

# Research on Current Efficiency Improvement in Complex Electrolyte Systems of 500kA Large Prebaked Electrolytic Cells

Xueji Wang

Liancheng Branch, China Aluminum Industry Co., Ltd., Lanzhou, Gansu, 730000, China

## Abstract

With the development of aluminum electrolysis industry towards large-scale, high-efficiency, and low-carbon directions, ultra-large prebaked anode electrolytic cells of 500kA and above have become the mainstream in the industry. However, their enormous physical dimensions and powerful electromagnetic fields also bring extreme complexity of multi-field coupling between thermal, electrical, magnetic, and flow phenomena, especially when using complex electrolyte systems with low molecular ratio, high alumina concentration, and rich impurity elements. Further improvement of current efficiency faces severe challenges under such conditions. This paper aims to systematically investigate the key factors affecting current efficiency in 500kA electrolytic cells under complex electrolyte systems and their internal mechanisms. The study provides important theoretical basis and practical guidance for energy-efficient production of ultra-large aluminum electrolytic cells in complex systems.

## Keywords

500kA prebaked electrolytic cell; current efficiency; complex electrolyte

## 500kA 大型预焙电解槽复杂电解质体系下电流效率提升的研究

王学己

中国铝业股份有限公司连城分公司, 中国·甘肃·兰州 730000

## 摘要

随着铝电解工业向大型化、高效化和低碳化方向发展, 500kA及以上级别的超大型预焙阳极电解槽已成为行业主流。然而, 其巨大的物理尺寸和强大的电磁场也带来了热-电-磁-流多场耦合的极端复杂性, 尤其是在使用低分子比、高氧化铝浓度并富含杂质元素的复杂电解质体系时, 电流效率的进一步提升面临严峻挑战。本文旨在系统研究500kA电解槽在复杂电解质体系下影响电流效率的关键因素及其内在作用机理。本研究为超大型铝电解槽在复杂体系下的高效节能生产提供了重要的理论依据和实践指导。

## 关键词

500kA预焙电解槽; 电流效率; 复杂电解质

## 1 引言

原铝工业是高耗能基础产业, 电力成本占生产总成本40%以上。在“双碳”目标下, 降低铝电解生产单位能耗是行业核心诉求。电流效率每提高1%, 吨铝直流电耗可降低约140 kWh。电解槽容量大型化是降低投资成本、提高能源利用效率和减少温室气体排放的有效途径, 500kA电解槽已成为当今世界电解铝技术发展的标杆。

然而, 槽容量增大带来技术挑战: 物理尺寸巨大, 导致槽内热场、磁场和流场分布不均匀和不稳定; 多场耦合效

应增强, 严重影响铝液镜面稳定性和氧化铝传质过程; 过程控制复杂化, 对控制精确性和前瞻性要求极高。

同时, 现代铝电解工艺采用低分子比、较高氧化铝浓度的电解质体系, 并添加LiF、KF等添加剂, 原料中杂质不断富集, 加剧了电解质体系的复杂性。在此背景下, 500kA电解槽电流效率提升是系统工程问题, 传统经验难以直接应用。本研究剖析关键限制环节, 提出工艺优化与技术管控策略, 并通过工业实验验证。

## 2 电流效率理论基础与损失机制

### 2.1 电流效率的计算方法

实际生产中, 常用盘存法或气体分析法测量电流效率。

【作者简介】王学己(1983-), 男, 中国甘肃民勤人, 本科, 工程师, 从事铝冶炼研究。

盘存法通过测量出铝量、槽内铝液增量及铝损失计算，结果准确但周期长；气体分析法通过在线分析阳极气体中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的比例推算，基于主副反应的电化学计量关系。

