

СНИЖЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Д.И. Цыпленкова², В.П. Жереб¹, А.С. Самойло¹

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

²Красноярский государственный аграрный университет, г. Красноярск

Серосодержащие высокотемпературные твердо-газовые среды, осложненные совместным присутствием кислорода и углерода, имеют существенное значение для процессов коррозионного разрушения различных конструкционных материалов. В работе выполнен анализ реакций взаимодействия серосодержащих составляющих анодной массы с материалом анодного штыря. Выявлены формы нахождения серы и сернистых соединений в аноде. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) с локальным рентгеноспектральным анализом (ЛРСА) были исследованы стальные образцы после высокотемпературной коррозии в коксо-пековой композиции. Для снижения коррозионного воздействия авторами предлагается введение в анодную массу дисперсных частиц алюминиевого сплава, обеспечивающих эффективное связывание серы, присутствующей в анодной массе за счет высокой термической устойчивости сульфида алюминия.

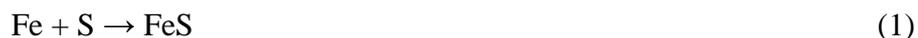
Ключевые слова: *коррозия, снижение коррозионной активности, карбонилсульфид, серосодержащие газы, анод.*

В составе химических сырьевых газов, продуцируемых из угля, нефти и природного газа, основную долю от общего количества органической серы составляет карбонилсульфид (COS). COS обычно рассматривается как токсичный газ, который способен приводить к отказам различных технических систем, являясь причиной коррозии реакционного оборудования [1, 2]. В производственных процессах возникновение COS не только приводит к экономическим потерям, но и оказывает негативное влияние на окружающую среду. Карбонилсульфид считается самым распространенным серосодержащим газом в тропосфере. Помимо вулканического нагнетания, тропосферный COS является основным источником серы в стратосфере, ведущей к образованию стратосферного аэрозольного слоя сульфатов [3].

Производство алюминия, технического углерода, диоксида титана и кокса, целлюлозно-бумажная промышленность являются основными антропогенными источниками COS. Повышение эффективности и экологичности производства алюминия на протяжении уже долгого времени остается актуальной задачей [4–6].

Вовлечение в производство анодной массы прокаленного нефтяного кокса с повышенным содержанием серы вызывает коррозию металлических частей электролизера и приводит к быстрому износу токоподводящих анодных штырей и загрязнению атмосферы, делая и без того неэкологичный процесс еще более токсичным.

Сера, содержащаяся в анодной массе в количестве от 2 до 4 мас. %, при температурах 600-950°C взаимодействует с материалом штыря – сталью Ст3 с образованием сульфида железа (реакция 1) [4]. Сера по отношению к металлам играет роль сильного окислителя, находясь как в высшей степени окисления – S^{+6} , так и в других формах.



Исследователи, рассматривавшие проблему коррозии анодных штырей [4-6], выделяют две основные причины разрушения его поверхности: агрессивное воздействие серы, содержащейся в анодной массе, и агрессивное воздействие кислорода в момент изъятия горячего стержня из тела анода.

На поверхности штыря образуется пленка сульфида железа, снижающая электропроводность.

При изъятии горячего штыря из анода происходит его интенсивное окисление кислородом воздуха по уравнению (2):



Наличие на поверхности штыря оксидных пленок приводит к возрастанию падения напряжения и перерасходу электроэнергии на узле токопровода, а также к нарушению токораспределения в электролите.

Формы нахождения серы и сернистых соединений в аноде

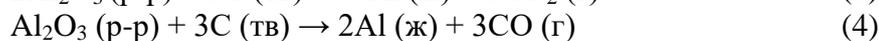
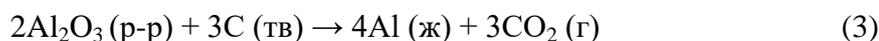
Изначально сера в аноде находится в виде тиофенов (C_4H_4S). Далее эти соединения окисляются с образованием SO_2 и COS , которые активно взаимодействуют с железом металлических конструкций электролизера (газосборными секциями, стальными штырями и др.). Образующиеся сульфиды железа попадают в электролит и затем переходят в электролитический алюминий в виде примеси.

