

高锂盐电解质体系下电解槽稳定高效运行的控制思路

刘航

中铝山西新材料有限公司 山西运城 043399

DOI:10.32629/ems.v8i6.20596

[摘要] 高锂盐电解质体系因能显著降低电解质初晶温度、提升电导率、降低能耗,在电解铝、金属锂制备等领域具有广阔应用前景,但锂盐的过度富集易引发电解槽热平衡紊乱、电解质黏度异常、炉底沉淀增多等问题,严重制约电解槽的稳定运行与能效提升。本文基于高锂盐电解质的理化特性,系统分析了锂盐含量、电解质组分、工艺参数及电解槽结构对电解槽运行稳定性和效率的影响机制,结合工业试验与理论研究,提出了涵盖原料控制、组分调控、工艺优化全方位调控策略,实现电解槽在高锂盐电解质体系下的稳定运行,本文研究成果可为高锂盐电解质体系电解槽的工业化应用提供理论支撑与技术参考。

[关键词] 高锂盐电解质; 电解槽; 稳定运行; 电流效率; 控制思路

1 引言

电解铝行业中,因氧化铝原料富含锂元素(北方电解铝尤为明显),导致电解质中锂盐不断富集,形成高锂盐电解质体系。高锂盐电解质体系在降低电解温度、减少电解质挥发、提升电流效率等方面展现出显著优势,然而,当电解质中 LiF 含量 5% (部分场景下甚至达到 7% 以上) 时,会引发一系列负面效应: 电解质初晶温度过度降低导致过热度偏高,炉帮熔化、造成系列安全风险,炉膛变大,导致形成不规则炉膛,影响电解槽稳定性; 电解质发粘,碳渣分离困难; 氧化铝溶解度降低导致炉底沉淀增多,造成电流效率下降、经济技术指标劣化,严重时甚至导致电解槽停槽大修。当前,如何解决高锂盐电解质体系带来生产问题,实现电解槽稳定高效运行,已成为铝电解生产过程中急需解决的难题。

本文结合国内外相关研究成果与工业实践经验,系统剖析高锂盐电解质体系下电解槽运行不稳定的核心诱因,构建多维度调控体系,通过试验验证调控策略的有效性,为高锂盐电解质体系的工业化应用提供技术支撑。

2 高锂盐电解质体系的理化特性及对电解槽运行的影响

2.1 高锂盐电解质的核心理化特性

锂盐(主要为 LiF) 其在冰晶石-氧化铝体系中的添加会显著改变电解质的理化性质,核心特性变化如下: 一是降低初晶温度通常每添加 1% 的 LiF, 电解质初晶温度可降低 3~5℃, 但过量添加会导致初晶温度过度下降,破坏电解槽热平衡,当 LiF 含量超过 5% 后,电导率提升幅度趋于平缓,甚至因电解质黏度增大而出现下降趋势,二是影响氧化铝溶解度,高锂盐会降低电解质对氧化铝的溶解能力,尤其在电解温度降低的情况下,氧化铝溶解度下降更为明显,极易形成炉底沉淀。

2.2 高锂盐对电解槽运行的双重影响

2.2.1 积极影响

适量锂盐的添加对电解槽运行有非常明显的积极作用: 一是降低电解温度,减少电解质挥发损失,例如在 300kA 铝电解槽中,高锂盐电解质可有效降低焙烧启动阶段的电解质温度,保护阴极炭块内衬; 二是提升电流效率,通常温度每降低 10℃, 电流效率可提高 1%~1.5%; 三是降低电耗,电解温度的降低的同时,电解质电导率的提升可减少槽电压降,从而降低平均电压,达到降低直流电耗的效果。