## 2.2 电流效率的损失机制

电流效率损失主要源于铝的再氧化反应和电子传导等，具体途径如下：

**铝的溶解与再氧化：**阴极析出的铝金属在电解质中有一定溶解度，溶解的铝被带到阳极区域，被阳极气体  $\text{CO}_2$  氧化，消耗电能，使阳极气体中  $\text{CO}$  含量增高。

**价态不完全放电：**电解质中的杂质离子可能发生不完全放电，生成低价态离子，在阳极又被氧化成高价态，空耗电。

**电子导电：**特定条件下，如阴极析出碳化铝或电解质中悬浮碳粒，可能形成电子传导通路，造成短路。

**钠离子放电：**电解质中  $\text{Na}^+$  浓度过高或  $\text{Al}^{3+}$  浓度过低时，钠离子可能在阴极放电析出金属钠，空耗电并破坏阴极内衬。

**铝液短路与物理损失：**铝液与阳极或侧部结壳短路，以及出铝、捞渣过程中的物理夹带损失。

在 500kA 大型槽的复杂电解质体系下，铝的溶解-再氧化过程是制约电流效率提升的核心环节。

## 3 复杂电解质体系特性及其对电流效率的影响

现代 500kA 电解槽的电解质已远非简单的  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元体系，而是一个包含多种添加剂和杂质的复杂多元体系。

### 3.1 低分子比体系

降低分子比 ( $\text{CR} = \text{NaF} / \text{AlF}_3$  摩尔比) 是现代电解工艺降低电解温度的主要手段。低分子比 (2.2-2.4) 体系具有以下特点：

**优点：**熔点降低 (可降至 940-955 $^\circ\text{C}$ )，过热度减小，从而减少铝的溶解度及其再氧化速率，理论上有利于 CE 提高 [6]。

**挑战：**① 电解质初晶温度降低，对热稳定性控制要求更高，容易因温度波动而产生沉淀。② 电解质粘度增大，氧化铝的溶解和扩散速率减慢，易在炉底产生沉淀，破坏操作稳定性。③  $\text{AlF}_3$  挥发加剧，需要持续补充以维持分子比稳定。

### 3.2 高氧化铝浓度

采用点式下料技术后，氧化铝浓度被控制在较高的水平 (2.5-4.0%)，以避免发生阳极效应并提高下料精度。

**优点：**阳极效应系数极低，电压波动小。

**挑战：**高浓度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会降低电解质的电导率，略微增加粘度和密度。最关键的是，它使电解质处于“近饱和”状态，下料量的微小波动或温度的小幅下降都极易引发局部过饱和，形成悬浮的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  细颗粒或炉底沉淀，恶化传质条件，

并可能通过改变局部电流分布而干扰磁场稳定性。

### 3.3 添加剂 ( $\text{LiF}$ , $\text{KF}$ , $\text{MgF}_2$ ) 的应用

为改善低分子比电解质的物理化学性质，常添加  $\text{LiF}$ 、 $\text{KF}$  等。

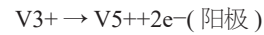
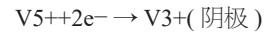
**$\text{LiF}$ ：**能显著提高电解质电导率，降低密度和粘度，有利于氧化铝溶解和分离，降低槽电压。但  $\text{Li}^+$  的离子半径小，迁移速度快，可能在一定程度上增加铝的损失 [7]。

**$\text{KF}$ ：**能有效降低初晶温度，但  $\text{K}^+$  可能在阴极与  $\text{Na}^+$  共同放电，或在阴极析出后渗透到内衬中，对其造成破坏。

这些添加剂的引入，增加了电解质组成的维度和控制的复杂性。

### 3.4 杂质元素的富集

原料中的磷 (P)、钒 (V)、硫 (S) 等杂质在电解过程中不断循环富集，对 CE 产生严重危害。它们主要通过价态循环机制空耗电：



净反应不产生物质变化，却白白消耗了 2 个电子。磷的行为类似。杂质含量即使很低 (如  $\text{V}_2\text{O}_5 > 0.01\%$ )，对 CE 的负面影响也不容忽视。

综上所述，复杂电解质体系是一把“双刃剑”。其初衷是为了降低能耗，但它也带来了热稳定性差、传质性能变化、杂质影响加剧等一系列新问题，这些问题在 500kA 槽强大的 MHD 作用下被放大，严重制约了 CE 潜力的充分发挥。

