

预焙阳极抗氧化涂层的制备研究

焦志云
(云南文山铝业有限公司 云南 文山 663000)

摘要: 在阳极碳块外表面制备一层抗氧化涂层, 阻碍空气与阳极接触, 减少阳极与空气发生氧化反应造成的碳渣脱落, 降低阳极碳耗, 有助于降低电解铝生产成本。而采用铝热喷涂技术在阳极碳块表面喷涂铝涂层, 抗氧化涂层与阳极结合更为紧密, 且不污染电解质和铝液, 综合风险更低。本文通过分析国内外相关技术方案, 从基础实验研究、小规模工业实验等方面对预焙阳极采用铝热喷涂技术制备铝涂层进行了系统研究, 取得了十分有益的效果, 项目具备大范围工业推广应用的价值。

关键词: 抗氧化涂层; 铝热喷涂技术; 预焙阳极

0 引言

阳极碳耗指标是铝电解生产中重要的经济指标之一, 与阳极质量、结构、阳极电流密度、生产管理等有关。从生产实际出发, 可以从以下途径降低阳极碳耗, 包括提高电流效率、优化阳极结构、提高预焙阳极质量、加装阳极保护炭环、加强操作质量减少阳极氧化等。电解铝在生产运行中, 预焙阳极质量不稳定容易产生氧化掉渣现象, 增加铝电解生产的能耗, 因此如何降低预焙阳极的掉渣率, 提高预焙阳极质量只是一个方面, 做好预焙阳极的防氧化是降低阳极碳耗的途径之一。

提高阳极防氧化性主要有两种思路: 第一种是向阳极糊料中加入抗氧化添加剂, 减缓氧化; 另一种是阳极碳块外面制备一层抗氧化涂层, 阻碍空气与阳极接触。

本文重点研究预焙阳极的抗氧化涂层制备。

1 国内外研究进展与分析

1.1 国外相关研究与应用

国外在预焙阳极抗氧化涂层研究方面, EGA、Alcoa 等单位已经取得了较大进展, 并开始了相关推广应用工作。国外抗氧化涂层技术方案主要是在预焙阳极的表面制备一层铝层, 有直接涂覆铝液和喷涂铝 2 种办法, 详见表 1。

1.2 国内相关研究与应用

我国开展预焙阳极防氧化技术研究相对较晚, 近年来该课题研究才陆续引起行业相关人士和科研院所的重视。我国目前抗氧化涂层的主要制备方法为在阳极表面浇淋电解质, 以及在阳极表面涂覆氧化铝基抗氧化材料。以下是我国采用各种方法制备的抗氧化涂层, 其主要成分见表 2, 技术分析见表 3。

1.3 对比分析

综合国内外研究应用情况, 从长期来看使用铝热喷涂技术, 在预焙阳极表面喷涂铝涂层的方案更为优越。该方案抗氧化涂层与阳极的结合更为紧密, 可达冶金级结合, 并且可有效避免对电解质体系的影响, 不污染铝液, 综合风险更低。

表 1 国外阳极防氧化涂层技术方案分析

国外阳极防氧化涂层技术方案分析			
序号	处理方法	铝液	铝喷涂
1	涂层主要成分	铝	铝
2	涂层制备方式	涂覆	喷涂
3	涂层致密程度	差	优
4	涂层均匀性	差	优
5	附着力	1 级	0 级 铝与碳达到冶金结合
6	干燥时间	0	0
7	是否需专用设备	N	Y
8	设备安装位置	无	炭块输送线 / 喷涂站
9	环境保护	无	降噪设施与净化装置
10	短期对电解质体系影响	无	无
11	长期对电解质体系影响	无	无
12	是否污染铝液	无	无
13	是否可用保护钢爪	Y	Y
14	残极清理困难程度	易	易
15	对残阳极质量影响	无	无
16	对阳极寿命影响	无	延长 1 天
17	对钢爪寿命影响	无	提高
18	防氧化效果	中	优
19	成本 (元 / 块阳极)	≤ 30	≤ 20
20	研究 / 使用单位	EGA	EGA、Alcoa、Pacific Aluminium