Аноды являются основным источником (> 85%) серы для элемента, что приводит к образованию COS и других сернистых газов. Анодные газы образуются под анодом в виде слоя пузырьков, прежде чем покинуть ячейку [4]. Аноды обычно изготавливают из нефтяного или пекового кокса, связанного вместе пеком (каменноугольной смолой или нефтяным пеком), при этом большая часть серы в аноде выделяется из кокса [7].

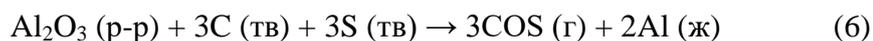
Важным влиянием на состав выбросов серы из электролизера является возникновение анодных эффектов. Анодный эффект возникает, когда в элементе отсутствует глинозем, и для него характерно внезапное неконтролируемое повышение напряжения, соответствующее электролизу самого электролита и образованию газовой пленки на поверхности анода. Увеличенное потребление анода приводит к образованию восстановленных газов, таких как CO, фторуглероды (CF₄, C₂F₆) и CS₂.

При электролизе на катоде выделяется алюминий, а на аноде – кислород. Алюминий, обладающий большей плотностью, чем исходный расплав, собирается на дне электролизера, откуда его периодически выпускают. По мере выделения металла, в расплав добавляют новые порции оксида алюминия. Выделяющийся при электролизе кислород взаимодействует с углеродом анода, который выгорает, образуя CO и CO₂. Помимо прочего, когда расходуются аноды, сера высвобождается в виде различных сернистых газов, преимущественно в виде COS. Когда эти газы покидают элемент, COS в значительной степени окисляется до SO₂. Затем сернистые газы проходят через системы сухой очистки, а иногда и через системы влажной очистки, прежде чем любые оставшиеся сернистые газы выбрасываются в окружающую среду. На алюминиевую промышленность приходится значительная доля глобальных антропогенных выбросов COS [3-6].

Суммарные реакции (3), (4) и (5), вследствие которых расходуются анод, образуя CO₂ и CO можно представить следующим образом:

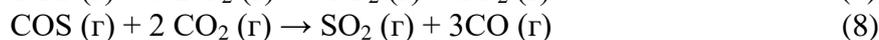
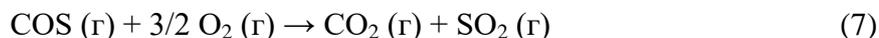


В дополнение к исследованию состава газа, образующегося вследствие расхода анода, также использовались термодинамические расчеты для прогнозирования вероятных реакций, происходящих с образованием COS [8 – 11]. Измерения анодного газа показали, что COS является основным газом серы, образующимся при нормальном электролизе. Доррин и соавторы в работе [9] продемонстрировали, что COS может образовываться электрохимически при потенциале ниже, чем для образования CO₂ (реакция (3)) или CO (реакция (4)), в соответствии с реакцией:



Утне и соавторы в своих работах [8, 11] рассчитали, что COS будет окисляться в присутствии воздуха (реакция 7), но конверсия COS

в SO_2 с помощью CO_2 не является благоприятной (реакция 8), что указывает на то, что COS будет предпочтительным анодным серным газом, но затем преобразуется в SO_2 при выходе из ячейки. Значения энергии Гиббса $\Delta G^\circ (970^\circ\text{C}) = -452,2 \text{ кДжмоль}^{-1}$ реакции (7), $\Delta G^\circ (970^\circ\text{C}) = 71,17 \text{ кДжмоль}^{-1}$ реакции (8).



Реакция (8) показывает, что равновесие благоприятствует COS и CO_2 в анодном газе, а по мере охлаждения газа (в отсутствие воздуха) равновесие еще больше смещается влево (значения констант равновесия реакции 8 – $K (960^\circ\text{C}) = 7.58 \times 10^{-4}$, $K (600^\circ\text{C}) = 5.9 \times 10^{-9}$) [11]. Термодинамические расчеты показывают, что COS является стабильной формой серы в анодном газе, в то время как SO_2 является стабильной формой серы в канальном газе. Небольшие количества H_2S , S_2 и CS_2 также можно обнаружить в составе анодного газа.

