



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.11.77 (P. 202457)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1981

Int. Cl.²

C23F 13/00

C25C 7/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Instytut Chemii (Warszawa)

Twórcy wynalazku: Romuald Juchniewicz, Wojciech Sokólski, Sławomir Sadowski, Henryk Strzelecki, Andrzej Widuchowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób zabezpieczania przed korozją elektrolityczną króćców metalowych w instalacjach elektrochemii przemysłowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zabezpieczania przed korozją elektrolityczną króćców metalowych w instalacjach elektrochemii przemysłowej, w których stosuje się wymuszony obieg elektrolitu oraz wspólne zasilanie prądowe szeregu komórek elektrolitycznych, jak np. w procesach hydroelektrometalurgii lub elektorafinacji metali.

W dotychczasowych rozwiązaniach przemysłowych instalacji elektrochemicznych do wykonania elementów układu cyrkulacji elektrolitu, jak rurociągi, zbiorniki, króćce, itp. stosuje się materiały niemetalowe w postaci np. materiałów mineralnych, tworzyw sztucznych, materiałów metalowych pokrytych wykładzinami niemetalowymi, przy czym dobór danego tworzywa uzależniony jest od jego odporności na oddziaływanie chemiczne elektrolitu, stosowanego w danym procesie. W niektórych przypadkach do wykonania elementów układu cyrkulacji elektrolitu stosuje się ołów.

Niedogodnością w stosowaniu podanych wyżej materiałów jest ich niska wytrzymałość mechaniczna, mała odporność termiczna, kruchość oraz utrudnione i kosztowne wykonawstwo w przypadku np. wykładzin niemetalowych na metalach.

W tym stanie rzeczy najkorzystniejszym rozwiązaniem materiałowym układu cyrkulacji elektrolitu było by wykonanie wszystkich jego elementów z jednolitego tworzywa metalowego o dostatecznie wysokiej wytrzymałości mechanicznej

2

i dobrej odporności na korozyjne działanie elektrolitu. Przykładowo, w procesach hydroelektrometalurgii lub elektorafinacji miedzi, gdzie elektrolitem jest roztwór siarczanu miedziowego zakwaszony kwasem siarkowym, tworzywem spełniającym powyższe wymagania może być stal kwasoodporna typu 18/8, stabilizowana tytanem. Jednak poważną przeszkodą w zastosowaniu stali kwasoodpornej lub innego tworzywa metalowego o podobnych cechach wytrzymałościowych i odporności korozyjnej w danym elektrolicie na elementy układu cyrkulacji elektrolitu w przemysłowych instalacjach elektrochemicznych jest możliwość wystąpienia korozji elektrolitycznej, spowodowanej wpływem prądu elektrycznego z jednej komórki elektrolitycznej do drugiej, która znajduje się w tym samym obiegu prądowym i jest przyłączona do wspólnego układu cyrkulacji elektrolitu, poprzez ten układ, wskutek występowania spadku napięcia pomiędzy tymi komórkami.

Wielkość wpływającego prądu zgodnie z prawami Ohma i Kirchhoffa jest wprost proporcjonalna do spadku napięcia między rozpatrywanymi komórkami elektrolitycznymi oraz odwrotnie proporcjonalna do rezystancji słupów elektrolitu między elektrodami roboczymi i położonymi najbliżej elementami metalowymi układu cyrkulacji elektrolitu, tzn. króćcami doprowadzającymi i odprowadzającymi elektrolit do i z komórek elektrolitycznych.

Korozja elektrolityczna wystąpi w strefach anodowych układu cyrkulacji elektrolitu, przy czym szybkość korozji będzie wprost proporcjonalna do natężenia prądu upływu. Skutkami korozji tego rodzaju jest przyspieszone roztwarzanie króćców znajdujących się w strefie anodowej oraz zanieczyszczanie elektrolitu produktami korozji.

Sposób zabezpieczenia przed korozją elektrolityczną króćców metalowych w instalacjach elektrochemii przemysłowej według wynalazku polega na tym, że w strumieniu elektrolitu pomiędzy króćcem metalowym doprowadzającym i/lub odprowadzającym elektrolit do elektrolizera a elektrolizerem umieszcza się elektrodę kompensującą przy pomocy której wytwarza się pole elektryczne kompensujące prąd korozji elektrolitycznej króćca z jednoczesnym spolaryzowaniem go do wartości potencjału elektrochemicznego, odpowiadającego stanowi odporności korozyjnej metalu, z którego wykonany jest króciec, przy czym elektroda kompensująca oddzielona jest elektrycznie od końcówki króćca i elektrolizera.

Elektroda kompensująca posiada kształt cylindryczny i wykonana jest z materiału odpornego na roztwarzanie anodowe w danych warunkach oraz połączona jest przewodem elektrycznym poprzez rezystor regulacyjny z dodatnim biegunem źródła prądu stałego zasilającego elektrolizery.

