

引文格式:徐磊,刘爱民,刘风国,等. 铝电解炭阳极抗氧化技术研究进展[J]. 中国有色冶金,2025,54(4):11-21.

XU Lei, LIU Aimin, LIU Fengguo, et al. Research progress on oxidation resistance technology of carbon anodes in aluminum electrolysis[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(4):11-21.

# 铝电解炭阳极抗氧化技术研究进展

徐磊,刘爱民,刘风国,胡宪伟,石忠宁

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 铝生产过程中,炭阳极参与电解反应,生产吨铝理论炭耗333 kg,但炭阳极的实际消耗往往大于理论消耗。通过分析电解铝过程中炭阳极的消耗机理,可以得出炭阳极发生的额外消耗包括化学消耗和机械消耗,高温下炭阳极的氧化是直接或间接导致两种消耗的主要原因。目前炭阳极抗氧化技术主要采用基体改性、溶液浸渍、抗氧化涂层等方法。基体改性的具体措施包括改变石油焦煅烧温度和炭阳极焙烧温度,调整炭阳极硫和微量元素含量,使用添加剂生产阳极炭块。溶液浸渍技术使用氯化铝、含硼化合物等浸渍剂,提高阳极的抗氧化性能。抗氧化涂层技术采用电解质涂层、炭基涂层、陶瓷涂层或铝涂层。其中涂层保护是炭阳极抗氧化的重要研究方向,涂层的成本、抗氧化效果、对炭基体的粘附性是抗氧化涂层的研究重点。

[关键词] 铝电解;炭阳极;抗氧化;基体改性法;溶液浸渍法;涂层法

[中图分类号] TF821; TQ637 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0011-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.002

## 0 引言

铝电解生产是对熔融的冰晶石-氧化铝体系的电解过程,在该过程中炭阳极作为导体将直流电导入电解槽并参与阳极电化学反应,炭阳极质量直接影响铝电解槽的工作状态。电解铝工艺生产吨铝的理论炭耗为333 kg,但实际炭耗远大于理论炭耗。目前国内电解生产铝的阳极净耗一般为420~500 kg,国际上比较先进的铝厂阳极净耗为410 kg<sup>[1-3]</sup>。炭阳极的消耗成本约占铝电解总成本的15%,减少炭阳极的消耗一方面可以延长阳极的更换周期,降低电解铝生产成本,另一方面可以减少二氧化碳的排放<sup>[4,5]</sup>。本文根据炭阳极的消耗机理,明确了减少炭耗需要改善炭阳极的抗氧化性能,目前炭阳极

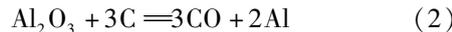
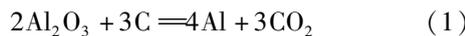
抗氧化技术主要有基体改性、溶液浸渍、抗氧化涂层等。

## 1 炭阳极消耗机理

电解槽的阳极性能一般以炭阳极消耗量为指标,炭阳极消耗主要由电化学消耗、化学消耗和机械消耗组成,其中化学消耗与机械消耗属于额外消耗。

### 1.1 电解消耗

利用冰晶石-氧化铝熔体电解法制备铝,含氧络合离子在阳极表面放电,与炭反应产生二氧化碳,二氧化碳以气泡形式离开阳极表面,反应见式(1)。若电解槽电流密度极低,则发生反应(2),炭阳极消耗翻倍<sup>[6]</sup>。



在实际铝电解过程中,阳极气体产物一氧化碳占20%~30%<sup>[7]</sup>。

工业生产中铝电解的电流效率通常在90%~95%之间,图1展示了阳极的电化学消耗与电流效率的关系,阳极的电化学消耗随电流效率升高而降低<sup>[8]</sup>。

[收稿日期] 2024-12-06

[第一作者] 徐磊(2001—),重庆人,硕士研究生,研究方向为阳极保护。

[基金项目] 辽宁省教育厅基本科研项目面上项目(JYTMS20230621);中央高校基本科研业务专项资金资助项目(N2125014)。

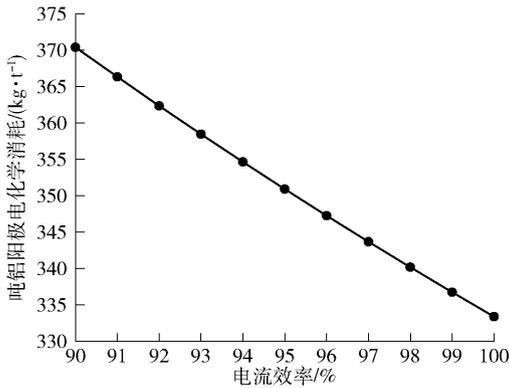


图1 阳极电化学消耗与电流效率关系

Fig. 1 Relationship between anodic electrochemical consumption and current efficiency

## 1.2 化学消耗

化学消耗主要是阳极与二氧化碳、空气反应所导致。石油焦、残极、沥青是炭阳极的主要原料,沥青与石油焦粉末的混合物被称为粘结基质,粘结基质与骨料颗粒对空气和二氧化碳具有不同反应活性,这会造成阳极炭块的选择性氧化<sup>[9]</sup>。

### 1.2.1 布多尔反应

炭阳极与阳极电化学反应产生的二氧化碳之间发生反应,称为布多尔反应,如式(3)所示。该反应为吸热反应,铝电解槽的运行温度为950~970℃,有利于布多尔反应的发生。电解过程中产生的二氧化碳气体在阳极周围浮动并渗入阳极内部就会引起布多尔反应的发生,布多尔反应造成的炭耗约占总炭耗的2%~10%<sup>[10,11]</sup>。



### 1.2.2 空气燃烧

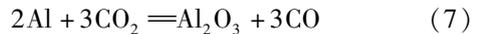
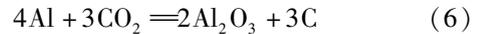
在电解槽中,炭阳极顶部和电解质以上的阳极侧面与空气接触,阳极与空气中氧气发生的反应见式(4)和(5)。在电解槽正常运行状态下,炭阳极表面温度可以达到700℃,当温度低于727℃,反应(4)为主要反应;当温度高于727℃,反应(5)为主要反应<sup>[5]</sup>。De Mori等<sup>[12]</sup>认为空气燃烧与阳极质量、阳极所含杂质、氧化铝覆盖的均匀性等有关,一般认为空气燃烧消耗占总炭耗的5%~10%。



### 1.2.3 二次反应

电解产生的二氧化碳会与电解质中的一些金属

发生二次反应,如式(6)(7)所示;这些反应不直接造成炭阳极损耗,但会降低电解铝的电流效率,间接增加炭阳极损耗<sup>[13]</sup>。



## 1.3 机械消耗

在电解过程中,若阳极的化学消耗太快,会导致骨料脱落,形成炭渣,即机械消耗<sup>[14]</sup>。Perruchoud等<sup>[15]</sup>认为这是由于炭粉和沥青焙烧所形成的黏结剂基体的活性比石油焦颗粒要强,高温下与二氧化碳、空气接触,会优先被氧化,并沿着阳极表面的微小孔隙向内延伸,使未氧化的炭粒在阳极表面突出,在电解过程震动,或自身重力的作用下脱落。目前国内通过改善阳极质量的技术可使生产吨铝炭渣量降低至3.03 kg<sup>[16]</sup>。

