

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 5322-83
(22) Přihlášeno 14 07 83

(40) Zveřejněno 11 06 89
(45) Vydáno 01 11 89

(11) 254 403

(13) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 23 F 13/00

(75)

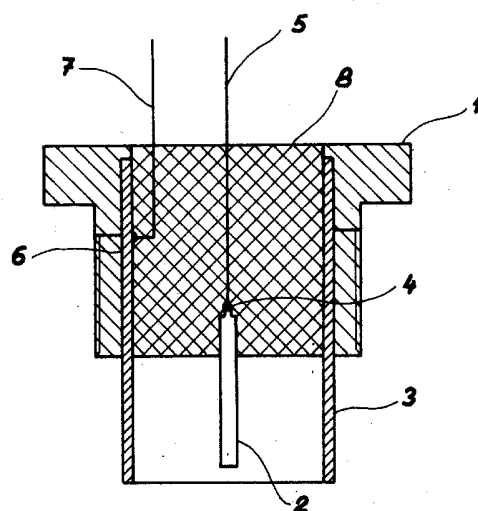
Autor vynálezu

BARTEL VLASTIMIL ing., PRAHA
BYSTRIANSKÝ JAROSLAV ing. CSc., TŘINEC
MOKRÁ MILUŠE ing.
NOVÁK PAVEL ing. CSc.
PAYER VLADIMÍR
PODVAL JAROSLAV ing.
VESELÁ LUDMILA ing., PRAHA

(54)

Referentní elektroda pro systémy elektrochemické
ochrany průmyslových zařízení

(57) Řešením se odstraňují potíže s malou životností referentní elektrody při elektrochemické - anodické nebo katodické ochraně průmyslových zařízení, odstraňuje se údržba a nutnost používat přístroje s vysokým vstupním odporem a stíněné přívodní vodiče, respektive převodníky signálu. Podstatou řešení je elektroda a protielektroda umístěné v nebo na elektricky izolačním tělese s izolantem, který kryje jejich spoje s přívodními vodiči polarizačního proudu a současně je polohově fixuje a chrání. Elektroda musí být vyrobena z elektronově vodivého materiálu, jehož polarizační křivka obsahuje alespoň 1 úsek se strmostí nanejvýš 200 mV na dekádu proudové hustoty a protielektroda musí být z elektricky vodivého materiálu. Elektroda je prostřednictvím protielektrody a přívodních vodičů trvale polarizována katodicky nebo anodicky z vnějšího zdroje stejnosměrného napětí tak, aby se její potenciál nacházel uvnitř řečeného úseku se strmostí maximálně 200 mV na dekádu proudové hustoty. Řešení umožňuje vyrobit referentní elektrodu, která má extrémně dlouhou životnost, nevyžaduje údržbu a lze ji použít i při velmi vysokých teplotách a tlacích elektrolytu.



1

Vynález se týká referentní elektrody pro systémy elektrochemické ochrany průmyslových zařízení.

Při elektrochemické ochraně - anodické nebo katodické - průmyslových zařízení je nutno v převážné míře používat referentní elektrody, které jsou zdrojem referentního napětí, se kterým se porovnává potenciál elektrochemicky chráněného zařízení.

