

УДК 620.197.5 + 541.138

*М. Ж. ЖУРИНОВ, К. К. ЛЕПЕСОВ, А. М. ЗАГОРЬЕВ, С. К. ТАЙБЕРГЕНОВА,
Н. З. ХАМАТДИНОВ, Ж. М. КАДРАЛИЕВА*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНЕТИТОВЫХ АНОДОВ НА ОСНОВЕ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Конвертерные шлаки медного производства с общим содержанием железа 41–57 мас. % являются перспективным материалом для изготовления плавящихся магнетитовых анодов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Высокое содержание меди, серы в виде сульфидов и натрия в виде сульфата в шлаках требует дополнительной очистки для коррозионной устойчивости электродов.

Одним из наиболее надежных способов предотвращения коррозии нефте-, газо- и водопроводных коммуникаций, обеспечивающих их длительную, безаварийную работу, служит катодная электрохимическая защита (КЭХЗ) стальных металлоконструкций. Перспективным и недефицитным материалом для систем катодной защиты являются магнетитовые аноды-заземлители, сочетающие в себе достаточную коррозионную стойкость с высокими токовыми нагрузками и низким удельным весом [1–3]. В качестве сырья для производства магнетитовых электродов могут использоваться не только природные руды, но и различные отходы техногенного характера с высоким содержанием железа.

Целью настоящей работы является исследование возможности синтеза магнетитовых анодов-заземлителей из конвертерных шлаков медного производства Балхашского горно-металлургического комбината.

Магнетитовые электроды готовили путем отливки расплавленного шлака в тонкостенные стальные трубки с внутренним диаметром 15–20 мм. Предварительно на внутренней поверхности трубок формировалась защитная пленка оксидов железа, препятствующая прилипанию отливок. Для этого трубки зачищали от ржавчины и обрабатывали смесью разбавленных серной и азотной кислот с последующей отмывкой и прокаливанием в печи [4]. Удаление трубок с поверхности электродов проводили путем обтачивания с последующим анодным растворением в 25% растворе NaCl [5].

Керамические электроды готовили путем прессования без связующего тщательно перемешанной шихты определенного состава в специальной пресс-форме при давлении 10^7 кг \cdot см $^{-2}$. Для прессования использовали фракции менее 63 мкм. Полученные заготовки размером 3,7x0,8x0,8 см спекали в течение 2–4 ч при температуре 1473 ± 10 К в резистивной печи СУОЛ 04.4/12 с последующим охлаждением в токе аргона при комнатной температуре.

Для обеспечения надежного электрического контакта участок токосъема электролитически покрывали оловом [5]. Электрическое сопротивление образцов на постоянном токе оценивали с помощью четырехзондового метода. Пористость образцов определяли волюмометрическим методом с пропиткой образцов водой под вакуумом [6].

Потенциодинамические кривые снимали на потенциостате ПИ-50-1.1 в термостатируемой электрохимической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством по стандартным методикам. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе. Коррозионные испытания электродов проводили в модельных растворах 0,05 М Na₂SO₄, 12% NaCl и в имитатах грунта, представляющих собой песок, смоченный до влажности 20% раствором 32,2 г/л NaCl, 6 г/л MgSO₄, 26 г/л MgCl₂. Испытания проводили круглосуточно, с подачей нагрузки от аккумуляторов. Коррозионный износ оце-

нивали по убыли массы электродов и по количеству железа, перешедшего в раствор, гравиметрическим и перманганатометрическим методами. Кислотостойкость образцов определяли по потере массы после кипячения в течение 1 ч в 10% растворе серной кислоты [7].

Сульфид одновалентной меди готовили восстановлением в толуоле предварительно восстановленного в водороде медного порошка и тонко-

дисперсной серы с последующим медленным нагреванием в атмосфере аргона до 1273 К. Полученные образцы прессовали по изложенной выше методике и отжигали в атмосфере аргона при температуре 1373 К в течение 1–3 ч.