综上所述,炭阳极的消耗主要包括电化学消耗、化学消耗和机械消耗。图2展示了铝电解过程中炭阳极的消耗比例,吨铝理论炭耗333 kg/t指阳极的理论电化学消耗,由于电流效率一般在90%~95%,实际生产吨铝电化学消耗为350~370 kg,额外消耗指化学消耗和机械消耗。电化学消耗和残极在生产过程中是不可避免的,而电流效率提升的空间不大,因此进一步降低阳极炭耗的措施主要是提高阳极的抗氧化性能以减少化学消耗和间接造成的机械消耗。

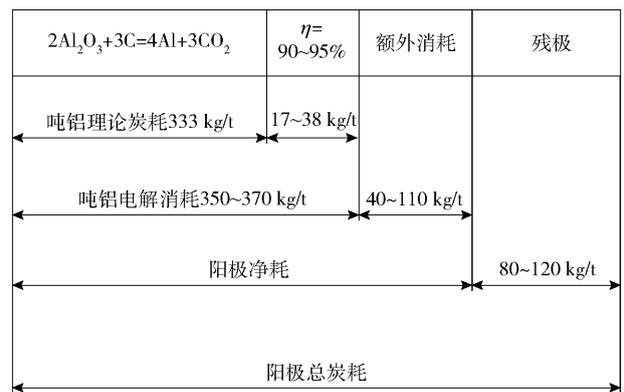


图2 炭阳极的各类消耗比例

Fig. 2 Various consumption ratios of carbon anodes

## 2 炭阳极抗氧化技术

目前炭阳极抗氧化技术主要采用基体改性、溶

液浸渍、抗氧化涂层等方法。基体改性法通过改变炭阳极本身的性质提高抗氧化能力;溶液浸渍法通过将阳极炭块置于特定溶液中进行浸渍来改善炭阳极的抗氧化性能;涂层法则在炭阳极表面喷涂保护层来提高阳极抗氧化能力<sup>[17-20]</sup>。

## 2.1 基体改性抗氧化

影响炭阳极本身抗氧化性能的因素主要包括石油焦原料的煅烧温度、阳极焙烧温度、炭阳极的硫及各类微量元素含量等,根据以上因素调整生产工艺来提高炭阳极抗氧化性能的方法属于基体改性法。

### 2.1.1 石油焦的煅烧温度

石油焦是炭阳极生产过程的骨料,经煅烧、焙烧、石墨化后形成结构致密、耐腐蚀、耐高温的炭材<sup>[21]</sup>。石油焦活性随煅烧温度升高而降低,970 ~ 1 030 °C 范围内,温度每提高 10 °C,炭阳极消耗增加 2%<sup>[22]</sup>。

### 2.1.2 炭阳极的焙烧温度

在一定范围内炭阳极活性随温度升高而降低,在适当的焙烧温度下,阳极的抗氧化性良好。Kuang 等、Cutshall 和 Samanos 等<sup>[23-25]</sup>研究发现在 850 ~ 1 300 °C 的温度范围内,阳极炭耗随温度上升而降低,二者近似呈线性关系;当温度超过 1 000 °C,随焙烧温度提升,阳极的抗氧化性提升更明显。Fischer 等<sup>[26]</sup>则认为炭阳极抗氧化性随温度上升,先降低后升高,但在达到足够的温度之前,阳极的氧化活性随温度升高。Dreyer 和 Rhedey 等<sup>[27-28]</sup>研究发现当温度超过 1 500 °C 时,炭阳极活性极低,但阳极的导热性增加,阳极表面温度升高,空气燃烧速率增加。此外,炭阳极焙烧的温度与制备炭阳极所用的石油焦的煅烧温度有关,若焙烧温度高于石油焦的煅烧温度会导致更多孔隙产生,加剧炭阳极的氧化。一般认为当炭阳极的焙烧温度控制在 950 ~ 1 050 °C 时,阳极反应活性较低<sup>[29]</sup>。

### 2.1.3 炭阳极中硫及微量元素含量

目前我国生产炭阳极所需的大部分石油焦都需要进口,而进口的石油焦质量较低,多为高硫焦,而阳极中硫含量对炭阳极的抗氧化性能影响明显,有研究表明,当硫含量在 1% ~ 4% 的范围内,炭阳极的氧化消耗随硫含量增加而减少。这是因为硫的存在改善了沥青的结焦率,减少了沥青结焦的孔隙,且硫与金属杂质结合,减弱了金属杂质的催化作用<sup>[30,31]</sup>。Tran 等<sup>[32]</sup>则认为硫对阳极的空气反应性

具有催化作用,对二氧化碳反应性则起反催化的作用。

石油焦和沥青是炭阳极的主要原料,含有不同的微量元素,这些微量元素对阳极的性能具有重要的影响。钒、镍、钠、硫等元素对阳极的空气反应性和二氧化碳反应性的影响见表 1。其中,阳极中金属元素,如钒、镍、钙、硅等主要来自石油焦,钠主要来自煤沥青和残极,在运输储存过程中会带入铁、钙、硅等。阳极中钒、钠、镍对阳极氧化具有催化作用,因为这些元素会使炭的着火温度降低,加剧炭块的选择性氧化,从而导致阳极氧化的损耗增加<sup>[33]</sup>。钒氧化物对阳极氧化具有很强的催化作用,生产中钒的含量应控制在 150 ppm 以内,当钒含量超过 150 ppm 时,炭阳极的空气反应性低于 85%;镍含量应控制在 200 ppm 以内;钠对炭阳极的催化作用与石油焦的特性有关,Hume 等<sup>[34]</sup>认为钠含量越高,阳极氧化越严重,但对不同的石油焦生产的炭阳极,钠催化作用具有较大差异,在低硫焦中钠对阳极与空气、二氧化碳的反应具有明显的催化作用,而在高硫焦中钠的催化作用不明显,因为高硫焦中过量的硫元素会限制钠元素的自由运动,从而抑制钠的催化作用,一般认为钠含量应该控制在 100 ppm 以内<sup>[35,36]</sup>。

表 1 各种元素对炭阳极反应性的作用

Table 1 Effects of various elements on the reactivity of carbon anodes

元素	阳极空气反应性	阳极二氧化碳反应性
V	强催化	中等-弱催化
Ni	中等-弱催化	中催化
Na	中催化	强催化
S	弱催化	反催化
P	反催化	反催化
Fe	弱催化	弱催化
Si	中催化	无作用-反催化
Ca	弱催化	强催化

### 2.1.4 添加剂的使用

为了抑制阳极中杂质元素对阳极与空气、二氧化碳的反应的催化作用,可以将这些添加剂都加入沥青粘结剂中,制备改性阳极。这些添加剂一方面可以增加沥青乳化的效果,降低阳极的空气渗透性<sup>[37]</sup>,另一方面还可以减少石油焦和沥青的反应活

性差异。未加入添加剂,沥青反应活性较高,选择性氧化的发生,从而引起骨料颗粒脱落;加入添加剂可改善沥青的性能,抑制选择性氧化的进行,从而减少阳极氧化消耗间接造成的掉渣<sup>[38]</sup>。