Doposud známé referentní elektrody, které se používají při elektrochemické ochraně průmyslových zařízení, mají obvykle malou životnost nebo vyžadují častou inspekci, údržbu, popř. doplňování reagensů, což je obvykle spojeno s nutností odstavit chráněné zařízení z provozu. Nutnou podmínkou spolehlivé funkce známých referentních elektrod je to, aby jimi procházel co nejmenší, pokud možno nulový proud. To klade vysoké nároky na konstrukci vstupních obvodů přístrojů, ke kterým jsou tyto referentní elektrody připojeny, i na přívodní vedení k nim. Ke snížení velikosti proudu procházejícího referentní elektrodou se často konstruují velkoploché elektrody s plochou až 100 cm^2 i více a vstupní odpor připojených přístrojů se volí 10^6 až 10^{14} ohmů. To vyžaduje použití stíněných, resp. kompenzačních přívodních vedení. Přesto při přenosech signálu na delší vzdálenost vznikají často potíže s rušením cizími elektromagnetickými poli, která jsou v průmyslových podmínkách velmi silná. Proto je nutno používat i předzesilovače a převodníky signálu, umístěné co nejbližší referentní elektrodě a odpovídající dekodéry ve vstupních obvodech připojených přístrojů. Navíc nejčastěji používané referentní elektrody obsahují obvykle určité množství drahého kovu (platinu, stříbro) nebo jedovaté látky (rtuť a její sloučeniny). Další nevýhodou známých referentních elektrod je to, že se jen obtížně miniaturizují.

Všechny tyto skutečnosti vedou ke složitým a drahým systémům elektrochemické ochrany, vyžadujícím obsluhu s údržbou, provozní náklady jsou vysoké. Pokud se z ekonomických důvodů zvolí kompromisní řešení a referentní elektroda se zatíží vyšší proudovou hustotou, stabilita jejího potenciálu není dobrá, dochází k nedefinovanému polarizačnímu posunu a obvykle i životnost elektrody je nižší, pokud se elektrochemickou reakcí spotřebují reagenty, které jsou k její funkci nezbytné.

Zcela specifické problémy se vyskytují při použití referentních elektrod pro anodickou ochranu van na chemické, bezproudové vylučování kovů, příkladně chemické niklování. Vlastností lázní pro chemické vylučování kovů je, že jakýkoliv předmět do nich ponořený se dříve nebo později pokryje daným kovem. To v případě referentních elektrod znamená, že přestanou plnit svoji funkci.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje referentní elektroda pro systémy elektrochemické ochrany průmyslových zařízení v elektrolytech, skládající se

2

z tělesa 1, (které může současně sloužit jako držák nebo průchodka do elektrochemicky chráněného zařízení) vyrobeného z elektricky nevodivého materiálu, v němž nebo na němž jsou vzájemně elektricky izolovaně umístěny elektroda 2 a protielektroda 3, spojené spoji 4 a 6 s přívodními vodiči 5 a 7 polarizačního proudu. Elektroda 2, protielektroda 3 a jejich spoje 4 a 6 s vodiči 5 a 7 jsou v tělese 1 nebo na tělese 1 polohově fixovány a současně chráněny před vnějším prostředím izolantem 8, který může též být jednodílnou součástí izolačního tělesa 1. Elektroda 2 musí být vyrobena z elektro nově vodivého materiálu, jehož polarizační křivka 10 obsahuje alespoň jeden úsek 11 (na křivce 10 mezi body A a B), jehož strmost musí být (číselně) menší než 200 mV na dekádu proudové hustoty. Protielektroda 3 musí být vyrobena z elektricky vodivého materiálu. Po ponoření do elektrolytu je elektroda 2 prostřednictvím protielektrody 3 a přívodních vodičů 5 a 7 trvale katodicky nebo anodicky polarizována z vnějšího zdroje stejnosměrného napětí tak, aby se její potenciál nacházel uvnitř (s výhodou uprostřed) uvedeného úseku 11 křivky 10. Protielektroda 3 může být umístěna samostatně ve zvláštním izolačním tělese 1 nebo může být místo ní použito přímo elektrochemicky chráněné zařízení nebo jeho katoda, resp. anoda.

Elektrochemickou reakcí, kterou se při trvalé proudové polarizaci získá konstantní referentní napětí, může být v případě anodického proudu oxidace některé složky korozního prostředí, korozní anodická reakce - rozpouštění polarizovaného kovu, vylučování plynů - kyslíku, chlóru apod. V případě katodického proudu pak redukce některé složky korozního prostředí, depolarizační reakce korozního děje, vylučování kovů, vývoj vodíku apod.