В своей работе [12] Коробов М.А. и Аюшин Б.И. исследовали состав газов в промышленных электролизерах большой мощности с верхним токоподводом и выявили, что серосодержащие газы занимают порядка 13% от общего объема газового остатка. В ходе проведенных термодинамических расчетов Ødegård, R., S. Roenning, A. Sterten, and J. Thonstad в работе [10] установили, что наибольшее количество COS образуется при температуре до 1000К, что соответствует нормам технологических процессов электролиза. Таким образом, COS является доминирующим анодным серным газом, образующимся под анодом. При смешивании анодного газа с воздухом в кожухе ячейки он в значительной степени окисляется до SO_2 , но остаются значительные количества COS , H_2S и CS_2 .

Авторами были исследованы стальные образцы после высокотемпературной коррозии в коксо-пековой композиции с помощью сканирующей электронной микроскопии (РЭМ) с локальным рентгеноспектральным анализом (ЛРСА) (НІТАСНІ ТМ-1000 и НІТАСНІ S5500) для изучения характера и состава коррозионных повреждений. Указанные методы исследования успешно используются при изучении процессов коррозии, изменения строения поверхности материала в результате износа, эрозии, контактной усталости и других внешних воздействий [13]. На рисунке 1 приведен снимок поверхности образца стали Ст3 в анодной массе, полученный методом растровой электронной микроскопии, иллюстрирующий нарушение сплошности металла в процессе высокотемпературной коррозии под воздействием серосодержащих газов. Отчетливо видны характерные признаки разделения поверхности образца на три части. Были выявлены многочисленные дефекты: поры и несплошности по границам

структурных составляющих металла, а также неметаллические включения, преимущественно сульфиды. Было установлено, что образовавшийся на поверхности продукт имеет два различных слоя, обозначенные цифрами 2 и 3 на рисунке 1. По результатам ЛРСА область 1 содержит 99,9 мас. % железа. Поверхностный слой 2 образован сульфидом железа, а слой 3 – содержит существенно меньше серы – 1,5 мас. % и состоит, в основном, из карбида железа Fe_3C (рисунки 2 и 3).

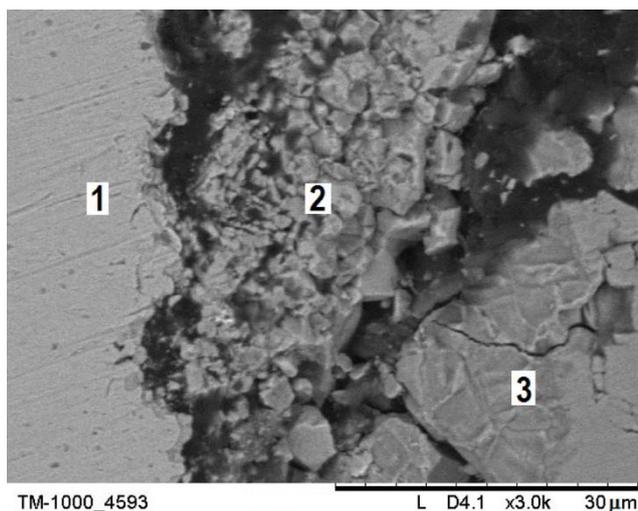


Рис. 1. РЭМ-фотография области коррозии образца стали Ст3 в анодной массе
1 – сталь, 2 – FeS, 3 – Fe (Fe_3C)

Образование сульфида железа на поверхности стального образца (область 2) со временем сопровождается его восстановлением углеродом анодной массы до железа или цементита Fe_3C , содержащих примесь серы. Авторами было установлено, что частицы алюминия и его сплавов, диспергированные в подштыревой массе, в процессе формирования вторичного анода располагаются в образующихся пустотах и порах. Сульфиды же элементов располагаются, в основном, на внутренней поверхности пор в виде колоний дисперсных частиц, а также в приповерхностном слое пор и полостей.