添加剂的种类繁多,一般以价格低廉、污染小为选择标准,常用的添加剂有氟化物、磷化物、碱金属盐、硼化物、稀土化合物等,如氟化铝、氟化钠、氧化硼、四硼酸钠等可抑制布多尔反应的进行,有效减少阳极的氧化消耗<sup>[39,40]</sup>。Rhedey 等<sup>[28]</sup>研究表明,氟化钠、碳酸钠、偏钒酸铵、六氟氯酸钠都能加快炭阳极与空气的反应速度;磷酸、氧化硼、四硼酸钠、氟化铝都能减慢炭阳极与空气的反应速度;氯化锂、碳酸锂增大炭阳极电解时的氧化速度。氟化铝可以改善石油焦与沥青之间反应活性的差异,减弱选择性氧化,文献[41]以氟化铝为添加剂,最终改性阳极的脱落率仅为普通阳极的 51.5%<sup>[41]</sup>。氧化铝作为添加剂具有价格低廉、无毒、污染小、容易制取保存的优点,可以降低阳极与空气、二氧化碳的反应活性;当氧化铝添加量在 1% 时,空气反应性最小,阳极抗空气反应性最好;当氧化铝的添加量在 2% 时,二氧化碳的反应性最小,炭阳极抗二氧化碳反应性最好;当氧化铝添加量在 1% ~ 2% 时,炭阳极与空气、二氧化碳的反应活性都较低<sup>[42]</sup>。表 2 归纳了部分抗氧化添加剂的特点与局限。

陈石林等<sup>[43]</sup>制备了预焙阳极抗氧化剂。膨胀石墨具有独特的网格状孔隙,有利于提高沥青和石油焦骨料之间的粘结程度,减少界面裂纹的产生。在阳极焙烧过程中,超过 200 °C 时膨胀石墨开始膨胀,1 100 °C 达到最大,可达最初体积的 280 倍,从而有效抑制阳极与空气、二氧化碳的氧化反应。

庞伟等<sup>[44]</sup>使用铝镁复合添加剂对炭阳极进行了改性试验,测试了炭阳极与空气、二氧化碳的反应性。分别以碳酸镁为镁添加剂,氧化铝为铝添加剂,镁铝复合添加剂添加量为 1.5% 时,炭阳极与空气、二氧化碳的反应残余率均超过了镁或铝添加剂单独使用的残余率,铝镁复合添加剂,提高了炭阳极的晶粒厚度,减小了晶面距离,减少了活性质点,从而降低了炭阳极与空气、二氧化碳的反应性。

张卫炳等<sup>[45-48]</sup>分别研究了含镍、镁、铝、钛添加剂对阳极改性的影响。镍添加剂是三氧化二镍、氧化镍、碳酸镍的组合,少量镍添加剂即可取得较好的改性效果,每吨铝可减少约 30 kg 炭耗;铝添加剂是

工业级氧化铝或氢氧化铝,铝添加剂具有成本低、对电解质成分影响小的特点,每吨铝可减少炭耗约 12 kg;镁添加剂是氧化镁和碳酸镁的组合,其特点与铝添加剂类似,每吨铝可减少炭耗 25 kg 左右;钛添加剂是氧化钛和碳化钛的组合,钛添加剂改性阳极的抗氧化性能较好,每吨铝可减少炭耗约 45 kg,且钛优先于铝电解,可电解制备出铝钛合金,钛元素不累积,对电解过程无不良影响。

表 2 抗氧化添加剂的特点和局限

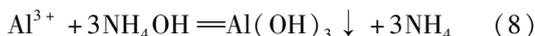
Table 2 Characteristics and limitations of additives

添加剂	特点	局限性	参考文献
膨胀石墨等	有效降低炭块裂纹	以可膨胀石墨为原料,原料成本高	[43]
铝镁复合添加剂	减小了晶面距离,减少了活性质点	电解质中引入了杂质	[44]
含镍、镁、铝、钛添加剂	钛添加剂效果最好优先于铝电解,钛元素不累积	成本高,需对现有工艺进行调整	[45-48]

## 2.2 溶液浸渍抗氧化

在一定条件下对阳极炭块进行溶液或熔盐浸渍处理,通过降低炭块孔隙率来提高其抗氧化性能,减少阳极炭耗,是提高炭阳极抗氧化性的常见方法。浸渍处理一般具有工艺简单,操作方便的优点<sup>[40]</sup>。熔盐浸渍法相比于溶液浸渍法,具有处理时间短、填充率高、炭阳极烧损率低的特点,但操作相对更复杂,浸渍剂价格更昂贵。如电解质熔盐,复合盐、硼酸盐浸渍炭阳极,这些方法不仅操作复杂且可能会带入杂质造成污染<sup>[29,49]</sup>。常见的溶液浸渍法采用适当的浸渍剂配制溶液,对预焙阳极炭块进行浸渍,渗入到预焙阳极炭块内部的浸渍剂转变为抗氧化物质,填充阳极炭块的内部孔隙,从而隔绝气体,延缓氧化反应的发生<sup>[50]</sup>。表 3 归纳了部分浸渍剂的特点与局限。

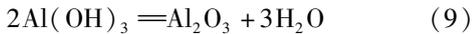
赵胜利等<sup>[51]</sup>将炭阳极放入氯化铝溶液中浸渍,使铝离子进入炭阳极的空隙中,再放入氨水中浸渍,氨水与铝离子发生反应产生氢氧化铝沉淀,化学反应见式(8)。



这些氢氧化铝存在于空隙中,提高了阳极炭块

的密度和机械强度,降低了炭块的孔隙率,从而使炭块的氧化消耗减少。测试结果表明,与未经该浸渍法处理的炭阳极相比,浸渍后的阳极填充率达到12.4%,热膨胀率降低率达到45%。

蒋汉祥等<sup>[49]</sup>将阳极炭块先用氯化铝溶液浸渍,再用氨水浸渍,然后在950℃的温度条件下进行焙烧,氢氧化铝存在于炭块的孔隙中,经焙烧发生反应,生成了氧化铝,留在炭块空隙中,降低了孔隙率,从而减少了氧化消耗。在最佳工艺条件下,与空白阳极炭块相比填充率达到了19.06%,烧损率降低17.28%。化学反应见式(9)。



任耀剑等<sup>[52]</sup>将炭阳极生坯或焙烧之后的炭阳极浸入硼酸或含硼化合物溶液中,含硼化合物能够达到炭阳极表面及表面的孔隙中,起到覆盖和填充的作用,在随后的焙烧或电解温度下生成类似玻璃状的氧化硼。与未浸渍炭阳极的对比,550℃下炭阳极空气反应性降低53%,970℃时炭阳极二氧化碳反应性降低16%。

黄强等<sup>[53]</sup>发明的硅硼体系浸渍剂,是由硅系物硼系物以及不大于10%的助剂和水构成。通过先负压后正压的方式促进浸渍剂进入炭块内部孔隙,高温下,浸渍剂在阳极炭块内腔壁上形成致密的硅硼抗氧化薄膜,能够有效减少阳极炭块孔隙内的氧化,降低空气反应性,硅硼碳体系在阳极炭块孔隙内形成稳定的网状结构,从而有效防止掉渣。