Электроды, отлитые из конвертерных шлаков медного производства составов, указанных в табл. 1, обладали удельным сопротивлением 0,92–1,05 Ом·см, а в некоторых случаях и ниже,

Таблица 1. Зависимость удельного электрического сопротивления от состава электродов

№ п/п	Содержание основных фаз в электродах, масс.%									ρ, Ом см
	Fe общ.	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Cu	Pb	S	As	
1	51,5	27,4	15,5	0,62	0,13	3,7	0,4	2,42	0,12	0,9–1,1
2	50,5	32,3	18,5	0,35	2,14	2,8	0,74	0,4	–	1,3–2,6
3	46,7	28,7	22,7	0,45	2,65	2,4	–	–	–	3,3–6,4
4	55,4	–	18,0	–	–	2,7	–	–	–	0,4–0,7
5	55,0	24,9	18,9	–	–	1,8	–	–	–	0,8–1,3
6	49,7	21,1	24,1	–	–	1,6	–	–	–	0,8–1,3
7	50,6	–	12,2	–	–	5,6	–	6,67	–	0,1–0,2
8	54,6	–	18,4	–	–	5,8	–	–	–	0,4–0,5
9	57,4	28,5	18,9	–	–	2,0	–	–	–	1,7–2,2
10	49,4	8,0	18,8	–	–	1,6	–	–	–	1,3–1,5
11	54,8	38,0	17,0	0,28	–	3,3	–	–	–	2,0–2,5

что удовлетворяет величинам, рекомендованным в [8].

Из большого числа исследований не удалось установить четкой зависимости между удельным электрическим сопротивлением электродов и химическим составом шлаков, что можно связать с крайней неоднородностью последних. Если общее содержание железа и оксида кремния в электродах колеблется незначительно – от 41 до 55 и от 16 до 26 мас.% соответственно, то содержание магнетита может изменяться от 8 до 38 мас.%. Практически во всех электродах содержатся медь

до 1,0–6,2 мас.% и сера до 7,0 мас.%. По данным рентгеноструктурного анализа медь входит в состав шлака в виде как оксида, так и Cu₂S с орторомбической структурой. В состав некоторых электродов входит натрий до 2 мас.%, преимущественно в виде сульфата. Некоторые образцы содержат незначительные количества (менее 1 мас.%) свинца и мышьяка. Пористость электродов на основе шлаков различного состава колеблется в пределах 3,2–6,7%, удельный вес составляет около 4,4 г/см³.

Электроды разного состава характеризова-

Таблица 2. Коррозионный износ электродов на основе шлака (г год⁻¹) при плотности тока 100 А·м⁻² в 0,05 М Na₂SO₄ (4% в 12% NaCl)

№ образца (табл. 1)	Кислотостойкость, г·см ⁻² ·ч ⁻¹	Продолжительность испытаний, сут						
		5	10	15	20	25	30	35
1	0,061±0,004	60	195	95	95	–	64	–
2	0,063±0,017	36	40	–	38	–	36	–
3	0,080±0,013	131	102	67	82	70	76	83
3	–	67	69	65	70	68	–	–
4	0,061±0,003	248	211	191	179	–	159	–
5	0,075±0,012	306	250	212	143	–	73	–
6	0,085±0,021	310	305	245	237	–	132	–
7	0,148±0,011	1511	1832	–	1648	–	1924	–
8	0,102±0,014	562	318	–	304	–	274	–

Таблица 3. Коррозионный износ электродов на основе шлака (г год^{-1}) в имитатах грунта

ρ , Ом·см	i , $\text{А} \cdot \text{М}^{-2}$	Продолжительность испытаний, сут					
		7	11	24	28	32	42
6,4	100	166	178	237	154	143	114
3,8	160	72	69	138	168	164	121
3,5	100	212	12	46	40	66	29

Примечание. Исследован образец 3 (табл. 1).

лись различными коррозионными характеристиками в модельных средах (табл. 2, 3). Наиболее коррозионноустойчивыми во всех модельных средах оказались образцы № 1, 2 и 3. Скорость коррозии для них в стационарных условиях составляла $36\text{--}95 \text{ г А год}^{-1}$. Для остальных образцов скорость коррозии, особенно начальная, была в несколько раз выше. Особенно высокий коррозионный износ наблюдался на электроде № 7, который характеризовался относительно высоким содержанием меди, серы и сульфата натрия. Данные коррозионных испытаний были подтверждены при исследовании кислотостойкости образцов (см. табл. 2). Электроды с высоким коррозионным износом оказались наименее кислотостойкими.

На I – ц кривой электрода № 7 наблюдался очень высокий ток окисления при потенциалах, далеких от потенциала выделения кислорода (рис. 1). Потенциодинамические кривые наиболее коррозионноустойчивых электродов, как правило, характеризовались явно выраженной областью пассивации при потенциалах $0,3\text{--}1,6 \text{ В}$.

На некоторых образцах область пассивации была сужена до $0,9\text{--}1,6 \text{ В}$ за счет появления максимума тока при потенциалах $0,6\text{--}0,8 \text{ В}$. Электрод № 3, имеющий более высокий коррозионный износ, характеризовался наличием дополнительного максимума тока при потенциале $1,1 \text{ В}$. На электроде № 8 также наблюдались два максимума тока при потенциалах $0,7$ и $1,17 \text{ В}$ (рис. 2).