表 2 国内阳极防氧化涂层主要成分

国内阳极防氧化涂层主要成分		
序号	处理方法	涂层主要成分
1	浇淋电解质	电解质
2	氧化铝涂层	氧化铝、树脂粘合剂
3	氧化铝复合涂层	氧化铝粉 30 ~ 40%, 氟化钠 10 ~ 20%, 氟化铝 10 ~ 20%, 复合抗氧化剂 1.0 ~ 5.0%, 粘结剂 10 ~ 25%, 悬浮剂 2 ~ 5%和余量为溶剂; 复合抗氧化剂为金属铝粉和硼化物; 粘结剂为水玻璃; 悬浮剂为钠基膨润土或凹凸棒土
4	BY-4 型防氧化涂层	氧化铝含量 35% ~ 40%, 其余未知

表 3 国内阳极防氧化涂层技术方案分析

国内阳极防氧化涂层技术方案分析					
序号	处理方法	浇淋 电解质	氧化铝 涂层	氧化铝 复合涂层	BY-4 型 防氧化涂层
1	涂层制备方式	浇淋/ 涂覆	涂敷或 喷涂	涂敷或喷 涂	涂敷或喷涂
2	涂层致密程度	中	中	中	中
3	涂层均匀性	差	中	中	中
4	附着力	2 级	2 级		
5	干燥时间		表干 <1h 实干 <10h		
6	是否需专用设备	N	Y/N	Y/N	Y/N
7	设备安装位置	无	炭块输送线 / 单独喷涂站		
8	环境保护	无	需降噪设施与净化装置		
9	短期对电解质体系影响	无	无	无	无
10	长期对电解质体系影响	无	无	未知	未知
11	是否污染铝液	无	无	长期未知	长期未知
12	是否可用保护钢爪	Y	Y	Y	Y
13	残极清理困难程度	易	易	未知	未知
14	对残阳极质量影响	无	无	未知	未知
15	对阳极寿命影响	无	无	延长 1 天	延长 2 天
16	对钢爪寿命影响	无	无	提高	提高
17	防氧化效果	差	差	中	中
18	成本（元 / 块阳极）	≤ 20	≤ 10	未知	未知
19	研究 / 使用单位	未知	未知	未知	贵州遵义、 东方希望

2 基础实验研究

在确定采用铝热喷涂技术制备铝涂层后制定实验方案，为对比验证实验效果，结合国内外方案中采用较多的氧化铝基抗氧化涂层材料，同时做了氧化铝喷涂和铝热喷涂两种方案（见表 4）。

2.1 工件制备

在确定实验方案后，选取预焙阳极作为实验工件材料，将预焙阳极加工后，送第三方设备厂家进行工件制备，具体工件制备情况见表 5。

表 4 预焙阳极抗氧化涂层实验方案

预焙阳极抗氧化涂层实验方案（工件材料同预焙阳极）				
喷涂材料	预处理	喷涂原理	工件尺寸（mm）	试验方法
氧化铝	喷砂处理	等离子喷涂	43×43×43	1000℃保温 1h
纯铝	喷砂处理	铝热喷涂	43×43×43	1000℃保温 1h

表 5 工件制备技术参数表

工件制备技术参数							
喷涂材料	喷涂厚度 mm	喷涂面积 m²	上粉率 %	气孔率 %	材料消耗 g/m²	喷涂效率 m²/h	材料用量 kg
氧化铝	0.15	1.71	60	10 ~ 20	1000	2	1.71
铝丝	0.15		≥ 70	20 ~ 30	390	7 ~ 8	0.67

2.1.1 氧化铝涂层工件制备情况

采用等离子喷涂设备，将氧化铝加热到熔融或半熔融状态，并以高速喷向预处理后的工件表面形成涂层（见图 1），喷涂工件为 4.3cm×4.3cm×4.3cm 预焙阳极块，喷涂厚度 0.15mm，气孔率为 10% ~ 20%，上粉率为 60%，喷