表3 浸渍剂特点和局限

Table 3 Characteristics and limitations of impregnants

浸渍剂	特点	局限	参考文献
氯化铝、氨水	氢氧化铝或氧化铝填充炭块孔隙,降低空隙率	工艺复杂,不能填充炭块中的闭口孔	[49,51]
含硼化合物	形成玻璃状的氧化硼起保护作用	含硼原料会对电解质成分造成影响	[52]
硅硼化合物	在炭块表面形成致密的硅硼抗氧化薄膜	采用先负压后正压的浸渍方式,工艺条件要求高	[53]

## 2.3 涂层抗氧化

涂层抗氧化技术是在阳极表面喷涂某种涂料,形成致密的涂层,隔绝空气、二氧化碳,提升炭阳极

的抗氧化能力,常见的涂层包括电解质涂层、炭基涂层、陶瓷涂层、铝涂层。

### 2.3.1 电解质涂层

电解质涂层种类繁多,以电解质为主要原料,再加入其他填料和粘结剂,经过风干或焙烧处理形成致密的保护层,起到减少炭阳极消耗,提高抗氧化性的作用。表4归纳了部分电解质涂层的特点和局限。

利用铝灰制备抗氧化涂层是常用的涂层抗氧化技术。王丁等<sup>[54]</sup>以固体废弃物铝灰为原料制备炭阳极的抗氧化涂料,该涂料主要包括铝灰、强碱、铝粉、硼化合物、有机助黏剂和水。铝灰与强碱反应部分碱溶,铝灰碱溶部分可以直接成为涂料的粘结剂,铝灰未碱溶部分成为涂料的填料,无需另外添加粘结剂以及其他填料,在后续制备涂料的过程中无二次废弃物产生。高温试验中有涂层阳极重量比未处理阳极提高21.6%。

电解质涂层中氧化铝是较常见的组分。程本军等<sup>[55]</sup>以各种形态的氧化铝为主要原料,按一定比例进行混合制得绝缘涂料,在常温条件下固化,阳极涂料在温度500~800℃下可形成致密的网状结构,电流效率增加2%以上,阳极寿命延长1~2d。林萍等<sup>[56]</sup>采用过渡层、阻挡层、封填层相结合的具有协同作用的复合结构的涂层,涂层试样的氧化消耗比未经处理的样品相比减少了70%左右。仲奇凡等<sup>[57]</sup>以氧化铝、助熔剂、晶型控制剂、粘结剂、稀土氧化物、分散剂和水为原料制备涂层浆料。在涂料中引入氟盐和氯盐,不仅降低了涂层的烧结温度,还有效提高了涂层强度。有涂层阳极在900℃高温炉中保温72h,通入空气进行氧化试验,失重率为1.27%。高宏权等<sup>[58]</sup>以氧化铝溶胶、水溶性树脂、冶金级氧化铝等为原料制备了抗氧化复合涂层,涂层的基本组成为氧化铝,对电解质无污染,900℃保温,有涂层试样失重率20%,较空白试样降低50%;扫描电镜下放大2000倍未见明显裂纹和孔洞,涂层致密。

陶文举等<sup>[59]</sup>采用羟基氟化铝、粘结剂、辅助烧结剂制备了高温抗氧化涂层。羟基氟化铝可从铝电解炭渣类废料或铝电解质浸出液中回收制得<sup>[60,61]</sup>,该涂料在400~800℃烧结可形成一层致密的青金石、莫来石组成的冰晶石类型结构物质。将有该抗氧化涂层的炭块与未处理的炭块进行高温试验,

550 ℃下保温 1 h 后,升至 960 ℃保温 1 h,有涂层炭块的氧化效果比未涂涂层的炭块降低了 46.7%。

张伟佳<sup>[62]</sup>等发明的炭阳极防氧化液体涂料以硼砂、硼酸、磷酸、甘油和水为原料。高温下涂层中的硼化物及磷酸盐类物质均不与氟化氢、二氧化碳发生反应,具有稳定性。甘油具有破坏液体涂料表面张力作用,能降低涂料的黏度,提高渗透性,可渗入炭块孔隙形成内部保护层,对涂层出现的裂缝、起泡等现象具有良好的自愈性。在某工厂试验中,未刷涂料阳极使用寿命 32 d,刷该涂料阳极使用寿命达到 34 d,槽中炭渣含量下降 80%。

表 4 部分电解质涂层特点和局限

Table 4 Characteristics and limitations of some electrolyte coatings

主组分	特点	局限	参考文献
氧化铝	回收利用铝灰渣,无二次废弃物产生	附着性较差,铝灰渣成分难以控制	[54]
	物理化学性质稳定,导热系数低,减少槽体废热	涂层与炭块导热系数差异大,影响高温下涂层粘附性	[55]
氧化铝	具有过渡层、阻挡层、封填层组成的复合涂层结构	复合涂层需分别涂覆固化	[56]
	氟盐、氯盐降低了烧结温度,提高涂层强度	需要分别配制第一、二浆料并混合	[57]
氧化铝	铝溶胶复合涂层具有相对致密的结构,对电解质无污染	底层、面层需要分别涂覆	[58]
	自然风干后烧结形成冰晶石类型的涂层结构,抗氧化性能好	风干后需在 400 ~ 800 ℃下焙烧不少于 2 h	[59]
硼化物	高温下涂层熔化覆盖阳极表面,形成内外保护层	含硼材料和有机溶剂,影响电解质成分,抗腐蚀性一般	[62]

### 2.3.2 炭基涂层

炭基涂层是以石墨、碳化硅等含碳材料为主要原料,再加入粘结剂等制备的涂层材料。炭基涂层对阳极表面的附着性较好,二者的膨胀系数接近,减少了因热膨胀导致的脱落。表 5 总结了部分炭基涂层的特点及局限。

朗光辉等<sup>[63]</sup>利用超声波搅拌将蒸馏水与石墨烯混合,将酚醛树脂、石墨粉乳液、纳米氧化铝颗粒依次加入,经超声分散后得到石墨烯复合涂料,空气

反应阳极残余率大于 95%,二氧化碳反应阳极残余率大于 96%。李厚献等<sup>[64]</sup>发明了高温抗氧化涂胶,原料为高纯碳化硅粉、六亚甲基四胺、糖、表面活性剂、净水;在高温反应过程中,涂胶同步产生分解反应,有新相生成,新相具有抗氧化和抑制渗碳的作用,并在热分解和蒸发过程中,增大传碳阻力,相对于简单的物理隔离具有更好的抗氧化效果。石忠宁等<sup>[65]</sup>以炭粉、石墨、有机粘结剂为底层涂料,以电解质与有机粘结剂为外层涂料,将配制好的涂料均匀地涂覆在阳极表面,涂层厚 2 ~ 4 mm,与未涂覆的炭阳极相比,阳极的使用寿命延长 7% ~ 12%。