Для сравнения на этом рисунке приведена I – ц кривая, полученная на керамическом электроде из магнетита. Форма потенциодинамических кривых керамических электродов на основе вюститита практически не отличается от I – ц кривой магнетитового электрода, поэтому можно утверждать, что наблюдаемые максимумы тока не связаны с окислением двухвалентного железа.

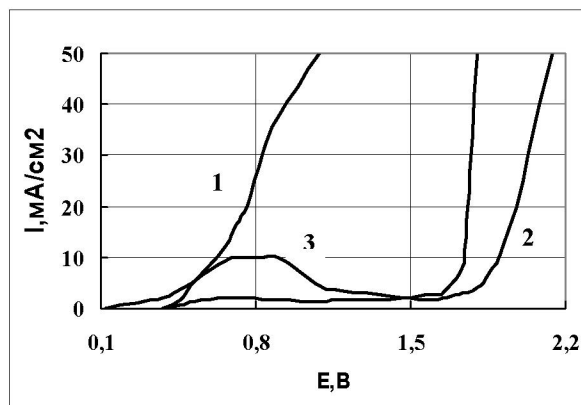


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые электродов: 1 – электрод из шлака №7; 2 – электрод из шлака №1; 3 – электрод из шлака №2 (табл. 1)

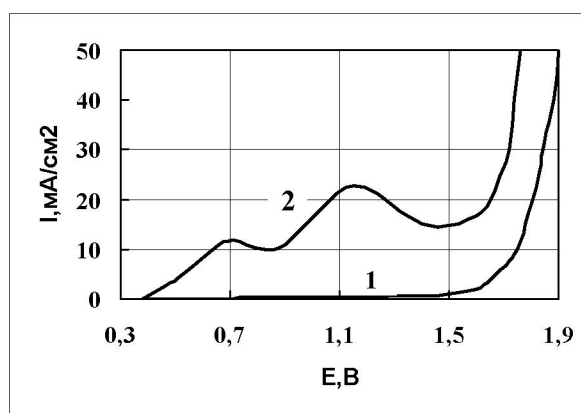


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые электродов: 1 – керамический электрод из Fe_3O_4 ; 2 – электрод из шлака №8 (табл. 1)

Для выявления характера электрохимического поведения анодов на основе шлаков исследованы влияние добавок металлической меди к магнетиту и электрохимическое поведение сульфата одновалентной меди в модельных коррозионных средах. Электроды с добавками меди готовили по методу керамической технологии.

Добавки меди увеличивают как удельное

Таблица 4. Зависимость удельного электрического сопротивления и коррозионного износа при плотности тока $100 \text{ А} \cdot \text{м}^2$ в $0,05 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ от содержания меди в электродах (продолжительность испытаний 288 ч)

№ образца п/п	Содержание меди, мас. %	ρ , Ом·см	Коррозионный износ ($\text{гА}^{-1}/\text{год}^{-1}$)	
			по железу	по меди
1	–	0,069–0,071	20,7	–
2	0,45	0,083	21,0	3,5
3	0,9	0,083–0,096	25,4	14,0
4	1,3	0,083–0,100	–	–
5	1,8	0,085–0,100	38,4	43,3
6	2,2	0,078–0,109	–	–
7	2,7	0,118–0,125	–	–
8	4,4	0,119–0,132	34,8	212,0
9	5,3	0,192–0,270	54,4	188,0
10	6,2	0,313	54,1	188,0

электрическое сопротивление, так и коррозионный износ электродов (табл. 4). Интересно отметить, что увеличение содержания меди способствует усилению коррозии магнетита.

Иными словами, влияние меди на электрохимические характеристики электродов неоднозначно. С одной стороны, в процессе термообработки происходит окисление меди со входом ионов в решетку магнетита, с другой – вполне вероятно протекание процесса восстановления магнетита до вюстита. Обе причины и снижают параметры магнетитовых электродов.