Hlavní výhodou referentní elektrody podle vynálezu je časová stabilita jejího potenciálu bez nutnosti kontroly, údržby, doplňování reagensů apod., a to i při vysokých teplotách, kdy jiné referentní elektrody selhávají. Další velmi podstatnou výhodou tohoto způsobu je možnost připojit přístroje s malým vstupním odporem řádu kiloohmů, proto je možno vyloučit použití stíněného vedení, předzesilovačů, převodníků apod. Polarizační proudy mohou být až několikařádkově vyšší než běžně se vyskytující rušení.

Referentní elektroda podle vynálezu má extrémně dlouhou životnost srovnatelnou s životností elektrochemicky chráněného zařízení. Její velmi jednoduchá konstrukce umožňuje přizpůsobit ji všem požadavkům, včetně těsnosti při vysokém tlaku.

Vynález je blíže vysvětlen na dále uvedených příkladech.

Příklad 1

Na obrázku 1 je schematická polarizační křivka 10 niklu v kapalném hnojivu na bázi močoviny, NH_4NO_3 a vody při 20°C . Na ose y je vynesena

3

v logaritmických souřadnicích proudová hustota v $A \cdot m^{-2}$ na niklovém povrchu, na ose x v lineárních souřadnicích potenciál niklu ve V. Pro anodickou část křivky 10 (zhruba od potenciálu -0,22 V do +1,7 V) platí kladná znaménka proudové hustoty j, pro katodickou část křivky 10 (od -0,22 V do -1,0 V) je proudová hustota j záporná. V katodické oblasti (mezi body A a B) vidíme úsek 11, jehož strmost je 120 mV na dekádu proudové hustoty, konkrétně v oblasti proudových hustot 0,1 až 100 $A \cdot m^{-2}$, je tedy menší než požadovaných 200 mV na dekádu. Proto lze pro toto hnojivo použít katodicky polarizovanou niklovou elektrodu. Při proudové hustotě 10 $A \cdot m^{-2}$, je potenciál niklu -0,83 V proti SKE a tato hodnota se při kolísání proudu v rozmezí 50 až 200 % nezmění o více než 40 mV. Při tomto potenciálu nemá nikl korozní rychlost větší než 0,01 mm $\cdot a^{-1}$. Anodicky polarizovanou niklovou elektrodu (úsek mezi body C a D na křivce 10 má také vyhovující strmost) nelze použít, protože v oblasti potenciálů nad +1,4 V koroduje nikl rychlostí větší než 10 mm $\cdot a^{-1}$.

Na obrázku 2 je řez polarizovanou niklovou referentní elektrodou pro nádrže na kapalná hnojiva s anodickou ochranou podle vynálezu. V ose válcového tělesa 1 z polypropylénu, které je současně průchodkou do stěny nádrže, je umístěna niklová elektroda 2 spojená spojem 4 s přívodním kabelem 5 polarizačního proudu a obklopená trubkovou protielektrodou 3 z korozivzdorné ocele, která je spojem 6 připojena na přívodní vodič 7 polarizačního proudu. Oba spoje 4 a 6 jsou zality epoxidovou zálivkou 8, která je chrání před stykem s kapalným hnojivem z nádrže (na obrázku 2 zespoda) i před stykem s agresivitou vnější atmosféry (na obrázku 2 zeshora). Současně zálivka 8 fixuje elektrody 2 a 3 v tělese 1 v jejich polohách. Přívodní vodič 7 je připojen na kladný pól zdroje stejnosměrného napětí, který není zakreslen, vodič 5 na záporný pól téhož zdroje. Proudový okruh se uzavírá kapalným hnojivem. Povrch niklové elektrody je polarizován proudovou hustotou - 10 $A \cdot m^{-2}$ a probíhá na něm při potenciálu -0,83 V (SKE) redukce dusičnanů, kterých je v roztoku velký přebytek.