表 5 部分炭基涂层特点和局限

Table 5 Characteristics and limitations of some carbon-based coatings

种类	特点	局限	参考文献
石墨烯涂层	不掺杂其他杂质金属,粘附性优良	处理时间长,需加入纳米氧化铝颗粒作为原料	[63]
碳化硅涂层	增大了传碳阻力,比一般的物理隔离效果好	引入硅元素,影响电解质和原铝质量	[64]
炭粉石墨涂层	利用过渡层改善涂层的粘附性,不会引入杂质到电解质	内外层需分别涂覆固化,处理时间较长	[65]

### 2.3.3 陶瓷基涂层

陶瓷基涂层主要成分有二氧化硅、氧化铝、氮化硅等,一般具有耐磨防腐蚀的优点。

梁天权等<sup>[66]</sup>发明了自愈高阻氧防高温氧化复合涂层,该复合涂层包括粘结过渡层、自愈性玻璃阻氧层、封填层和耐高温耐腐蚀陶瓷层。其中阻氧层可生成流动性好且致密的玻璃层,抑制氧气渗透,减少炭阳极氧化,具备良好的抗氧化效果,同时由于其流动性,可以自愈修复涂层裂纹;耐高温耐腐蚀陶瓷层烧结后可生成一层致密的氧化铝陶瓷层,可以抑制电解槽环境对玻璃层的腐蚀,保护玻璃层,防止涂层污染电解质。对复合涂层进行抗氧化性测试,在 900 ℃保温 24 h 失重率仅为 0.56%。

李清材等<sup>[67]</sup>制备了陶瓷基高温抗氧化涂料,由陶瓷基成膜相、陶瓷基连续相、陶瓷基连续催化相、陶瓷基辅助催化相、陶瓷基补强相组成。在 420 ~ 500 ℃烧结形成致密的陶瓷基密封层,有效降低阳极氧化,减少炭渣脱落,延长阳极使用寿命 1 ~ 2 d。

高温试验中涂覆涂料的阳极与未涂覆阳极相比失重率减少了21.6%。王博一等<sup>[68]</sup>制备的陶瓷基阳极抗氧化涂层,由陶瓷基连续相、陶瓷基连续催化相、碱及碱土金属辅助催化相、陶瓷基补强相、稳定相、成膜相、水相组成,450~500℃完成预烧结,晶粒收缩晶缝降低,最终形成致密的网状结构,在阳极表面形成致密的陶瓷基密封层,起到隔绝空气、二氧化碳的作用,使炭阳极的使用寿命延长1~2 d。

表6 部分陶瓷基涂层特点和局限

Table 6 Characteristics and limitations of some ceramic-based coatings

种类	特点	局限	参考文献
抗氧化复合涂层	复合涂层结构,形成流动性好且致密的玻璃层,自愈修复裂纹	需要配制四种不同涂料依次涂刷烘干,干燥固化焙烧处理	[66]
多相抗氧化涂层	多相组成,高温下烧结形成致密的涂层,具有优异的抗氧化效果	涂层涂料的配置工序较复杂,所需原料种类较多	[67]
	多相组成,高温下晶粒收缩晶缝降低,形成网状结构	含有钾盐和碱性盐,抗侵蚀性和绝缘性较差,长期使用会使电解质碱性增强	[68]

### 2.3.4 铝涂层

铝涂层是直接表面喷铝形成一层保护层起到抗氧化的作用。

胡聪聪等<sup>[69]</sup>对炭阳极表面喷铝进行了一系列研究,将喷铝厚度分为薄、中、厚三组进行800℃保温试验,可以发现随着喷铝厚度的增加,试样的残余率增加,脱落率降低,炭阳极损耗减少。喷铝厚度越大,铝壳上的孔隙越少,隔绝空气、二氧化碳的效果越好,喷铝量为0.339 kg/m<sup>2</sup>时,炭块残余率较未喷铝炭块提高32%。喷铝阳极的保温试验表明随着保温时间的延长,喷铝阳极的残余率越来越低,但无论保温时间长短,喷铝阳极的残余率均高于普通阳极;在炭阳极表面喷铝形成的铝层最终会进入电解质,在阴极得到回收。但该方法需要进行喷铝作业,在炭阳极表面形成铝层,该步骤的喷涂机械装置复杂,喷涂工艺成本高,操作难度大;在电解过程中铝层与阳极表面出现空隙,二者分离,影响在炭阳极发生的电化学反应,且铝层会很快被氧化,失去对炭阳极的保护能力。

## 3 结论及建议

目前的抗氧化技术大致可以分为基体改性法、溶液浸渍法、涂层保护法。三者对炭块的保护原理为:基体改性法通过改进炭阳极的生产工艺,如合适的焙烧温度,适量的添加剂等手段增强阳极本身的抗氧化能力;溶液浸渍法通过溶液对炭块的渗透,降低炭块孔隙率并形成保护层;涂层法通过涂层涂覆直接在炭块表面形成保护层。

在上述抗氧化技术中,抗氧化涂层相对于基体改性法无需改变炭块的原有生产工艺,只需添加涂层的涂覆固化工序即可,而相对于溶液浸渍法,只需配制对应涂料涂覆即可。涂层保护法是炭阳极抗氧化的重要研究方向,目前的各种涂层材料各有优劣,主要面临的问题包括:①涂层的实际抗氧化效果,并同时考虑涂层的抗腐蚀性,对炭基体的附着性;②涂层的制备,需考虑涂层涂料的成本,涂料及涂层涂覆固化的工艺操作。

目前各种涂层难以同时解决上述问题,如何制备兼顾各方面要求的涂层仍然是未来的研究重点。

### [参考文献]

- [1] HAUPIN, WARREN E. Principles of Aluminum Electrolysis [M]//BEARNE G, DUPUIS M, TARCY G. Essential Readings in Light Metals: Volume 2 Aluminum Reduction Technology. Switzerland: Springer, 2016: 3-11.
- [2] 王平甫, 宫振. 铝电解炭阳极技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 11-27.  
WANG Pingfu, GONG Zhen. Aluminum Electrolysis Carbon Anode Technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 11-27.
- [3] ZAROUNI A, ZAROUNI A, AHLI N, et al. DX+, An Optimized Version of DX Technology [M]//CARLOS Z S. Light Metals 2012. Switzerland: Springer, 2016: 697-702.
- [4] ROH C W, KIM M S. Comparison of the heating performance of an inverter-driven heat pump system using R410A vapor-injection into accumulator and compressor [J]. International Journal of Refrigeration, 2012, 35(2): 434-444.
- [5] 朱丹青. 电解铝降低阳极碳耗的途径与措施 [J]. 轻金属, 2008(8): 25-28.  
ZHU Danqing. Ways and measures to reduce anode carbon consumption of electrolytic aluminum [J]. Light Metals, 2008(8): 25-28.
- [6] 刘业翔. 现代铝电解 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 51-54.  
LIU Yexiang. Modern Aluminum Electrolysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 51-54.