На I – ц кривых (рис. 3) наблюдается максимум тока в области потенциалов 0,5–0,6 В, интенсивность которого растет с увеличением со-

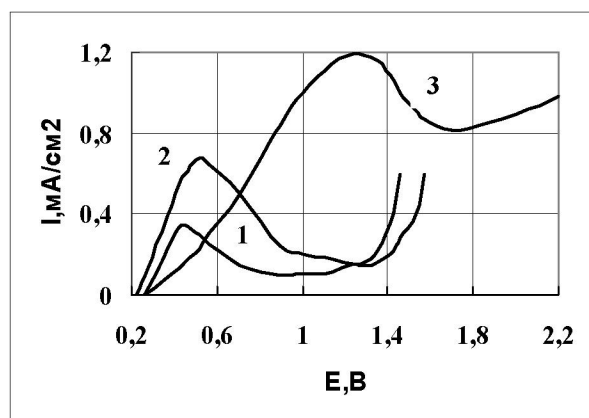
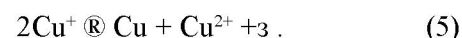
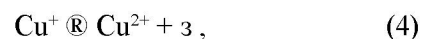
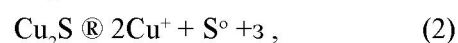
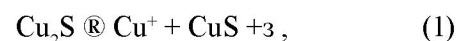


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые керамических электродов: 1 – электрод с добавками 1,3 мас. % меди; 2 – электрод с добавками 2,2 мас. % меди; 3 – электрод из сульфида меди

держания меди. Одновременно максимум смещается в анодную область.

Электроды, приготовленные из сульфата меди, характеризовались достаточно высокой электропроводностью – удельное электрическое сопротивление составляло 0,011–0,012 Ом·см. Однако коррозионный износ при плотности анодного тока $100 \text{ А} \cdot \text{м}^2$ в $0,05 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ достигал $1150 \text{ г} \cdot \text{год}^{-1}$. На потенциодинамических кривых электродов из сульфида меди наблюдался явно выраженный максимум тока при потенциалах 1,2–1,3 В (см. рис. 3).

По аналогии с электрохимическим поведением селена и теллура [9, 10] можно предположить протекание следующих анодных реакций:



Судя по характеру продуктов электрохимического растворения сульфида меди, которые представляли собой элементарную серу в виде желтоватого осадка и сульфат меди (характерное голубое окрашивание раствора), основными процессами, протекающими на аноде, являются реакции (2) и (4). Не исключена возможность образования ионов меди (11) и по реакции (5).

Сопоставление потенциодинамических кривых позволяет предположить, что наблюдаемые на электродах из шлака максимумы тока при потенциалах 0,5–0,6 и 1,1–1,2 В могут отвечать растворению как меди, так и сульфида меди соответственно.

На основании комплекса исследований установлено, что конвертерные шлаки медного производства с общим содержанием железа 41–57 мас. % могут применяться для изготовления плавящихся магнетитовых анодов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Температуры отливки составляют 1523–1573 К, что значительно ниже температуры плавления магнетита. При высоком содержании меди, серы в виде сульфидов и натрия в виде сульфата необходима дополнительная очистка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chatterjee S.S., Banerjee S.D. // 10th Int. Congr. Metal. Corros., Madras 7-11 Nov. 1987.2 New Delhi etc. 1987. С. 1001-1011.

2. Никитенко Е.А., Полюянова Н.О. Малорастворимые анодные материалы в системах катодной защиты трубопроводов // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. Обзорная информация. Вып. 11(22). 47 с.

3. Волин Г.А., Каганов Д.Д. Получение магнетитовых электродов // Журнал химической промышленности. 1993. Т. 16, № 9. С. 37-40.

4. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1981. С. 337.

5. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

6. Разина Н.Ф. Окисные аноды в водных растворах. Алма-Ата: Наука, 1982. 160 с.

7. Литовских И.Е., Дорофеев В.А. Камнелитейное производство. М.: Металлургия, 1965. 199 с.

8. Зорин А.Н., Коровников С.А., Никитенко Е.А. Магнетитовые аноды станций катодной защиты // Газовая промышленность. 1973. № 9. С. 31-33.

9. Мамыко С.Т., Павлюченко М.М., Покровский И.И. Самодиффузия меди в селениде меди // Весці АН БССР. Сер. хим. наук. 1973. №3. С. 14-18.

10. Козорин Л.Г., Макаров Г.В. Поведение берцеллианита Cu_2Se и венсита Cu_2Te в кислых растворах меди (II) // Химия и технология халькогенов и фосфора. Алма-Ата: Наука, 1973. С. 51-54.

Резюме

Мыс өндірісінің құрамында 41–57% (салмақ бойынша) конверторлы күлдерін жақсы электрохимиялық қасиеттері бар магнетитті анодтар өндірісінде қолдануға болады. Күлдер құрамында мыс сульфиді мен натрий сульфатының болуы электродтардың коррозиялық тұрақтылығын едәуір төмендететіндіктен, күлдерді қосымша тазалаудан өткізу керек.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
г. Алматы*

Поступила 10.02.06г.