Příklad 2

Na obrázku 3 je řez polarizovanou měděnou elektrodou pro niklovací lázně ve vanách s anodickou ochranou. V tělese 1, které je současně držákem celé elektrody a je vyrobeno z polypropylénu, je umístěna elektroda 2 z mědi, na kterou je spojem 4 připevněn přívodní vodič 5 polarizačního proudu. Spoj 4 je chráněn pryžovou krytkou 9. Jako protielektroda slouží katoda systému anodické ochrany, která není na obrázku zakreslena.

Potenciál měděné elektrody 2 v niklovací lázni při 90 °C je katodickou polarizací proudovou hustotou 0,01 $A \cdot m^{-2}$ udržován na hodnotě -0,66 V proti SKE. Při tomto potenciálu na elektrodě 2 dochází k redukci nikelnatých iontů, kterých je

4

v elektrolytu dostatek, na kovový nikl. Zvolená proudová hustota byla vybrána z úseku polarizační křivky se strmostí 10 mV na dekádu proudové hustoty.

Příklad 3

Na obrázku 4 je řez polarizovanou elektrodou pro katodickou ochranu bělicích věží buničiny. V tělese 1, vyrobeném z lisovací hmoty na bázi furalové pryskyřice plněné skelným prachem ve tvaru příruby je upevněna titanová polarizovaná elektroda 2. Přívodní vodič 5 polarizačního proudu je spojen s elektrodou 2 spojem 4. Povrch ponořené části elektrody 2 je pokryt kysličníky ruthenia 12, které představují vlastní aktivní část elektrody, na níž probíhá vylučování chlórů. Jako protielektroda je použita anoda systému katodické ochrany bělicí věže, která není na obrázku zakreslena. Na polarizační křivce elektrody 2 v bělicím roztoku buničiny, obsahujícím chloridy, je v anodické oblasti úsek se strmostí menší než 2 mV na dekádu proudové hustoty. Polarizujeme-li elektrodu 2 při 40 °C proudovou hustotou 1 $A \cdot m^{-2}$, je její potenciál +1,15 V proti SKE a nezmění se o více než 10 mV i při poklesu proudové hustoty na 1 promile původní hodnoty.

Referentní elektrodu podle vynálezu lze použít v celém chemickém, energetickém a elektrotechnickém průmyslu při elektrochemické ochraně, ať už proti korozi nebo proti nežádoucímu vylučování složek roztoku. Další výhodou referentní elektrody podle vynálezu je možnost její enormní miniaturizace až na mikroskopickou úroveň, což by umožnilo její použití v lékařství a biologii a dále velká tvarová, konstrukční a materiálová variabilita, což umožňuje velkosériovou výrobu a její automatizaci. Pro výrobu lze použít velkosériové technologie vytlačování, vstřikování a lisování, resp. tváření.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Referentní elektroda pro systémy elektrochemické ochrany průmyslových zařízení v elektrolytech, vyznačující se tím, že v tělese (1) nebo na tělese (1) vyrobeném z elektricky nevodivého materiálu jsou vzájemně elektricky izolovaně umístěny elektroda (2) z elektronově vodivého materiálu, jehož polarizační křivka (10) obsahuje alespoň 1 úsek (11) o maximální strmosti 200 mV na dekádu proudové hustoty - například niklu, mědi nebo titanu, pokrytého kysličníky ruthenia - dále protielektroda (3) z elektricky vodivého materiálu - například korozivzdorné oceli - a spoje (4) a (6) elektrody (2) a protielektrody (3) s přívodními vodiči (5) a (7) polarizačního proudu, chráněné před vnějším prostředím a současně polohově fixovány izolantem (8), přičemž po ponoření do elektrolytu je elektroda (2) trvale katodicky nebo anodicky polarizována z vnějšího zdroje stejno-

5

uvnitř uvedeného úseku (11) polarizační křivky (10).

