、系统性的:

1. 热工制度失稳的连锁反应: 溶解吸热慢, 首先导致加料点区域电解质局部过冷, 形成的结壳坚硬且厚实。这反过来使得后续氧化铝更难溶解, 形成恶性循环。为维持设定氧化铝浓度, 槽控计算机可能被迫延长加料间隔, 但这又增加了阳极效应(AE)发生的风险。一旦发生AE, 瞬间的高电压( $>20V$ )会急剧破坏热平衡, 并产生强温室效应气体PFCs。

2. 电化学体系的扭曲: 杂质离子的存在改变了电解质的基本性质。例如,  $Li^+$ 、 $K^+$ 的积累会降低电解质的电导率, 为维持相同极距和电流密度, 必须提高工作电压。而 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 等离子则可能影响熔体结构, 改变铝液与电解质的界面张力, 从而影响铝滴的聚集与沉降过程, 间接影响电流效率。

3. 阴极内衬的化学侵蚀: 高含量的 $SiO_2$ 和 $TiO_2$ 在电解条件下, 会与阴极炭块中的碳反应, 生成 $SiC$ 、 $TiC$ 等硬质化合物, 或与钠渗透共同作用, 导致炭块膨胀、开裂, 形成“炭渣”, 严重缩短槽寿命。这种侵蚀作用是缓慢但不可逆的, 构成了使用低品位原料的长期隐性成本。

## 二、面向低品位氧化铝的大型预焙槽工艺调控技术体系

应对低品位氧化铝的挑战, 需构建从原料入厂到过程控制的完整技术体系。

### (一) 原料端前处理与精细化管控

1. “分质分级、精准配送”策略: 在原料仓建立“分类堆存、按质配用”的体系。将低品位氧化铝与高品质氧化铝按一定比例进行在线均化混配, 是实践中最为经济有效的方法。这可以“稀释”杂质浓度, 平抑物性波动。

2. 物理活化改性技术: 研究与应用物理场来破坏 $\alpha-Al_2O_3$ 的晶体结构, 增加其缺陷密度和比表面积, 从而提高反应活性。有研究表明, 适度的机械研磨可使 $\alpha$ 相溶解速率提升50%以上。

3. 经济型化学净化探索: 对于特定高价值杂质, 可考虑在进厂前进行温和酸浸预处理, 在可控成本下实现杂质的部分脱除与有价元素的预富集。

### (二) 电解质体系重构与优化

这是工艺调控的核心。面对低品位氧化铝, 电解质的组分设计应从“追求高电流效率”向“维持稳定性与杂质容忍度”适度倾斜。

1. “高过热度、高锂盐”体系: 适度提高 $AlF_3$ 过剂量, 可以显著降低电解质的初晶温度, 从而提高体系的过热度。更高的过热度能为 $\alpha-Al_2O_3$ 的缓慢溶解提供更强的热力学驱动力和更长的溶解时间窗口。同时, 主动添加 $LiF$ (如达到3%-4%)可以弥补因 $K^+$ 等杂质进入导致的电导率下降, 甚至能提升电导率, 有助于降低槽电压。

2. “双碱”甚至“多碱”电解质的管理: 当 $Na_2O$ 和 $K_2O$ 含量都较高时, 电解质已成为 $Na-K-Li-Al-F$ 多元体系。需要建立新的初晶温度、电导率、 $AlF_3$ 活度等热物性数据库和计算模型, 以指导精准调控。一种策略是, 接受一定量的 $K^+$ 存在, 但通过控制 $Na/K$ 比值, 使其处于对性质影响相对较小的“窗口”内。

3. 功能性添加剂的应用: 研究少量添加 $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 等对改善含杂质电解质物理性质的作用, 以促进炭渣分离和铝滴汇集。

### (三) 智能槽控系统的适应性升级

传统的基于电阻-时间(R-T)曲线的槽控逻辑在面对低品位氧化铝时显得“迟钝”和“笨拙”。

1. 从“浓度控制”到“状态感知与控制”: 引入更多的过程传感信号, 如多点温度监测、阳极电流分布在线监测、基于声发射或磁场测量的铝液波动监测等。融合这些多源信息, 利用数据驱动模型来实时判断槽内氧化铝的实际溶解状态、结壳厚度和热平衡趋势, 实现“预判式”控制。

2. 个性化加料策略: 根据各下料点的历史堵塞情况、相邻阳极效应频率等, 动态调整各点的加料量, 实现“一点一策”, 避免局部过饱和或欠料。

3. 阳极效应的预防与温和处理: 开发更灵敏的AE预警模型, 在AE发生前提前介入, 通过小幅调整极距或点动下料来化解风险。即使发生AE, 也可采用“可控低电压熄灭法”, 减少对热平衡的冲击和PFCs排放。

## 三、电解效率提升机制的深层次剖析

### (一) 溶解-扩散耦合机制与浓度场均匀化

低品位氧化铝的溶解问题, 本质上是非均相反应动力学与熔体对流扩散的耦合问题。其提升机制在于创造有利于溶解和扩散的条件:

- 热力学推动: 通过提高过热度, 直接增大溶解反应的驱动力, 加速溶解界面反应。

- 浓度场均匀化: 均匀稳定的下料和良好的扩散条件,

有助于在电解槽内形成更平坦、更稳定的氧化铝浓度分布场。这避免了局部浓度过高导致的沉淀和局部浓度过低诱发的阳极效应,为在高电流效率区间稳定运行奠定了基础。

#### (二) 杂质“无害化”与“资源化”路径机制

提升效率的关键在于管理杂质,而非完全消除。

“无害化”机制:一是通过形成稳定化合物将其“固定”。例如,添加少量  $Al_2O_3$ - $MgO$  尖晶石前驱体,优先与  $SiO_2$  反应生成稳定的硅酸盐相,阻止其被还原为  $Si$  进入铝液。二是通过工艺调控改变杂质的存在形态。如在特定电解质组成和温度下,使磷、钒以高价态稳定存在于熔盐中,不易在阴阳极间循环。

“资源化”机制:这是未来的重要方向。利用杂质元素在电解质、铝液和气相中的分配系数差异,进行定向富集与提取。例如,  $Ga$  和  $Sc$  倾向于富集于铝液中,可通过定期抽取部分铝液作为“富集母液”,进行外部提取。 $K$ 、 $Li$  等则富集于电解质中,可在清淘的废电解质中回收。

#### (三) 基于能量流精准匹配的热效率提升机制

使用低品位氧化铝带来的额外电耗,需要通过系统性的能量优化来对冲。

“开源”:充分利用电解槽的余热。例如,优化阳极覆盖料的保温性能,减少上部散热损失;或探索将槽壳侧部散热带走的热量用于氧化铝预热或厂区供暖。

“节流”:一是通过降低极化电压来节电。维持清洁的阳极底掌、减少阳极气泡层电阻,使用惰性阳极涂层技术等,都能有效降低这部分电压。二是通过降低欧姆压降。保证电解质清洁、优化母线设计、降低各接触点压损,都是有效措施。三是通过稳定工艺减少无功消耗。预防阳极效应,就避免了数十至数百  $kWh/次$  的  $AE$  电能浪费;平稳的热工制度减少了因频繁调整极距带来的电压波动损耗。

### 四、技术挑战、经济性分析

#### (一) 当前主要技术挑战

1. 技术经济性的平衡难题:预处理虽有效,但增加的成本能否被原料价差和运行效率提升完全覆盖,需精细核算。

2. 复杂杂质体系的交互影响认知不足:目前研究多针对单一杂质,而低品位氧化铝中多种杂质共存时产生的协同或拮抗效应尚不明确,给精准调控带来困难。

3. 长周期运行可靠性验证缺乏:实验室研究和短期工业

试验难以完全揭示低品位氧化铝对阴极寿命的长期累积性侵蚀影响。

#### (二) 经济性分析框架

评估低品位氧化铝应用的经济性,需建立全生命周期成本分析框架:

• 成本侧:包括原料采购价差、预处理成本、增加的能耗成本、因电流效率下降导致的单位铝产量固定成本分摊增加、以及潜在的槽大修周期缩短带来的资本折旧成本增加。

• 效益侧:直接原料成本节约是主要部分。此外,通过技术优化实现杂质资源化回收可产生附加收益。更重要的是,它增强了企业应对原料市场波动的弹性,具有战略价值。

### 五、结论

低品位氧化铝在大型预焙电解槽中的应用是一项充满挑战但势在必行的系统性工程,其核心矛盾在于原料的“惰性”和“复杂性”与电解槽高效稳定运行对“活性”和“纯净度”要求之间的冲突。化解这一矛盾,不能依赖单一技术,必须构建一个从“原料精细化—电解质重构—智能控制—杂质管理—能量优化”的全链条技术体系。研究表明,通过科学的原料配比与预处理、向高过热度高锂盐电解质体系转型、以及基于多源信息融合的智能槽控,能够有效改善低品位氧化铝的溶解性能、维持槽况稳定、并抑制杂质危害,其效率提升机制深植于对溶解扩散过程的强化、对杂质行为的主动干预和全系统能量的精准匹配。

#### [参考文献]

[1] 刘凤琴,李劫,田忠良等. 氧化铝物化性质对铝电解生产过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(3): 888-896.

[2] 梁学民,王兆文. 现代铝电解槽多维物理场仿真与优化[M]. 北京:科学出版社, 2019.

[3] 张延安,赵秋月,刘燕等. 利用铝电解槽处理二次资源的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(4): 1-9.

[4] 杨建红,陈喜平,吕晓军等. 基于大数据和机器学习的铝电解槽智能决策系统开发与应用[J]. 轻金属, 2023(1): 22-28.

[5] 石忠宁,徐君莉,高炳亮等. 锂盐在铝电解质中作用机理及应用研究进展[J]. 过程工程学报, 2018, 18(1): 1-10.