Elektroda kompensująca wykonana jest z ołowiu lub stopu ołowiu ze srebrem i/lub antymonem, platyny lub innych metali z grupy platynowców w postaci litej lub naniesionej jako cienka powłoka o grubości kilku μm na podłożu tytanowym, tantalowym lub niobowym oraz w postaci biektrody z ołowiu lub jego stopu jak podano wyżej z wkładkami z platyny lub platynowanego tytanu. Metalowy króciec wykonany jest ze stali kwasoodpornej. Jako elektrolit stosuje się siarczan miedzi zakwaszony kwasem siarkowym, siarczan cynku zakwaszony kwasem siarkowym.

Sposób zabezpieczenia przed korozją elektrolityczną króćców ilustruje bliżej rysunek, na którym fig. 1 pokazuje ogólny schemat połączenia układu z elektrodą kompensującą umieszczoną przy króćcu doprowadzającym i odprowadzającym, a fig. 2 pokazuje usytuowanie elektrody kompensującej.

Jak pokazuje fig. 1, w strumieniu elektrolitu 1 pomiędzy króćcem metalowym doprowadzającym 2 i — odprowadzającym 2a elektrolit 1 a elektrolizerem 3 umieszczone są odpowiednie elektrody kompensujące 4 i 4a oddzielone elementami izolującymi 5 i 5a o grubości od kilku do kilkudziesięciu mm. Elementy izolujące 5 i 5a oraz elektrody kompensujące 4 i 4a znajdują się w przewodach z gumy lub tworzywa sztucznego 6 i 6a naciągniętych na króćce 2 i 2a. Elektrody kompensujące 4 i 4a posiadają kształt cylindryczny i połączone są przewodami 7 i 7a poprzez rezystor regulacyjny 8 i 8a i przewód 9 i 9a z dodatnim biegunem źródła prądu stałego 10 zasilającego elektrolizery.

Na figurze 2 szczegół A ilustruje usytuowanie

elektrody kompensującej 4 przy króćcu doprowadzającym 2, a szczegół B ilustruje usytuowanie elektrody kompensującej przy króćcu doprowadzającym 2a.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na zahamowaniu korozji elektrolitycznej króćców, stanowiących elementy metalowego układu cyrkulacji elektrolitu oraz na wyeliminowaniu zanieczyszczenia elektrolitu produktami korozji. Stwarza to możliwość szerszego stosowania tworzyw metalowych w układach cyrkulacji elektrolitu w przemysłowych instalacjach elektrochemicznych.

Sposób zabezpieczania przed korozją elektrolityczną króćców metalowych w instalacjach elektrochemii przemysłowej ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Do króćca 2 ze stali kwasoodpornej, doprowadzającego elektrolit w postaci siarczanu miedzi zakwaszonego kwasem siarkowym do elektrolizera w instalacji elektrorafinacji miedzi, poprzez element izolujący 5 w postaci kształtki winidurowej o grubości ok. 5 mm przyłącza się elektrodę kompensującą 4, która wykonana jest w postaci tulejki z ołowiu. Elektrodę łączy się przewodem elektrycznym 7 poprzez rezystor 8 i przewód 9 z dodatnim biegunem źródła prądu stałego 10, zasilającego obieg elektrorafinacji, w którym znajduje się rozpatrywany elektrolizer. Przed przyłączeniem elektrody 4 pomiar potencjału króćca wykazuje wartość ok. +1.100 mV względem nasyconej elektrody kalomelowej, zwanej dalej NEK, co odpowiada stanowi transpasywnemu stali kwasoodpornej w danych warunkach.

Po wytworzeniu pola elektrycznego za pomocą przepływającego przez elektrodę kompensującą 4 prądu o natężeniu 300 mA prąd korozji elektrolitycznej króćca 2 całkowicie kompensuje się, zaś pomiar potencjału króćca 2 wykazuje wartość +200 mV względem NEK, co odpowiada stanowi pasywnemu stali kwasoodpornej w danych warunkach.