- [7] 于易如, 李庆义, 贾鲁宁, 等. 炭阳极电解消耗与炭阳极性能相关性分析[J]. 炭素, 2008(3): 38-42.  
YU Yiru, LI Qingyi, JIA Luning, et al. Correlation analysis of carbon anode electrolysis consumption and performance [J]. Carbon, 2008(3): 38-42.
- [8] 汪航, 田应甫. 电解铝炭阳极的消耗分析[J]. 有色矿冶, 2012, 28(6): 36-38.  
WANG Hang, TIAN Yingfu. Consumption analysis of electrolytic aluminum carbon anode[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2012, 28(6): 36-38.
- [9] 罗英涛, 苏自伟, 胡聪聪. 添加剂对炭阳极反应性能影响的研究[J]. 炭素技术, 2015, 34(6): 64-66.  
LUO Yingtao, SU Ziwei, HU Congcong. Study on the effect of additives on the reaction performance of carbon anodes [J]. Carbon Technology, 2015, 34(6): 64-66.
- [10] 王平甫, 宫振, 李庆义, 等. 炭阳极裂纹的性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 17-23.  
WANG Pingfu, GONG Zhen, LI Qingyi, et al. Cracking Properties of Carbon Anode[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 17-23.
- [11] SADLER B A, ALGIE S H. A Porosimetric Study of Sub-surface Carboxy Oxidation in Anodes[M]//TOMSETT A, JOHNSON J. Essential Readings in Light Metals Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production. Switzerland: Springer, 2016: 594-605.
- [12] DE MORI Z. Practical experience with a formula for the prediction of the anode net consumption [J]. Light Metals, 1993, 1993: 563-567.
- [13] KHAJI K, AL QASSEMI M. The role of anode manufacturing processes in net carbon consumption[J]. Metals, 2016, 6(6): 128.
- [14] 包生重, 侯光辉, 陈开斌, 等. 高锂钾电解质体系下降低炭渣量的技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(5): 19-25.  
BAO Shengzhong, HOU Guanghui, CHEN Kaibin, et al. Technology of reducing carbon residue amount in aluminum electrolysis production with high lithium potassium electrolyte system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(5): 19-25.
- [15] PERRUCHOUD R C, HULSE K L, FISCHER W K, et al. Dust Generation and Accumulation for Changing Anode Quality and Cell Parameters [M]//TOMSETT A, JOHNSON J. Essential Readings in Light Metals Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production. Switzerland: Springer, 2016: 649-656.
- [16] 张玉平. 优质无炭渣阳极生产技术的应用[J]. 有色冶金节能, 2021, 37(5): 21-26.  
ZHANG Yuping. Application of high quality carbon-free slag anode production technology[J]. Nonferrous Metallurgy Energy Saving, 2021, 37(5): 21-26.
- [17] 陈富强. 铝电解预焙槽降低阳极毛耗生产实践[J]. 甘肃冶金, 2011(6): 16-18.  
CHEN Fuqiang. Production practice of reducing anode gross consumption in aluminum electrolysis prebaked cell[J]. Gansu Metallurgy, 2011(6): 16-18.
- [18] 黄亚军. 预焙阳极提高抗氧化性的生产实践[J]. 甘肃冶金, 2013(4): 34-35.  
HUANG Yajun. Production practice on improving oxidation resistance of prebaked anodes[J]. Gansu Metallurgy, 2013(4): 34-35.
- [19] 黄国荣. 改善预焙阳极抗氧化性的分析及措施[J]. 中国金属通报, 2017(11): 74-75.  
HUANG Guorong. Analysis and measures of improving oxidation resistance of prebaked anode[J]. China Metal Bulletin, 2017(11): 74-75.
- [20] 高守磊, 夏金童, 涂川俊, 等. 预焙阳极氧化机理与提高抗氧化性主要方法[J]. 炭素技术, 2008, 27(2): 39-40.  
GAO Shoulei, XIA Jintong, TU Chuanjun, et al. Pre-baked anodic oxidation mechanism and main methods to improve oxidation resistance [J]. Carbon Technology, 2008, 27(2): 39-40.
- [21] 王平甫. 关于石油焦的性能和哈默指数问题的探讨[J]. 炭素技术, 2011(2): 33-36.  
WANG Pingfu. Discussion on the properties of petroleum coke and Harr index[J]. Carbon Technology, 2011(2): 33-36.
- [22] SMORDINOV A N, KOROBV M A. Relationship between anodic paste consumption and geometric dimension of aluminum electrolysis cells, Soviet Journal of Non-ferrous Metals, 1970, 13(9): 27-32.
- [23] KUANG Z, THONSTAD J, ROLSETH S, et al. Effect of baking temperature and anode current density on anode carbon consumption[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, 27: 177-183.
- [24] CUTSHALL E R. Influence of Anode Baking Temperature and Current Density Upon Carbon Sloughing [M]//TOMSETT A, JOHNSON J. Essential Readings in Light Metals Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production. Switzerland: Springer, 2016: 469-477.
- [25] SAMANOS B, CHRISTIAN D. Impact of Coke Calcination Level and Anode Baking Temperature on Anode Properties [M]//TOMSETT A, JOHNSON J. Essential Readings in Light Metals Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production. Switzerland: Springer, 2016: 101-108.
- [26] FISCHER W K, KELLER F, PERRUCHOUD R C, et al. Baking Parameters and the Resulting Anode Quality [M]//TOMSETT A, JOHNSON J. Essential Readings in Light Metals Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production. Switzerland: Springer, 2016: 427-433.
- [27] DREYER C. Anode Reactivity Influence of the Baking Process [M]//TOMSETT A, JOHNSON J. Essential Readings in Light Metals Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production. Switzerland: Springer, 2016: 478-485.