图 1 氧化铝涂层工件

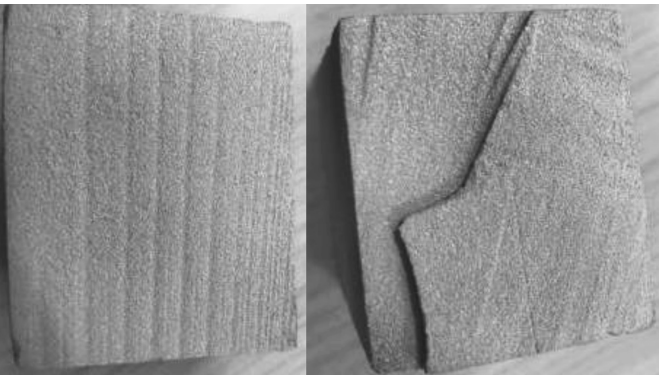


图 2 铝涂层工件

涂表面比较致密。

2.1.2 铝涂层工件制备情况

采用郑州经纬科技的铝热喷涂设备，将铝丝熔化然后雾化，并以高的速度喷向预处理后的工件表面形成涂层（见图 2），喷涂工件为 4.3cm×4.3cm×4.3cm 预焙阳极块，喷涂厚度 0.15mm，气孔率为 20% ~ 30%，上粉率为 70% ~ 80%，喷涂与预焙阳极块结合紧密。

2.2 高温实验

将工件分别加热至 1000℃ 高温，保温 1h 后工件变化情况。

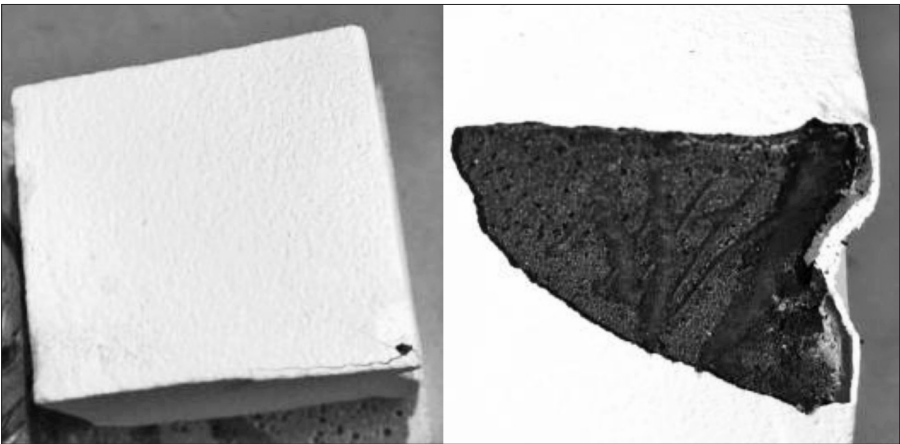


图 3 高温后的氧化铝涂层工件

2.2.1 氧化铝涂层工件高温后变化

如图 3 所示，1000℃ 高温，保温 1 小时拿出之后，表面氧化铝涂层未脱落，涂层与工件本体之间有间隙，棱角处有裂纹；氧化铝涂层整体与工件本体之间有 1 ~ 2mm 间隙，将表面氧化铝涂层剥掉后，工件本体表面发生氧化。

