

## ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ $TiO_2$ В СОСТАВ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ЕГО КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ

Шиманский И.А., Трубин И.К., Холостов А.Г.  
Научный руководитель – Бабкин В.Г., Козлова С.А.

*Сибирский федеральный университет*

Чугунные изделия, например, детали доменных печей и коксохимического оборудования, секции газосборного колокола алюминиевого электролизера и др. в условиях металлургических и химических производств подвергаются газовой коррозии, разрушаются и выходят из строя. В Красноярском регионе особенно остро данная проблема стоит на предприятиях алюминиевой отрасли.

В настоящее время возрастает тенденция к переходу на электролизеры с обожженным анодом, однако около 18 % алюминия в мире и 80 % в России производится по технологии Содерберга. Поскольку процесс получения алюминия сопровождается образованием анодных газов ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HF$ ,  $SO_2$ ) и продуктов испарения электролита ( $NaAlF_4$ ), электролизеры Содерберга оборудованы системой газоотсоса, наиболее важным элементом которой является газосборный колокол (ГСК), состоящий из чугунных секций.

ГСК при температуре до  $1000\text{ K}$  подвергается газовой коррозии под воздействием кислорода, водяных паров и анодных газов. Вследствие этого в процессе работы электролизера чугунные секции разрушаются. Продукты разрушения, которыми являются соединения железа, поступают в электролит, а затем в алюминий. В итоге алюминий, полученный из одного и того же сырья, в электролизере Содерберга имеет сортность ниже (а значит и цену), чем алюминий, полученный в электролизерах с обожженным анодом. Кроме того, разрушение секций под действием коррозии приводит к увеличению выбросов вредных веществ в атмосферу и ухудшению экологии.

Одним из основных способов защиты металла от газовой коррозии является нанесение на поверхность стекловидных оксидных материалов (эмалей). Однако в алюминиевой промышленности эмалирование секций ГСК для защиты их от воздействия анодных газов не используется.

В связи с этим целью данной работы является подбор материала антикоррозионного эмалевого покрытия на рабочую поверхность чугунных секций газосборного колокола.

Основой большинства эмалей являются стекла, представляющие собой комбинации оксидов  $Na_2O-K_2O-SiO_2$ ,  $Na_2O-K_2O-SiO_2-Al_2O_3$ ,  $Na_2O-K_2O-SiO_2-Al_2O_3-V_2O_5$ . Другие оксиды вводятся в эмали для придания им определенных свойств, таких как химическая стойкость, температурный коэффициент линейного расширения и т. п. Для формирования защитных покрытий на поверхности секций ГСК необходимо использовать лишь те, что будут химически инертны к анодным газам. В связи с этим рассмотрим вероятность взаимодействия основных компонентов эмалей с главным источником коррозии фтористым водородом по следующим реакциям:



$$\Delta G_T^0 = -105889 + 95,64T, \quad \text{Дж}, \quad \Delta G_{1107K}^0 = 0;$$

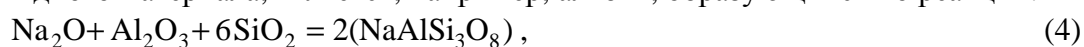


$$\Delta G_{573\text{K}}^0 = -428709 + 133T, \quad \text{Дж}, \quad \Delta G_{1100\text{K}}^0 = -282400 \text{ Дж};$$



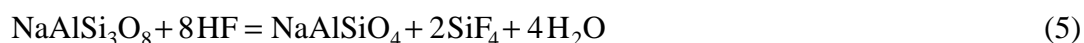
$$\Delta G_{773\text{K}}^0 = -421653 + 379,5T, \quad \text{Дж}, \quad \Delta G_{1111\text{K}}^0 = 0.$$

Приведенные уравнения температурной зависимости изменения стандартной энергии Гиббса реакций (1–3) свидетельствуют о том, что лишь при температурах выше 1100 K оксиды алюминия и кремния устойчивы к воздействию фтористого водорода. Оксид натрия неустойчив в среде фтористого водорода во всем интервале температур. Так как Na<sub>2</sub>O является обязательным элементом всех эмалей, их состав необходимо формировать так, чтобы оксид натрия был связан в прочное химическое соединение. Таким соединением, на основе которого возможно получение стекловидного материала, является, например, альбит, образующийся по реакции:

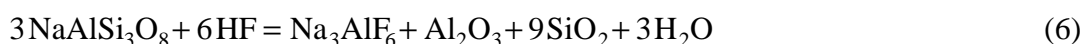


$$\Delta G_{1123\text{K}}^0 = -375,85 \text{ кДж}.$$

Оценим вероятность взаимодействия фтористого водорода с альбитом по двум реакциям:



$$\Delta G_T^0 = -192282 + 202,5T, \quad \text{Дж}, \quad \Delta G_{952\text{K}}^0 = 0;$$



$$\Delta G_T^0 = -469829 + 447,36T, \quad \text{Дж}, \quad \Delta G_{1050\text{K}}^0 = 0.$$

Из приведенных значений  $\Delta G_T^0$  следует, что антикоррозионные покрытия на основе альбита более устойчивы к воздействию фтористого водорода, чем исходные оксиды, так как температуры, которым отвечают нулевые значения  $\Delta G_T^0$  реакций (5–6) ниже таких же температур реакций (1–3) на 50–100 K.

Для повышения коррозионной стойкости эмалей предлагается в их состав добавлять оксид титана, что подтверждается термодинамическим расчетом:



$$\Delta G_{573\text{K}}^0 = +37,5; \quad \Delta G_{973\text{K}}^0 = +124,2; \quad \Delta G_{1273\text{K}}^0 = +186,4, \quad \text{кДж}.$$

Приведенные значения  $\Delta G_T^0$  реакции (7) свидетельствуют о том, что оксид титана является самым стойким материалом в атмосфере фтористого водорода.

На основании проведенного анализа можно сделать следующие выводы:

- традиционные эмали не эффективны при эксплуатации чугунных изделий в агрессивных газовых средах, содержащих HF, при высокой температуре, например в среде анодных газов электролизера;

- наиболее уязвимым компонентом в составе эмалей является Na<sub>2</sub>O – обязательный компонент традиционных эмалей. В связи с этим, состав химически стойких эмалей необходимо формировать так, чтобы оксид натрия был связан в прочное химическое соединение, например, альбит NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>;

- для повышения коррозионной стойкости эмалевого защитного покрытия предлагается вводить в его состав оксид титана.