Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АНОДОВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ТЕЛЛУРИТНЫХ РАСТВОРОВ

Т. А. Козырева, Н. Н. Никитин

Одним из звеньев схемы получения теллура на Пышминском медеэлектролитном заводе является электролитическое выделение теллурового концентрата из растворов от водного выщелачивания содо-теллурового шлака [1]. В качестве анодов используют нержавеющую сталь марки 1Х18Н9Т, хорошо зарекомендовавшую себя в щелочных средах. Однако в период промышленной эксплуатации электролитической установки выявилась коррозия анодов, что повлекло за собой нарушение режима электролиза.

Отсутствие литературных данных потребовало специального изучения поведения стали указанной марки.

В рассматриваемом случае электрохимической коррозии раствор имеет чрезвычайно сложный состав: 30—50 *г/л* теллурита натрия, 10—20 *г/л* селенита натрия, 5—10 *г/л* едкого натра, 30—50 *г/л* соды, незначительные количества теллурата и сульфида натрия (1—5 *г/л*); в растворе может содержаться до 20 *г/л* хлор-иона. Электролиз проводят при относительно высокой плотности тока: 300—500 *а/м*^{2}.

Коррозия имеет точечный характер, что свидетельствует о существовании активирующих и пассивирующих ионов в электролите [2]. Из анионов, присутствующих в исследуемом растворе, хлор-ион является активатором коррозии, а ионы OH^-, HCO_3^-, TeO_3^{2-}, SeO_3^{2-} и CO_3^{2} — ингибиторами. Из последних наиболее эффективен гидроксильный ион.

Кривые потенциал (V)—время (τ) неполяризованных электродов свидетельствуют о сохранении пассивного состояния в щелочном теллуритном растворе при отсутствии ионов хлора

(рис. 1, кривые *1—3*). Наоборот, в присутствии ионов хлора наблюдается понижение потенциала (кривые *4, 5*), что соответствует разрушению защитной пленки.

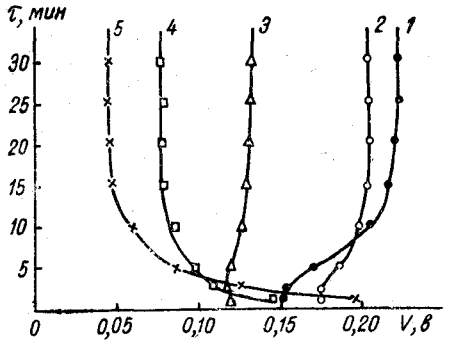


Рис. 1. Кривые потенциал — время:
1—[Te]—70 *г/л*, [NaOH]—20 *г/л*; *2*—[Te]—70 *г/л*, [NaOH]—40 *г/л*; *3*—[Te]—70 *г/л*, [NaON]—5 *г/л*, *4*—[Te]—70 *г/л*, [NaOH]—5 *г/л*, [Cl]—20 *г/л*, *5*—[Cl]—20 *г/л*.
Электроды — нержавеющая сталь

Как показывает анализ поляризационных кривых (рис. 2), снятых на синтетических теллуритных растворах, при низкой концентрации свободной щелочи (5 *г/л*) наличие в растворе

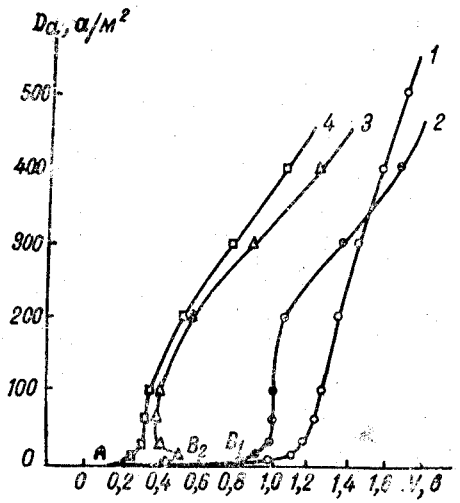


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые:
1—[Te]—70 *г/л*, [NaOH]—5 *г/л*, *2*—[Te]—70 *г/л*, [NaOH]—5 *г/л*, [Cl]—10 *г/л*; *3*—[Te]—70 *г/л*, [NaOH]—5 *г/л*, [Cl]—20 *г/л*; *4*—[Cl]—20 *г/л*.
Электроды — нержавеющая сталь

хлор-ионов сильно влияет на характер анодных процессов. При отсутствии хлор-ионов в растворе поляризационная кривая *1* имеет два резко выраженных участка, соответствующих процессу роста защитных пленок на поверхности электрода и процессу выделения кислорода на аноде. В присутствии хлор-

ионов поляризационные кривые *2* и *3* имеют более сложный вид, а большая поляризуемость электрода (участки AB_1 и AB_2) указывает на наличие на поверхности электрода защитных пленок. Однако, если в первом случае на электроде протекает в основном только один процесс роста пленки $Me+2OH^- \rightarrow MeO+H_2O$, то при наличии хлор-ионов — одновременно два взаимно противоположных процесса: разрушение защитной пленки и ее возобновление. При анодной поляризации внешним током скорости обоих процессов возрастают не в равной степени. При достижении некоторого значения потенциала анода скорость разрушения защитной пленки может превысить скорость ее возобновления, что приведет к утрате пассивного состояния, и металл будет корродировать. В растворе, содержащем 10 *г/л* хлор-иона и 5 *г/л* NaOH, разрушение защитной пленки (рис. 2, кривая *2*) происходит при потенциале 0,9 *в*; в растворе, содержащем 20 *г/л* хлор-иона и 5 *г/л* NaOH (кривая *3*), — при 0,5 *в*, а в растворе хлористого натрия, не содержащем свободной щелочи (кривая *4*), — уже при 0,3 *в*. Поляризационные кривые, снятые на теллуритных растворах, содержащих различные количества щелочи, показали, что повышение концентрации щелочи в растворе способствует улучшению условий возобновления защитных пленок.