2.2.2 铝涂层工件高温后变化

如图 4 所示，1000℃ 高温，保温 1 小时拿出之后，工件棱角残缺处涂层有张开破裂现象，涂层与工件本体表面较平整处结合紧密。

2.3 实验结论

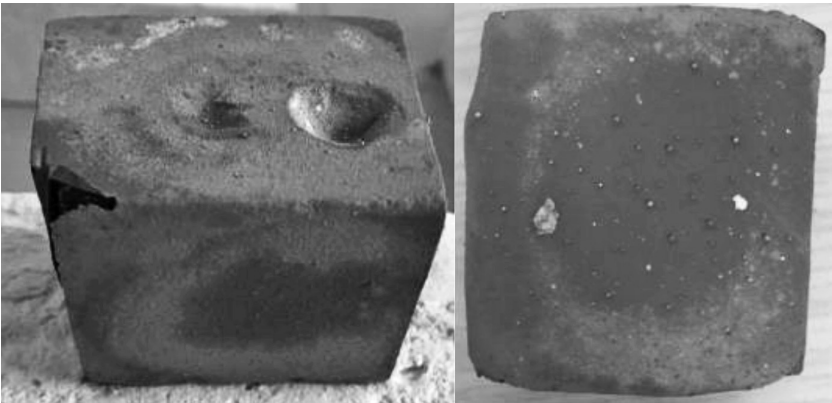


图 4 高温后的铝涂层工件



图 5 阳极抗氧化涂层喷涂效果

综合以上实验情况对比分析：

(1) 氧化铝涂层：高温后，涂层从阳极表面剥离，产生间隙，阳极氧化；

(2) 铝丝涂层：高温后，涂层从阳极缺陷处张裂，阳极表面完好处结合紧密；

(3) 结论：阳极表面喷涂铝丝能较好的防止阳极氧化。

3 小规模工业化实验

结合基础实验研究情况，经综合评估分析，决定采用铝热喷涂铝涂层进行小规模工业化实验，共计划喷涂 10 组阳极进行上槽实验，观察整个换极周期

阳极涂层变化情况，并记录最终的残阳极高度，及与不含抗氧化涂层的阳极进行对比分析。

3.1 抗氧化涂层制备

阳极抗氧化涂层方案为：采用热喷涂技术原理，直接在阳极表面制备铝层，使阳极喷涂位置形成一层致密、均匀、耐高温、耐腐蚀的保护层，阳极炭块四周侧面全喷，上表面喷涂宽度为 100mm。阳极表面抗氧化涂层喷涂实施标准如下：

- (1) 喷涂次数：两遍
- (2) 喷涂材料：铝

- (3) 喷涂厚度：0.1 ~ 0.2mm
- (4) 表面气孔率：10% ~ 20%

阳极抗氧化涂层喷涂效果如图 5 所示。

3.2 换极周期内阳极氧化情况

3.2.1 换极周期内抗氧化涂层阳极变化情



图 6 上槽后 5 日



图 7 上槽后 15 日



图 8 抗氧化涂层阳极的残极

况

如图 6 和图 7 所示，能够观察到的地方，上槽后 15 日内抗氧化涂层保存完成，后续由于覆盖料完全覆盖抗氧化涂层具体情况无法观察。

如图 8 所示，带抗氧化涂层的残阳极相对规整，残极四周保存均匀完整。

3.2.2 换极周期内普通阳极变化情况

如图 9 和图 10 所示，能够观察到的地方，上槽后 15 日内普通阳极裸露的地方高温位置有氧化的情况。

如图 11 所示，普通阳极的残极看起来氧化比较明显，残极四周不规整。

3.3 残极高度对比

如表 6 所示，抗氧化阳极残极平均高度 18.3cm，而普通阳极残极高度平均为 16.4cm，抗氧化阳极残极高度比普

通阳极残极约高 1.9cm。

3.4 试验总结

(1) 抗氧化喷涂阳极上槽加热后，阳极与涂层结合状态保持良好，阳极表面基本无氧化情况发生，涂层基本未发生脱落，喷有防氧化涂层的阳极在换极时辅料覆盖完好，期间不需要人工添加辅料进行覆盖，表面喷涂阳极不会导致电解槽温升高，不影响电解槽的正常运行，未喷涂防氧化阳极，在上槽 10 天左右，阳极氧化严重，需要人工添加辅料进行覆盖；

(2) 阳极抗氧化涂层起到了防止氧化

表 6 10 组抗氧化涂层残阳极高度

10 组抗氧化涂层残阳极高度			
序号	残极高度 (cm)	组数	比例 (%)
1	16	1	10
2	17	2	20
3	18	3	30
4	19	2	20
5	20	1	10
6	21	1	10
残极平均高度 18.3		10	100