2. Referentní elektroda podle bodu 1, vyznačující se tím, že izolant (8) může být jednodílnou součástí tělesa (1).

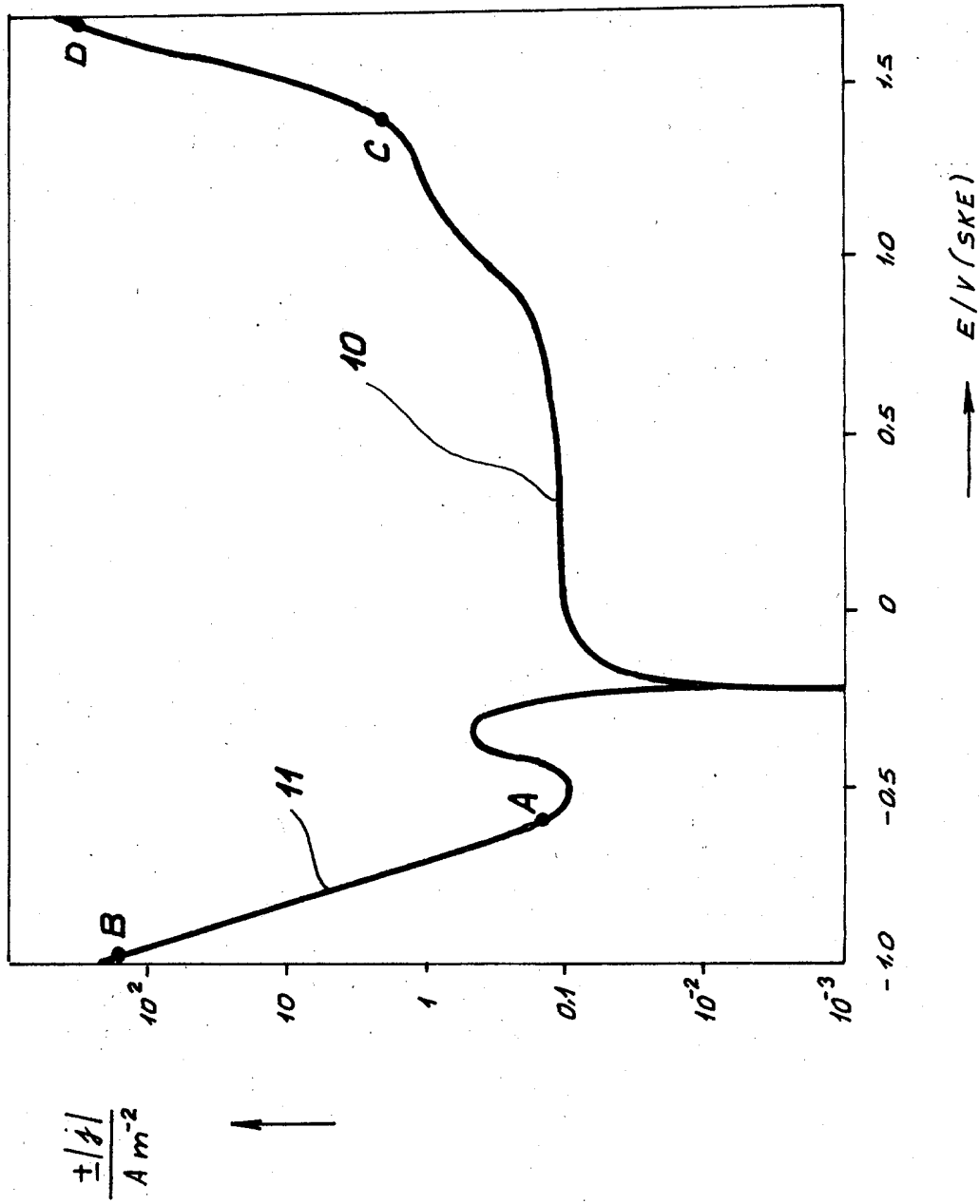
3. Referentní elektroda podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že těleso (1) může současně sloužit jako držák nebo průchodka do elektrochemicky chráněného zařízení.