Результаты технологических опытов, поставленных на цеховых растворах при различных плотностях тока, концентрациях теллура, щелочи и хлор-иона, показали, что концентрация теллура не влияет на поведение электродов, повышение плотности тока от 300 до 800 *а/м²* способствует разрушению электродов, возможность возникновения коррозии определяется соотношением концентраций хлор-ионов и щелочи в растворе; при максимально возможной концентрации хлор-иона 20 *г/л* необходимо 30 *г/л* NaOH, чтобы подавить коррозию. В качестве примера в таблице приведены данные по потере веса электродов.

Потеря веса рабочей частью анода после 6-часового электролиза при катодной плотности тока 500 *а/м²*, %

Cl, *г/л*	NaOH, *г/л*				
	5	10	20	30	40
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0
10	16,7	3,3	0,0	0,0	0,0
15	12,0	7,5	0,0	0,0	0,0
20	20,3	13,2	0,8	0,0	0,0

Применение хромата калия, нитрата и нитрита натрия, рекомендуемых в литературе в качестве ингибирующих добавок, в данном случае нецелесообразно. Как показал эксперимент, для подавления разрушающего действия 20 *г/л* хлориона необходимые концентрации указанных ингибиторов, как и в щелочном варианте, 30—40 *г/л*. Кроме того, электролит является оборотным раствором, и усложнение его состава нежелательно.

Для уточнения природы коррозионных явлений изучали возможность контактной и щелевой коррозии. Контактную коррозию исследовали способом моделирования работы коррозионного микроэлемента [3], который состоял из нержавеющей стали 1Х18Н9Т и плавленого теллура марки Т-А1. Типичная для исследуемых условий коррозионная диаграмма (рис. 3) показывает, что токи I короткозамкнутой пары малы и на 95% определяются катодным контролем $V_к$; теллур является анодом в данной паре и не может вызвать коррозию нержавеющей стали при контакте с ней.

Причиной возникновения глубоких язв на электроде может быть щелевая коррозия [2]. Для проверки этого варианта коррозии в исследуемых условиях создавали узкий зазор путем контакта анода со стеклянной палочкой. Растворы содер-

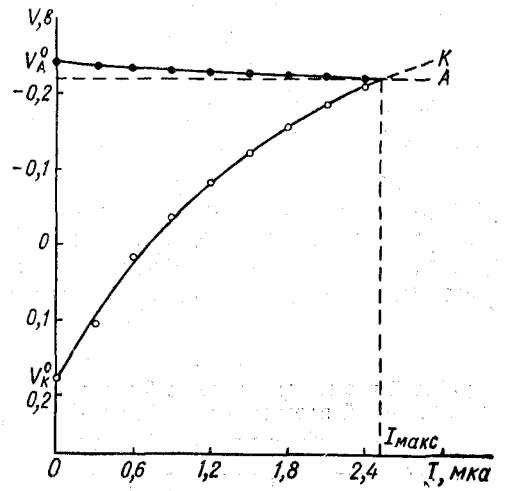


Рис. 3. Поляризационная диаграмма коррозии [Te] — 70 *г/л*, [NaOH] — 40 *г/л*, [Cl] — 20 *г/л*. Поляризационные кривые: V_A^0A — анодная (электрод — плавленый теллур); $V^0_кK$ — катодная (электрод — нержавеющая сталь 1Х18Н9Т).
$I_{макс}$ — максимальный коррозионный ток пары

жали 20 *г/л* хлор-иона и 30, 40, 50 *г/л* свободной щелочи при плотности тока 500 *а/м²*. Результаты экспериментов показали, что при концентрации 30 *г/л* NaOH в месте контакта анода со стеклянной палочкой через 15—20 *мин* после начала электролиза возникала коррозия. В растворах, содержащих 40 *г/л* NaOH, коррозия в месте контакта наступала не во всех случаях. При концентрации свободной щелочи 50 *г/л* щелевой коррозии вообще не наблюдалось.

В соответствии с полученными данными, в промышленный электролит вводили не менее 40—50 *г/л* едкого натра за счет использования оборотных растворов, и работа электролизеров нормализовалась.

Таким образом, поставленные в оптимальных условиях укрупненные лабораторные опыты на установке, моделирующей цеховую, показали, что при плотности тока 500 *а/м²* и низкой концентрации хлор-иона в растворе 30 *г/л* едкого натра достаточно для предотвращения коррозии анодов. При содержании хлор-иона 15—20 *г/л* концентрация щелочи должна быть около 50 *г/л*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грейвер Т. Н., Козырева Т. А. Промышленное освоение технологии производства теллура. Бюлл. ЦИИН, 1971, № 12.
2. Эванс Ю. В. Коррозия и окисление металлов. Машгиз, 1962.
3. Левин А. И., Помосов А. В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. Металлургия, 1966.