- [28] RHEDEY P J, NADKARNI S K. Carbon Raw Material Effects on Aluminum Reduction Cell Anodes [M]//TOMSETT A, JOHNSON J. Essential Readings in Light Metals Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production. Switzerland: Springer, 2016: 53-58.
- [29] 张玉平. 改善铝电解用预焙阳极抗氧化性能的生产实践[J]. 轻金属, 2020(2): 36-40.  
ZHANG Yuping. Production practice of improving oxidation resistance of prebaked anode for aluminum electrolysis[J]. Light Metals, 2020(2): 36-40.
- [30] 赖延清, 刘业翔. 电解铝炭素阳极消耗研究评述[J]. 轻金属, 2002(8): 3-7.  
LAI Yanqing, LIU Yexiang. Research review on carbon anode consumption of electrolytic aluminum[J]. Light Metals, 2002(8): 3-7.
- [31] 吉延新. 改善铝用预焙阳极抗氧化性的措施分析[J]. 轻金属, 2016(10): 37-41.  
JI Yanxin. Analysis of measures to improve oxidation resistance of prebaked anode for aluminum[J]. Light Metals, 2016(10): 37-41.
- [32] TRAN N K, BERKOVICH J A, TOMSETT A, et al. Influence of sulfur and metal microconstituents on the reactivity of carbon anodes[J]. Energy & Fuels, 2009, 23: 1909-1924.
- [33] 裴凡伟. 铝电解用预焙阳极块生产工艺中几个重要特性的探讨[J]. 炭素, 2004(1): 47-48.  
PEI Fanwei. Discussion on several important characteristics in the production process of prebaked anode block for aluminum electrolysis[J]. Carbon, 2004(1): 47-48.
- [34] HUME S M, FISCHER W K, PERRUCHOUD R C, et al. Influence of Petroleum Coke Sulphur Content on the Sodium Sensitivity of Carbon Anodes[M]//TOMSETT A, JOHNSON J. Essential Readings in Light Metals Volume 4 Electrode Technology for Aluminum Production. Switzerland: Springer, 2016: 123-129.
- [35] R&D 炭素有限公司. 铝用炭阳极技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 20-33.  
R&D Carbon Co., Ltd. Carbon Anode Technology for Aluminum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 20-33.
- [36] XIAO J, DENG S Y, ZHONG Q F, et al. Effect of sulfur impurity on coke reactivity and its mechanism[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24: 3702-3709.
- [37] 杜桂玲, 于易如, 贾鲁宁, 等. 提高阳极 CO 反应性和空气反应性实验研究[C]//第 23 届炭素技术信息交流会论文集汇编. 兰州, 2007: 67-77.  
DU Guiling, YU Yiru, JIA Luning, et al. Experimental study on improving anode CO reactivity and air reactivity [C]//Proceedings of the 23rd Carbon Technology Information Exchange Conference. Lanzhou, 2007: 67-77.
- [38] 周新林. 电解铝用阳极研究进展综述[J]. 青海科技, 2003(6): 25-27.  
ZHOU Xinlin. Research progress of anodes for electrolytic aluminum[J]. Qinghai Science and Technology, 2003(6): 25-27.
- [39] 李春华, 黄可龙, 李效东, 等. 炭材料高温抗氧化研究进展[J]. 材料导报, 2004(2): 56-58.  
LI Chunhua, HUANG Kelong, LI Xiaodong, et al. Research progress on high temperature oxidation resistance of carbon materials[J]. Materials Bulletin, 2004(2): 56-58.
- [40] 李庆宏, 王平甫. 铝用炭阳极添加剂的研究与应用[J]. 炭素技术, 1999(6): 34-36.  
LI Qinghong, WANG Pingfu. Research and application of carbon anode additive for aluminum[J]. Carbon Technology, 1999(6): 34-36.
- [41] 吕增旭, 成庚, 王醒钟. 预焙阳极添加氟化铝试验[J]. 轻金属, 1999(11): 34-36.  
LU Zengxu, CHENG Geng, WANG Xingzhong. Experiment of adding aluminum fluoride to prebaked anode[J]. Light Metals, 1999(11): 34-36.
- [42] 李仕勇, 吴复忠, 郑环, 等. 氧化铝添加剂对炭阳极反应性的影响[J]. 湿法冶金, 2013, 32(6): 382-384.  
LI Shiyong, WU Fuzhong, ZHENG Huan, et al. The effect of alumina additive on the reactivity of carbon anodes[J]. Hydrometallurgy, 2013, 32(6): 382-384.
- [43] 陈石林, 梁正, 黄海燕, 等. 一种预焙阳极抗氧化剂、其制备方法及应用; CN202210824842.3[P]. 2022-10-04.  
CHEN Shilin, LIANG Zheng, HUANG Haiyan, et al. An antioxidant for prebaked anodes and its preparation method and application; CN202210824842.3[P]. 2022-10-04.
- [44] 庞伟, 张念炳, 刘卫, 等. 镁铝复合添加剂对铝用炭阳极质量的影响[J]. 炭素技术, 2015, 34(1): 48-50.  
PANG Wei, ZHANG Nianbing, LIU Wei, et al. Effect of Mg-Al composite additive on the quality of carbon anode for aluminum[J]. Carbon Technology, 2015, 34(1): 48-50.
- [45] 张念炳, 刘卫, 柏登成, 等. 一种用含镍添加剂的改性预焙炭阳极制备方法; CN201310197230.7[P]. 2013-09-04.  
ZHANG Nianbing, LIU Wei, BAI Dengcheng, et al. A preparation method for modified prebaked carbon anodes using a nickel-containing additive; CN201310197230.7[P]. 2013-09-04.
- [46] 张念炳, 刘卫, 柏登成, 等. 用工业级含铝添加剂的改性预焙炭阳极制备方法; CN201310197481.5[P]. 2013-08-21.  
ZHANG Nianbing, LIU Wei, BAI Dengcheng, et al. A preparation method for modified prebaked carbon anodes using industrial-grade aluminum-containing additives; CN201310197481.5[P]. 2013-08-21.
- [47] 张念炳, 刘卫, 柏登成, 等. 一种用含镁添加剂的改性预焙炭阳极制备方法; CN201310197479.8[P]. 2013-08-28.  
ZHANG Nianbing, LIU Wei, BAI Dengcheng, et al. A preparation method for modified prebaked carbon anodes using magnesium-containing additives; CN201310197479.8[P].