4. Referentní elektroda podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že protielektroda (3) může být umístěna v samostatném tělese (1).

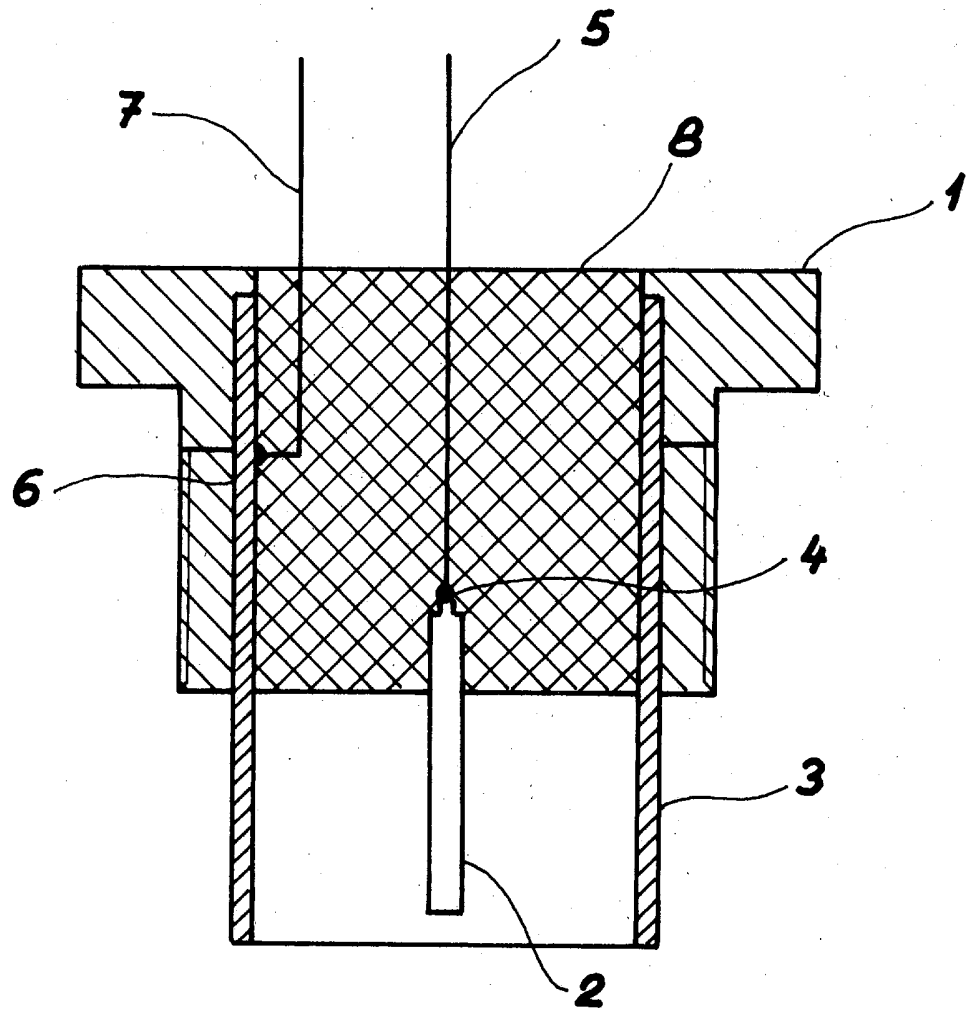
5. Referentní elektroda podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jako protielektroda může být použito přímo elektrochemicky chráněné zařízení nebo jeho katoda, respektive anoda.

6. Referentní elektroda podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že spoje (4) a (6) kabelů (5) a (7) mohou být provedeny mimo těleso (1).