2.2.2 负面影响

当 LiF 含量超过 5% (警戒线), 尤其是达到 7% 以上时,负面影响将成为主导,主要体现在四个方面: 一是热平衡被破坏,初晶温度过度降低导致过热度偏高(超过 25℃),以锂盐含量 7% 为例,初晶温度 890℃,槽温 915℃~920℃ 之间,过热度达到 25℃ 以上,造成炉帮熔化、炉膛变大,水平电流增大,侧部塌壳冒火现象增加,破坏电解槽热平衡,加剧铝液波动; 二是电流效率下降,过热度偏高会导致铝液二次反应加剧,同时电解质黏度增大导致 CO₂ 气体排出困难,电解质流动性变差,进一步增加二次反应概率,形成恶性循环; 三是炉底沉淀增多,高锂盐导致氧化铝溶解度下降,同时电解温度降低进一步加剧炉底沉淀生成,过多的炉底沉淀会影响电解槽的稳定性,核心表现就是电解槽堵料现象增多,效应不受控,电解质水平不易保持,甚至引发电解槽出现掉电压现象,严重可能会导致灌铝事故的发生。

LiF 含量	槽温 (°C)	过热度 (°C)	效率 (%)
5%	930-935	8-12	91.7
7%	915-920	25	91.9

3 高锂盐电解质体系下电解槽稳定高效运行的核心影响因素

3.1 工艺操作参数

3.1.1 电解温度

电解温度是维持电解槽热平衡的关键参数,高锂盐体系下,电解温度需与电解质初晶温度匹配,控制过热度在 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 为宜。若电解温度过高,会加剧电解质挥发与内衬腐蚀,降低电流效率;若温度过低,会导致电解质黏度增大、氧化铝溶解不充分,引发炉底沉淀与槽电压波动。工业实践中,当LiF含量达到5%左右时,电解温度控制在 $930\sim 940^{\circ}\text{C}$ 可实现稳定运行,若LiF含量进一步升高,需适当降低电解温度,但需避免温度过低引发的一系列问题。

3.1.2 铝水平与极距

铝水平的高低直接影响电解槽的热平衡与磁场分布,在高锂盐体系下,适当提高铝水平(在产铝量)可增强热稳定性,抑制炉帮熔化,减少铝液波动,同时可覆盖炉底沉淀,减少沉淀对电化学反应的影响,改善电解槽运行稳定性。

极距是影响槽电压与电流效率的关键工艺技术参数,高锂盐体系下,电解质电导率提升,可适当缩短极距以降低槽电压,达到节能降耗的目的,但极距过低会导致铝液与阳极接触,引发短路,造成阳极长包或掉电压现象;极距过大则会使槽电压升高,从而使电耗升高。结合生产实践,极距控制在 $4.5\text{cm}\sim 5\text{cm}$ 时,可实现电流效率与直流电耗的最优平衡,同时适应高锂盐电解质的特性,根据现场实际测量极距控制在 4.7cm 左右。

3.1.3 下料与出铝管理

高锂盐体系下,氧化铝溶解度下降,若下料不均匀或过量,会导致氧化铝在电解质扩散不开,形成炉底沉淀;若下料偏少,则会出现“缺料”现象,频繁闪烁效应,加剧铝液二次反应,降低电流效率。因此,需要精准管控电解槽下料,根据电解槽运行状态及时调整下料量与间隔,确保电解质中氧化铝浓度维持在 $2\%\sim 3\%$ 的最优范围。同时,出铝效率防止大起大落,避免出铝过多或过少导致铝水平波动,破坏电解槽热平衡与磁场平衡,同时应对异常电解槽,单日出铝量可分为两次进行,减少对电解槽运行状态的干扰。

3.2 原料质量控制

高锂盐电解质中锂元素的主要来源是氧化铝原料,国内部分地区的氧化铝中锂盐含量较高,长期使用会导致电解质中LiF持续富集,超过控制范围。例如,山西某企业因长期使用高锂氧化铝原料,电解质中锂盐含量长期7%左右,槽温控制在 915°C 左右,在2019~2020年间,使用半年进口矿,锂盐含量从7%降低到了5%,槽温从 915°C 上升到了 930°C ,效应系数明显改善,电解质状态及稳定性得到了明显的提升,电解槽运行状况持续优化,各项经济技术指标提升明显。因