## 4 500kA 电解槽提升电流效率的关键问题分析

### 4.1 多场耦合下的稳定性问题

500kA 电解槽的稳定性是其高效运行的前提。不稳定性主要表现为铝液界面波动和氧化铝浓度剧烈振荡。

**磁流体不稳定性：**强大的电流与自生磁场相互作用，产生巨大的电磁力，驱动铝液循环和界面变形。不合理的母线配置或电流分布不均会诱发强烈的界面波动，使极距发生周期性变化，导致阴、阳极短路，增大铝的再氧化损失。

**热-流耦合不稳定性：**槽内熔体的流动由电磁力和自然对流共同控制。流动的不稳定会导致热场分布不均，局部过热或过冷，产生沉淀，阻塞氧化铝溶解和离子迁移通道，增大铝的溶解度，导致电流效率下降。

### 4.2 氧化铝的溶解与传质动力学

在低分子比、高氧化铝浓度的粘稠电解质中，氧化铝的溶解速率变慢。500kA 槽巨大的炉膛面积使得下料点之间的“死区”更大，氧化铝难以快速分散均匀。下料控制不佳时，未溶解的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒会形成沉淀，覆盖阴极表面，增加阴极电压降，改变电流分布，影响熔体流动模式，诱发新的不稳定性，减少铝液储存空间，增加短路风险，间接导致电流效率下降。

### 4.3 阴极析出反应与界面现象

铝的阴极析出是复杂的电结晶过程。电解质的组成和温度直接影响析出铝的形态和界面张力。界面张力过低可能导致析出的铝珠细小分散，不易汇聚成连续铝液层，从而增大溶解表面积。杂质元素不仅空耗电流，还可能吸附在阴极表面，阻碍  $Al^{3+}$  的放电过程，或改变铝的析出形态。

## 5 电流效率综合提升策略

针对以上分析，本文提出一套“四位一体”的综合优化策略，旨在使复杂电解质体系与 500kA 电解槽的大型化特点相匹配。

### 5.1 电解质组成优化与精准调控

目标是建立一个“低温度、高稳定性、良好传质性能”的电解质体系。

第一，分子比 (CR) 的优化控制：将分子比稳定控制在 2.2-2.3 的狭窄区间内。通过建立  $AlF_3$  日添加量与出铝量、实际分子比检测值的动态数学模型，实现精准添加，避免大幅波动。

第二，添加剂比例的优化：建议采用 LiF 作为主要添加剂，控制浓度在 1.5-2.5%。其优异的电导率提升效果优于其对铝损失的潜在影响。谨慎添加 KF，如使用，浓度不宜超过 3%。

第三，氧化铝浓度控制策略优化：将目标浓度从高位 (~3.5%) 适当降低至 2.8-3.2%，以留出更大的安全缓冲区间，减少沉淀生成倾向。同时，采用更灵敏的电阻跟踪模型和模糊控制逻辑，实现更平滑、更精准的下料控制。

第四，杂质控制：严格把控阳极和氧化铝原料质量，建立原料杂质含量与电解质净化周期的关联模型，定期抽取电解质进行化验，当其杂质含量 (如  $V_2O_5$ ) 超过临界值 (如 0.015%) 时，进行部分电解质更换。

### 5.2 工艺参数的智能匹配与优化

核心是建立与优化后电解质体系相匹配的热平衡和极距制度。

热平衡制度：低分子比体系的热稳定性窗口窄。目标温度应设定在初晶温度以上 15-20°C 的过热度。通过调整槽电压 (主要是阳极升降) 和出铝制度，将温度稳定控制在  $955 \pm 5^\circ C$ 。关键是保持热收入 (欧姆热 + 反应热) 与热支出 (散热) 的动态平衡。

极距优化：极距是影响能耗和 CE 最敏感的参数。极距过小，短路和再氧化风险剧增；极距过大，能耗增加，热收入过多。通过实验寻优，确定 500kA 槽在优化电解质下的最佳极距为 4.0-4.3 cm。利用先进控制系统，通过噪声 (反电动势波动) 监测来实时感知极距和稳定性状态，并微调电压设定值。