- 2013-08-28.
- [48] 张念炳, 刘卫, 柏登成, 等. 一种用含钛添加剂的改性预焙炭阳极制备方法; CN201310197478.3[P]. 2013-08-21.  
ZHANG Nianbing, LIU Wei, BAI Dengcheng, et al. A preparation method for modified prebaked carbon anodes using titanium-containing additives; CN201310197478.3[P]. 2013-08-21.
- [49] 蒋汉祥, 朱子宗, 陈鹏辉, 等. 电解铝阳极炭块溶液浸渍氧化处理[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2001(6): 82-84.  
JIANG Hanxiang, ZHU Zizong, CHEN Penghui, et al. Electrolytic aluminum anode carbon block solution impregnation optimization treatment[J]. Journal of Chongqing University(Natural Science Edition), 2001(6): 82-84.
- [50] 刘春. 抗氧化浸渍石墨材料的研制及其性能考察[J]. 炭素, 1999(1): 28-30.  
LIU Chun. Preparation and performance investigation of oxidation resistant impregnated graphite material[J]. Carbon, 1999(1): 28-30.
- [51] 赵胜利, 裴清华, 陈艳芳, 等. 电解铝阳极优化处理[J]. 轻金属, 2008(11): 36-38.  
ZHAO Shengli, CHANG Qinghua, CHEN Yanfang, et al. Optimized treatment of electrolytic aluminum anode[J]. Light Metals, 2008(11): 36-38.
- [52] 任耀剑, 孙智, 权改革, 等. 一种提高电解铝用炭阳极抗氧化性的方法; CN201310724749.6[P]. 2014-04-23.  
REN Yaojian, SUN Zhi, QUAN Gaige, et al. A method to improve oxidation resistance of carbon anodes for aluminum electrolysis; CN201310724749.6[P]. 2014-04-23.
- [53] 黄强, 卢丰玉, 黄治齐, 等. 一种高效硅硼体系浸渍剂配方及其制备与应用工艺; CN202111260354.6[P]. 2022-02-08.  
HUANG Qiang, LU Fengyu, HUANG Zhiqi, et al. Formulation and preparation process of an efficient silicon-boron system impregnant and its application; CN202111260354.6[P]. 2022-02-08.
- [54] 王丁, 王日昕. 一种铝灰综合利用制电解铝用炭阳极抗氧化涂料的方法; CN201910875417.5[P]. 2019-12-1.  
WANG Ding, WANG Rixin. A method for producing oxidation-resistant coatings for carbon anodes for aluminum electrolysis using comprehensive utilization of aluminum ash; CN201910875417.5[P]. 2019-12-1.
- [55] 程本军, 李贺松, 李茂, 等. 一种电解铝预焙阳极抗氧化绝缘涂料及其制备方法; CN201911310797.4[P]. 2021-03-16.  
CHENG Benjun, LI Hesong, LI Mao, et al. An oxidation resistant insulation coating for prebaked aluminum electrolytic anodes and its preparation method; CN201911310797.4[P]. 2021-03-16.
- [56] 林萍, 张峰. 铝电解用炭素阳极抗氧化涂层的性能研究[J]. 应用化工, 2011, 40(1): 41-44.  
LIN Ping, ZHANG Feng. Study on the properties of carbon anode anti-oxidation coating for aluminum electrolysis[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(1): 41-44.
- [57] 仲奇凡, 肖劲, 张振华, 等. 一种电解铝用预焙阳极防氧化涂料及其制备方法; CN202211397340.3[P]. 2023-04-04.  
ZHONG Qifan, XIAO Jin, ZHANG Zhenhua, et al. An oxidation resistant coating for prebaked anodes used in aluminum electrolysis and its preparation method; CN202211397340.3[P]. 2023-04-04.
- [58] 高宏权, 李庆余, 王红强, 等. 电解铝炭素阳极用氧化铝溶胶抗氧化复合涂层[J]. 轻金属, 2006(7): 52-54.  
GAO Hongquan, LI Qingyu, WANG Hongqiang, et al. Alumina sol anti-oxidation composite coating for electrolytic aluminum carbon anode[J]. Light Metals, 2006(7): 52-54.
- [59] 陶文举, 杨佳鑫, 王兆文, 等. 一种铝电解炭阳极抗氧化涂层及其制备方法; CN202210070662.0[P]. 2023-05-26.  
TAO Wenju, YANG Jiaxin, WANG Zhaowen, et al. An oxidation-resistant coating for aluminum electrolytic carbon anodes and its preparation method; CN202210070662.0[P]. 2023-05-26.
- [60] 孔亚鹏, 梁学民, 张建勋, 等. 一种从铝电解质浸出液中制取大粒径氟化铝产品的方法; CN202311512017.0[P]. 2024-01-12.  
KONG Yapeng, LIANG Xuemin, ZHANG Jianxun, et al. A method for producing large particle size aluminum fluoride products from aluminum electrolyte leaching solution; CN202311512017.0[P]. 2024-01-12.
- [61] 姚桢, 刘卫, 仲奇凡, 等. 一种铝电解含碳危险废弃物的资源化处理方法; CN202310142393.9[P]. 2023-04-28.  
YAO Zhen, LIU Wei, ZHONG Qifan, et al. Resource utilization method for hazardous carbon containing waste from aluminum electrolysis; CN202310142393.9[P]. 2023-04-28.
- [62] 张佳伟. 一种炭阳极防氧化液体涂料及其制备方法; CN202211249599.3[P]. 2023-03-14.  
ZHANG Jiawei. A liquid oxidation resistant coating for carbon anodes and its preparation method; CN202211249599.3[P]. 2023-03-14.
- [63] 郎光辉, 李建军, 张法利, 等. 预焙炭阳极用石墨烯复合保护层的制备方法; CN201811039562.1[P]. 2020-08-14.  
LANG Guanghui, LI Jianjun, ZHANG Fali, et al. Preparation method of graphene composite protective layer for prebaked carbon anodes; CN201811039562.1[P]. 2020-08-14.
- [64] 李厚献, 谢有赞, 李真. 高温抗氧化涂胶; CN201210349720.X[P]. 2014-07-16.  
LI Houxian, XIE Youzan, LI Zhen. High temperature oxidation resistant coating; CN201210349720.X[P]. 2014-07-16.
- [65] 石忠宁, 董少森, 王兆文, 等. 一种提高铝电解用炭素阳极抗氧化的方法; CN200710011881.7[P]. 2007-12-12.  
SHI Zhongning, DONG Shaosen, WANG Zhaowen, et al. A

- method to improve oxidation resistance of carbon anodes for aluminum electrolysis: CN200710011881.7 [P]. 2007 - 12 - 12.
- [66] 梁天权, 陈鹏彬, 何奥平, 等. 一种铝电解炭阳极自愈高阻氧防高温氧化复合涂层及制备方法: CN202310786779.3 [P]. 2023 - 09 - 29.  
LIANG Tianquan, CHEN Pengbin, HE Aoping, et al. A self-healing high resistance oxygen and high-temperature oxidation composite coating for aluminum electrolytic carbon anodes and its preparation method: CN202310786779.3 [P]. 2023 - 09 - 29.
- [67] 李清材, 范永宁, 于建龙, 等. 一种电解铝预焙碳阳极陶瓷基高温抗氧化涂料及其制备方法: CN201911337979.0 [P]. 2020 - 04 - 21.  
LI Qingcai, FAN Yongning, YU Jianlong, et al. A ceramic-based high temperature oxidation resistant coating for prebaked carbon anodes in aluminum electrolysis and its preparation method: CN201911337979.0 [P]. 2020 - 04 - 21.
- [68] 王博一. 一种电解铝预焙阳极防氧化涂料及其制备方法: CN201710041749.4 [P]. 2019 - 04 - 09.  
WANG Boyi. An oxidation resistant coating for prebaked anodes in aluminum electrolysis and its preparation method: CN201710041749.4 [P]. 2019 - 04 - 09.
- [69] 胡聪聪, 罗英涛, 苏自伟. 表面喷铝对炭阳极抗氧化性的影响[J]. 铝镁通讯, 2015(1): 30 - 31.  
HU Congcong, LUO Yingtao, SU Ziwei. Effect of surface spraying aluminum on oxidation resistance of carbon anodes [J]. Aluminum Magnesium Communications, 2015(1): 30 - 31.

## Research progress on oxidation resistance technology of carbon anodes in aluminum electrolysis

XU Lei, LIU Aimin, LIU Fengguo, HU Xianwei, SHI Zhongning

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multimetal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** In the process of aluminum production, the carbon anode participates in the electrolytic reaction. The theoretical carbon consumption is 333 kg/t-Al, but the real consumption of the carbon anode often exceeds this theoretical amount. By analyzing the consumption mechanism of the carbon anode during aluminum electrolysis, it is found that the extra consumption of the carbon anode includes chemical and mechanical consumption. The oxidation of the carbon anode at high temperatures is the main cause of both types of consumption, either directly or indirectly. Currently, the main technologies to improve the oxidation resistance of carbon anodes include substrate modification, solution impregnation, and anti-oxidation coatings. Specific measures for substrate modification include altering the calcination temperature of petroleum coke and the baking temperature of the carbon anode, adjusting the sulfur and trace element content in the carbon anode, and using additives in the production of anode carbon blocks. Solution impregnation technology uses impregnating agents such as aluminum chloride and boron-containing compounds to enhance the oxidation resistance of the anode. Anti-oxidation coating technology involves using electrolyte coatings, carbon-based coatings, ceramic coatings, or aluminum coatings. Among these, coating protection is an important research direction for improving the oxidation resistance of carbon anodes. The cost, oxidation resistance effect, and adhesion to the carbon substrate are key research focuses for anti-oxidation coatings.

**Key words:** aluminum electrowinning; carbon anode; antioxidant; matrix modification method; solution immersion method; coating method