的作用，残极保存相对规整；

(3) 使用抗氧化涂层的残极高度比普通残极高度高，约高 1.9cm。

4 结语

本文通过实验室基础研究和小范围工业化实验，验证了采用铝热喷涂制备抗氧化铝涂层在防止阳极氧化方面具有较好的效果。

(1) 抗氧化涂层阳极上槽后，基本无氧化现象，可以减少职工打捞炭渣的工作量，普通阳极上槽后氧化现象较为严重；

(2) 通过测量，对比抗氧化涂层阳极与普通阳极残极高度差约 1.9cm，理论上抗氧化涂层阳极能够延长换极周期一天；

(3) 抗氧化涂层有助于降低碳耗；

(4) 抗氧化涂层使用纯铝喷涂，永远不会改变电解质体系，不影响铝液质量，对电解槽运行无影响；

(5) 抗氧化涂层为纯铝材料，在电解过程中，铝可以做到有效回收。

综合分析，与其它几种技术相比，采用铝热喷涂制备阳极抗氧化涂层具备较为突出的优势，能够起到明显的防氧化作用，

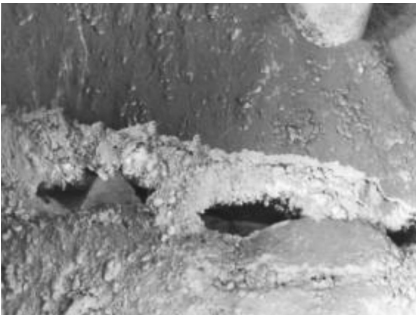


图 9 上槽后 5 日

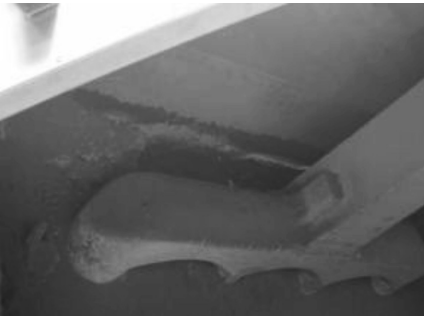


图 10 上槽后 15 日



图 11 普通阳极的残极

具有较大的市场推广价值，且在小范围工业化实验成功的基础上，具备了更大规模工业化实验的条件。

参考文献：

[1] 王博一. 铝电解预焙阳极防氧化涂层保护技术的应用研究[J]. 轻金属. 2020(10):21-28.

[2] 关永军. 浅谈铝电解槽阳极保温及防氧化技术. 世界有色金属[J]. 2019(09):12-13.

[3] 谭占平. 工业铝电解槽阳极抗氧化涂层的应用[J]. 世界有色金属. 2019(06):27-29.

[4] 姚惠雄. 电解铝降低阳极碳耗的途径与措施[J]. 世界有色金属. 2018(19):14-15.

[5] 李顺华, 等. BY-4 型纳米陶瓷基高温防氧化涂层材料对铝电解用碳素阳极的抗氧化应用[J]. 云南冶金. 2018,47(04):73-78.

[6] 李庆义. 阳极电解消耗与阳极性能的研究[A]. 第一届国际铝用碳素技术会议论文集[C]. 2017(9).131-137.

[7] 李玲. 铝电解炭素阳极用防氧化保护涂料的研究. 轻金属[J]. 2016(11):38-40.

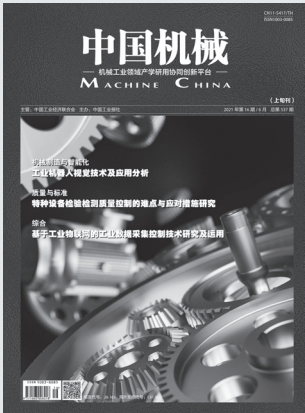
[8] Ali Jassim. Innovative Anode Coating Technology to Reduce Anode Carbon Consumption in Aluminum Electrolysis Cells[R]. TMS 年会, 2019.

[9] Iffert M. Aluminum smelting cell control and optimization[D]. PhD thesis, Department of Chemical and Materials Engineering, The University of New South Wales, 2007.

[10] Sadler B. Critical issues in anode production and quality to avoid anode performance problems[J]. Journal of Siberian Federal University, Engineering & Technologies, 2015, 8(5): 546-568.

作者简介：焦志云（1982.01-），男，汉族，云南景谷人，本科，工程师，研究方向：设备装配安装及焊接工艺。

广告征订



版位 Format	价格 Price (RMB)
特殊版位 Specified Ads. Position	
封面	25,000
封二	16,000
封三	12,000
封底	18,000
扉一	15,000
扉二	10,000
后扉一	12,000
后扉二	9,000

版位 Format	价格 Price (RMB)
正常版位 Editorial Page	
编辑页	10,000
编辑页跨页	15,000
1/2编辑页	5,000
1/3编辑页	3,500
1/4编辑页	2,500

注：所有特殊版位广告均为4C广告，正常版位广告均为黑白色；所有广告需提供成熟设计稿，如需编辑部制作需单独收费。

优惠说明：
在原价格基础上，连续预定3期，优惠**8%**；连续预定6期，优惠**15%**；连续预定12期，优惠**20%**；连续预定18期，优惠**30%**；连续预定36期，优惠**40%**。另，如提前一次性付款，可在享受优惠的基础上享受**8%**的额外折扣。

广告预定热线：010-6741 0664 / 1368 332 6370