此,原料质量控制是避免锂盐过度富集、维持电解槽稳定运行的基础环节。

4 高锂盐电解质体系下电解槽稳定高效运行的控制方式

4.1 原料控制:源头抑制锂盐富集

源头控制是解决高锂盐问题的核心,主要采取三种措施:一是优化氧化铝原料配比,将高锂氧化铝与低锂氧化铝按一定比例混合使用,控制进入电解槽的锂元素总量,避免LiF在电解质中快速富集;二是采用提锂技术,在氧化铝的生产过程中采取提锂技术,降低成品氧化铝中的锂含量,同时实现锂资源的资源化利用,变“工业负担”为“新能源资源”;三是使用锂含量低的矿石与现有矿石搭配使用,也是从源头降低进入电解槽内的锂元素。从而达到抑制锂盐含量过度富集的目的。

4.2 电解质组分调控:优化电解质性质

4.2.1 优化电解质分子比管控

在高锂盐体系下,将电解质分子比调控至 $2.5\sim 2.6$,可有效提升电解质初晶温度,将过热度控制在 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 的理想范围,减少炉帮熔化与水平电流增多问题,同时改善电解质的流动性与氧化铝溶解度。例如,山西某企业将电解质分子比从 $2.7\sim 2.75$ 降低至 $2.5\sim 2.6$ 后,过热度控制在 $9\sim 12^{\circ}\text{C}$,有效提升了电流效率与运行稳定性。

4.3 操作及工艺参数优化:维持热平衡与反应平衡

4.3.1 电解温度精准调控

根据电解质中LiF含量与初晶温度,及时调整电解温度,建立“初晶温度+过热度”双参数控制模式。当LiF含量为 $3\%\sim 5\%$ 时,电解温度控制在 $920\sim 940^{\circ}\text{C}$;当LiF含量升至 $5\%\sim 7\%$ 时,适当降低电解温度至 $915\sim 930^{\circ}\text{C}$,确保过热度维持在 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 。同时,优化电解槽的热收入与热支出,及时调整温度,减少温度波动,维持热平衡,避免因温度变化过大引起的电解槽运行不稳定问题。

4.3.2 铝水平与极距管理

高锂盐体系下,将铝水平控制在 $24\sim 26\text{cm}$,相比常规铝水平提高 5mm ,增强电解槽热稳定性,防止炉帮熔化,覆盖炉底沉淀,减少铝液波动。极距根据电解质电导率及时调整,当LiF含量为7%左右时,极距控制在 $4.5\text{cm}\sim 5\text{cm}$,此时电解槽的稳定性以及指标能明显得到改善,每天对铝水平进行测量,每月对极距进行测量,及时调整,确保电解槽的稳定运行。

4.3.3 优化下料与出铝管理

采用智能打壳下料系统,根据电解槽的电流效率、氧化铝浓度实时调整下料间隔,确保电解质中氧化铝浓度维持在

2%~3%。例如,对于300kA系列电解槽,可采用“少量多次”的下料方式,每1~3分钟下料一次,每次下料量控制在0.9~1.0kg,确保氧化铝均匀扩散溶解。出铝采取产多少出多少的策略,每次出铝量根据电解槽产能与铝水平确定,避免出铝过多或过少导致的铝水平波动,维持电解槽的热平衡与磁场平衡。

4.3.4 提升基础操作

在电解铝生产过程中,打捞碳渣、大面整形与换极作业是维系电解槽“热平衡与物料平衡”的三项基础性操作,直接决定了槽寿命与电流效率。打捞碳渣操作需精准把控时机,尤其是换极打捞和效应后打捞,尽可能打捞干净,改善电解质性质,降低槽电压与电阻,切忌盲目作业导致电解质大量流失。换极作业要避免落料过多,侧重点处理伸腿炉底和下料点沉淀处理,防止沉淀过多造成炉底压降过大。大面整形做好平整度和密实性,压铁清理干净,确保形成稳固的炉帮,建立规整的炉膛,达到提升电流效率的目的