铝水平与电解质水平管理：“两水平”是热平衡的重要调节手段。适当提高铝水平 (如至 26-28 cm) 有助于：

① 稳定热场，保护侧部结壳；② 平整炉底，削弱垂直磁场的影

### 5.3 磁场与流场的优化

对于已建成的 500kA 电解槽，母线系统虽已固定，但仍可通过操作优化来改善电流分布，从而间接优化磁场和流场。

阳极电流分布监测与调整：定期 (如每周) 测量并调整各阳极导杆的电流分布，使其均匀一致。电流偏流的阳极会导致局部过热、加速消耗，并扰乱熔体流动。

阴极电流分布优化：通过监测阴极钢窗温度或使用阴极电流传感器，评估阴极电流分布的均匀性。炉底沉淀是导致阴极电流分布恶化的主因，因此优化下料和溶解过程本身就是对阴极电流分布的优化。

出铝与换极操作优化：这些大型操作会剧烈打破槽内的物理平衡。采用“勤出少出”的出铝原则，减少单次出铝对铝液高度的扰动。换极时采用标准化、快速化的操作流程，并及时补充保温料，最大限度减少热损失和干扰。

### 5.4 操作精细化与智能化管控

数据驱动的智能控制：集成槽电阻、噪声、阳极导杆电流、温度等多源数据，利用机器学习算法 (如神经网络、随机森林) 建立电流效率的软测量模型和预测模型。实现基于预测的超前控制，而非被动的反馈控制。

标准化作业程序 (SOP)：将所有的日常操作，如换极、出铝、抬母线、测温和取样等，全部标准化、规范化，减少人为因素带来的不确定性。

强化监测与诊断：建立完善的槽况诊断体系。通过定期测量分子比、初晶温度、铝水平和电解质水平，并结合计算机控系统提供的趋势图，对槽况进行综合研判，及时发现并处理异常槽，防止其恶化。

## 6 工业实验与效果分析

主要技术经济指标对比：直流电耗相应降低了 128 kWh/t-Al，年均可为该系列节约电费数千万元。

槽稳定性显著改善：噪声平均降低了约 25%，表明铝液界面更加平稳，极距更加稳定；阳极效应系数大幅降低至接近零效应生产水平，减少了效应带来的电压冲击和能量浪费；系列平均炉底压降稳定且略有下降，表明炉底沉淀减少，阴极工作状态良好。

电解质体系趋于合理：优化后的电解质初晶温度降至  $935^\circ C$  左右，过热度保持在  $20^\circ C$  的理想范围，电导率保持稳定，为低电压操作提供了条件。

本次实验的成功关键在于系统性优化和精准控制，是所有措施协同作用的结果。

## 7 结论与展望

工业实验证实，应用该综合优化策略，可使 500kA 电

解系列的平均电流效率稳定提升至94%以上，直流电耗降低超过125 kWh/t-Al，实现了显著的经济效益。

未来，随着人工智能、大数据和传感器技术的发展，500kA级电解槽的电流效率提升研究将向更深层次发展：构建电解槽高精度数字孪生体，实现对槽内不可测状态的实时可视化与预测。

开发自学习、自适应的智能控制系统，实现从“标准化控制”到“个性化最优控制”的飞跃。

探索更低温度、更低溶解度、更高效率的完全新型电解质体系。

开发可湿润性阴极材料，从根本上改变铝液-电解质的界面形态，减小铝的溶解表面积，降低再氧化损失。

通过持续的技术创新和精细化管理，500kA乃至更大规模电解槽的电流效率有望向96%甚至更高水平迈进，推动铝电解工业迈向更高效、更低碳的未来。

### 参考文献

- [1] Grjotheim, K., & Kvande, H. (1993). Introduction to Aluminium Electrolysis. Aluminium-Verlag.
- [2] 刘业翔, 李劫. (2008). 现代铝电解. 冶金工业出版社.
- [3] Severo, D. S., et al. (2005). Modeling magnetohydrodynamics of aluminum electrolysis cells with ANSYS and CFX. TMS Light Metals, 475-480.
- [4] 邱竹贤. (2000). 预焙槽炼铝. 冶金工业出版社.
- [5] Haarberg, G. M., et al. (1998). Dissolved metal in cryolitic melts. TMS Light Metals, 481-486.