Przykład II. Do króćca 2a ze stali kwasoodpornej, odprowadzającego elektrolitu 1 w postaci siarczanu cynku zakwaszonego kwasem siarkowym z elektrolizera 3 w instalacji elektrolitycznej otrzymywania cynku, poprzez element izolujący 5a w postaci kształtki z poliamidu o grubości ok. 15 mm przyłącza się cylindryczną elektrodę kompensującą 4a wykonaną z platynowanego tytanu. Elektrodę 4a łączy się przewodem elektrycznym 7a poprzez rezystor regulacyjny 8a i przewód 9a z dodatnim biegunem źródła prądu stałego 10 zasilającego elektrolizery. Przed przyłączeniem elektrody 4a pomiar potencjału króćca 2a wykazuje wartość ok. +1120 mV względem NEK, co odpowiada stanowi transpasywnemu stali kwasoodpornej w danych warunkach. Po wytworzeniu pola elektrycznego za pomocą przepływającego przez elektrodę kompensującą 4a prądu o natężeniu 280 mA, prąd korozji króćca 2a całkowicie kompensuje się i następuje zatrzymanie procesu elektrokorozi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zabezpieczenia przed korozją elektrolityczną metalowych króćców w instalacjach elektrochemii przemysłowej, **znamienny tym**, że w strumieniu elektrolitu pomiędzy króćcem metalowym doprowadzającym i/lub odprowadzającym elektrolit do/z elektrolizera umieszcza się odpowiednio elektrodę kompensującą, przy pomocy której wytwarza się pole elektryczne kompensujące prąd korozji elektrolitycznej króćca z jednoczesnym spolaryzowaniem go do wartości potencjału elektrochemicznego, odpowiadającego stanowi odporności korozyjnej metalu, z którego wykonany jest króciec, przy czym elektroda kompensująca oddzielona jest elektrycznie od końcówki króćca i elektrolizera.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się elektrodę kompensującą o kształcie cylindrycznym i wykonaną z materiału odpornego na roztwarzanie anodowe w danych warunkach.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się elektrodę kompensującą połączoną przewodem elektrycznym, poprzez rezystor regulacyjny i przewód, z dodatnim biegunem źródła prądu stałego zasilającego elektrolizery.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zabezpieczeniu poddaje się króćce ze stali kwasoodpornej.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako elektrolit stosuje się siarczan miedzi zakwaszony kwasem siarkowym, siarczan cynku zakwaszony kwasem siarkowym.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się elektrodę kompensującą, wykonaną z ołowiu lub stopu ołowiu ze srebrem i/lub antymonem, platyny lub innych metali z grupy platynowców w postaci litej lub naniesionej jako cienka powłoka o grubości kilku μm na podłożu tytanowym, tantalowym lub niobowym oraz w postaci biektrody z ołowiu lub jego stopu jak podano wyżej z wkładkami z platyny lub platynowego tytanu.

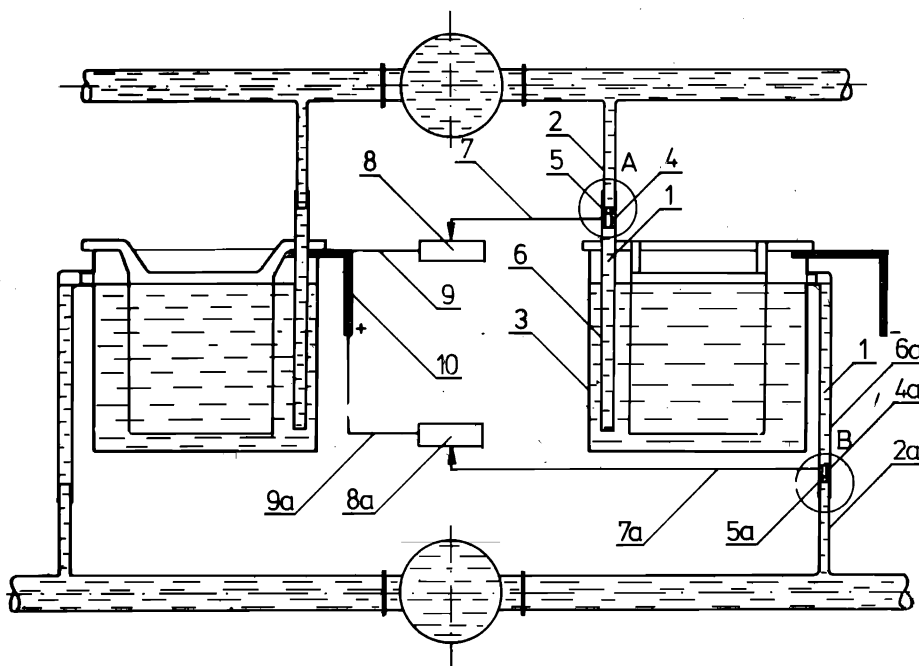
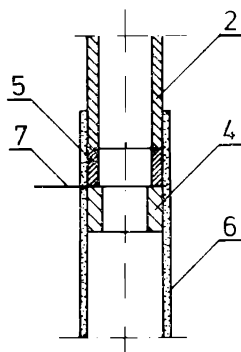


Fig.1

Szczegó! A



Szczegó! B

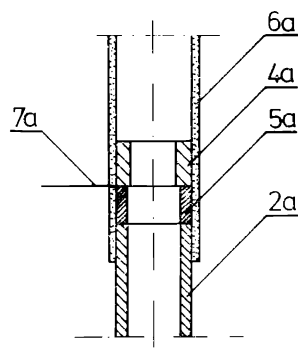


Fig.2