5 工业试验验证

5.1 试验条件

本次工业试验在山西某铝厂300kA预焙电解槽进行,选取10台电解槽作为试验组,其中5台电解槽添加低锂盐电解质块,置换电解质,6个月时间锂盐降低至平均5%,在试验期间,对照组采用常规操作工艺,加强了对大面整形和炉底沉淀处理的管控,对比两组电解槽的运行稳定性、电流效率、电耗等相关指标。

试验原料:试验组采用低锂盐电解质块(LiF3%),每天加入200KG,取出200KG,锂盐含量降低至5%;工艺参数:试验组电解温度930~935℃,铝水平23~25cm,极距4.5~5cm,对照组电解温度915~920℃,铝水平24~26cm,极距4.5~5cm;

5.2 试验结果与分析

5.2.1 运行稳定性

试验期间,试验组电解槽运行稳定,电解质状态改善明显,槽温平均提升10℃,无壳头包现象、炉底沉淀明显减少,电解质流动性良好,碳渣分离清晰;对照组电解槽通过加强操作后,炉底沉淀没有改善趋势,电解槽基本稳定运行。表明本文提出的调控策略可有效解决高锂盐体系下电解槽运行不稳定的问题,维持电解槽的稳定运行。

5.2.2 电流效率与电耗

试验结果显示,试验组电解槽平均电流效率为91.9%,相对对照组(91.9%)持平;试验组吨铝直耗为12730kWh,对照组吨铝直耗为12630kWh,对照组平均电压降低30mv,降低达到了节能降耗的目标。这主要是因为通过锂盐含量控制、

分子比优化及工艺参数调整,有效降低了电解温度,减少了铝液二次反应,提升了电解质电导率,从而提高了电流效率,降低了电耗。

5.3 试验结论

经试验表明,本文提出的高锂盐电解质体系下电解槽调控策略(原料控制、组分调控、工艺操作优化)是可行的,但是要实现电解槽稳定且高效运行,锂盐含量需要控制在5%以下,高锂盐电解质体系,必须通过更加精准的工艺参数调控,以及更加精细的操作质量来弥补。

6 结论

6.1 结论

高锂盐电解质体系在电解冶金领域具有显著的节能优势,但锂盐过度富集会引发电解槽热平衡紊乱、电解质黏度异常、炉底沉淀增多等问题,制约电解槽稳定高效运行。本文通过系统研究,得出以下结论:

(1)高锂盐电解质的理化特性(初晶温度、电导率、黏度等)随LiF含量变化呈现显著差异,LiF含量控制在3%~5%时,可实现电解质理化性能的最优平衡,发挥锂盐的积极作用,避免负面效应。

(2)锂盐含量、电解质分子比、电解温度、铝水平、极距及电解槽结构是影响高锂盐体系下电解槽运行稳定性与效率的核心因素,各因素相互关联、相互影响,需进行协同调控。

(3)采用“原料控制-组分调控-工艺优化”的全方位调控策略,可有效解决高锂盐体系下电解槽运行不稳定的问题,工业试验表明,该策略可使电解槽电流效率提升至92%以上,吨铝电耗降低150~200kWh。

[参考文献]

[1]吴定高.高锂高钾电解质对电解铝生产的影响分析及控制措施[J].山西冶金,2024,47(4):196-198.

[2]倪德江,张正林.500kA铝电解槽纯电解质体系添加高锂盐电解质混合焙烧启动的工业试验探讨[J].维普期刊,2024.

[3]胡清韬,梁玉冬,王成智,等.高锂电解质对铝电解生产的影响及改善措施[J].中国有色金属学报,2018,28(1):198-206.

[4]石良生,幸利,田官官.高锂盐含量的电解质对铝电解生产的影响及应对措施[J].世界有色金属,2015(2):45-47.

作者简介:刘航,1993.10,男,汉族,大专,江西萍乡人,助理工程师,研究专业方向:电解铝。