4 výkresy

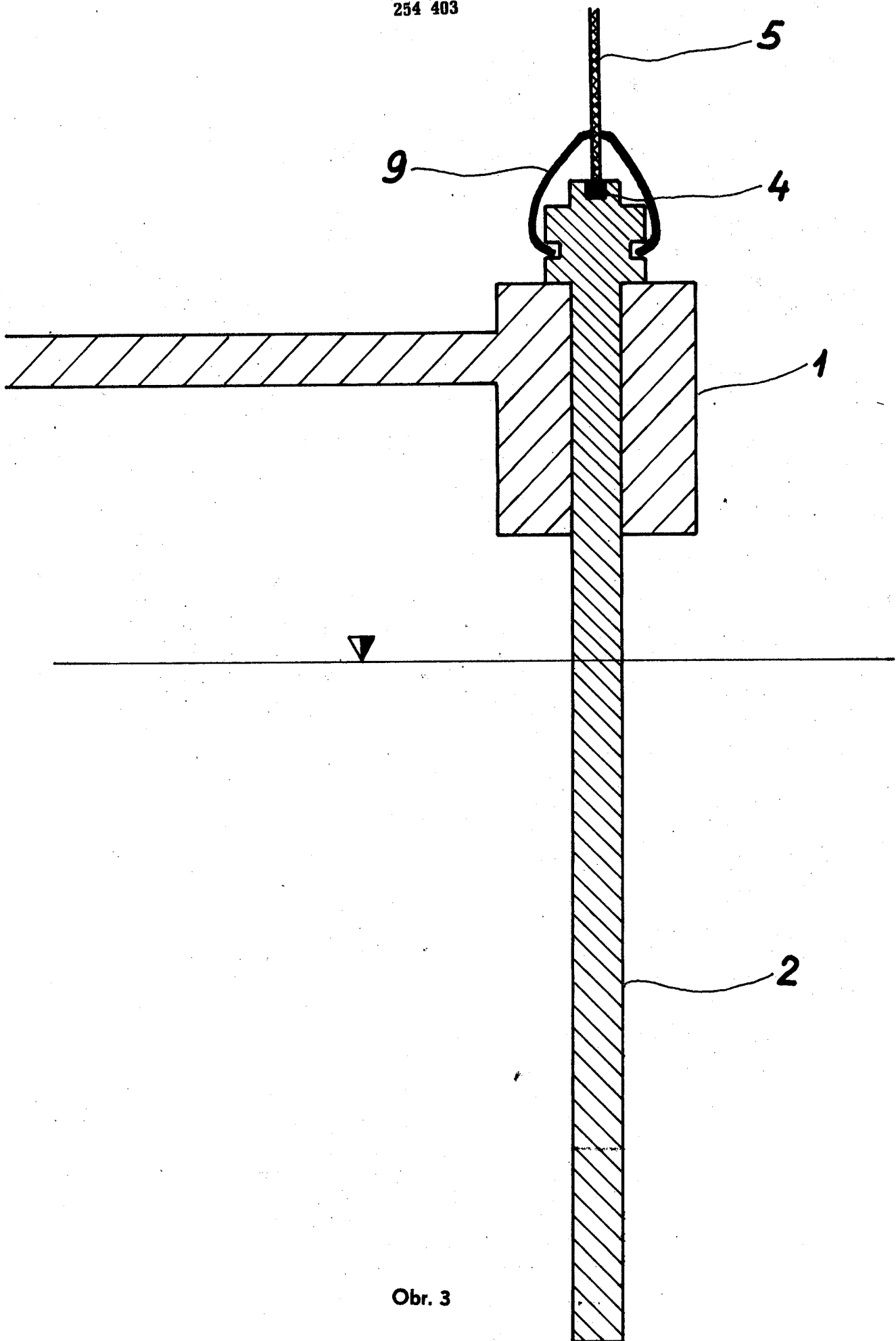


Obr. 1



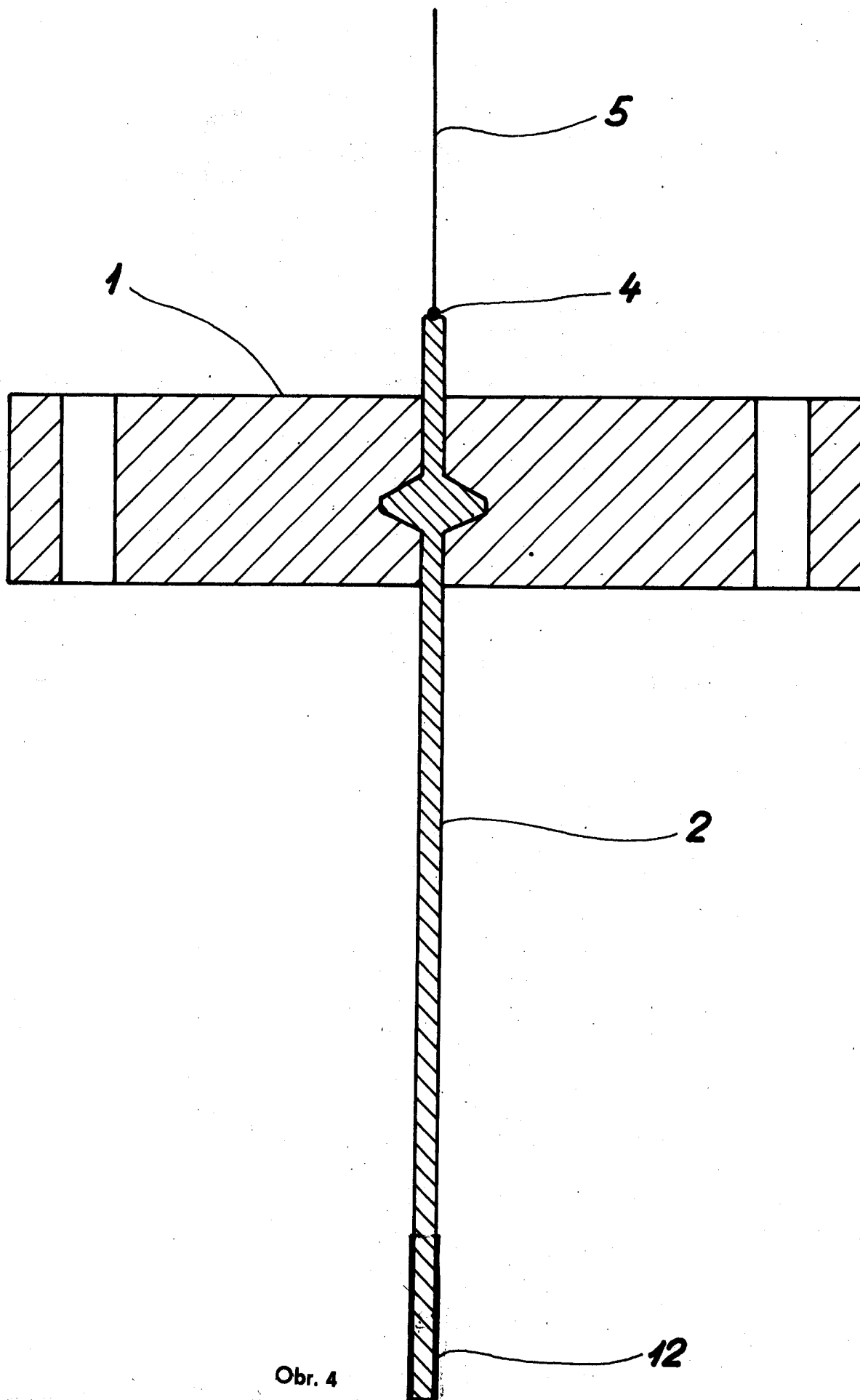
Obr. 2

254 403



Obr. 3

254 403



Obr. 4

Vytiskly Moravské tiskařské závody,
střed. 11 100, tř. Lidových milicí 3, Olomouc

Cena: 2,40 Kčs