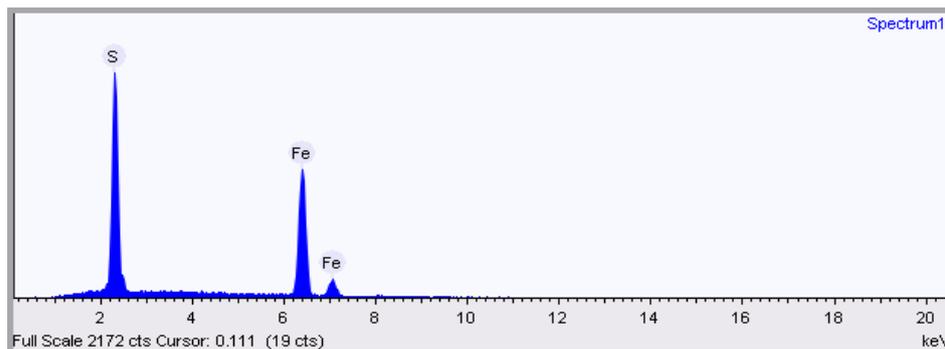


Рис. 2. Энерго-дисперсионный спектр ЛРСА в области 2

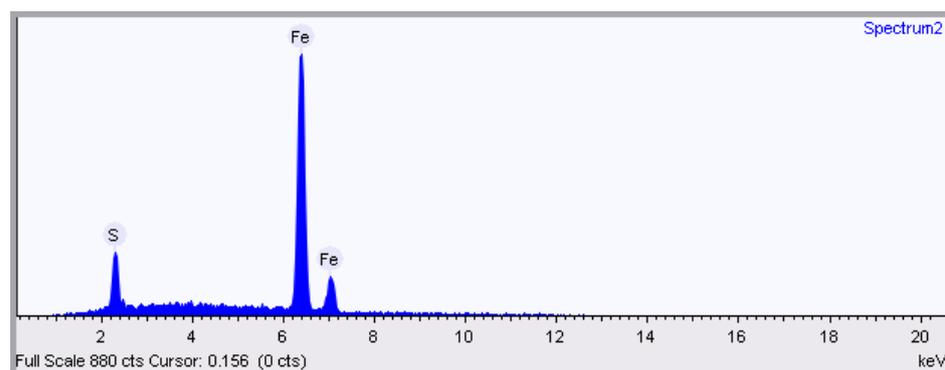


Рис. 3. Энерго-дисперсионный спектр ЛРСА в области 3

Для снижения коррозионного воздействия авторами предлагается введение в анодную массу дисперсных частиц алюминиевого сплава, обеспечивающих эффективное связывание серы, присутствующей в анодной массе за счет высокой термической устойчивости сульфида алюминия. В отличие от метода антикоррозионной защиты путем нанесения композиционных материалов, предлагаемый электрохимический метод более технологичен и экономически оправдан [15].

На поверхности штыря расплавленный алюминий может нейтрализовать серу при взаимодействии с сульфидом железа (реакция 10).



Данные авторов работ [4–6, 16] надежно установивших конгруэнтный характер плавления соединения Al_2S_3 и температуру его плавления – 1100 °С подтверждают сделанные выводы. Получаемое

соединение Al_2S_3 устойчиво во всем интервале температур работы электролизера.

Заключение

В процессе производства алюминия коррозия анодных штырей приводит к ощутимым экономическим потерям. Присутствие органической серы также оказывает негативное влияние не только на надежность технических систем, но и на окружающую среду. В ходе исследования коррозионного воздействия серосодержащих газов в анодном пространстве выполнен анализ реакций взаимодействия серосодержащих составляющих анодной массы с материалом анодного штыря, а также анализ источников появления и форм присутствия серы в нефтяных и пековых коксах и путей ее перемещения.

COS является стабильной формой серы в анодном газе. Небольшие количества H_2S , S_2 и CS_2 можно обнаружить в составе анодного газа. Можно сделать вывод о том, что COS является доминирующим анодным серным газом, образующимся под анодом. При смешивании анодного газа с воздухом в кожухе ячейки он преимущественно окисляется до SO_2 , но при этом остаются значительные количества COS , H_2S и CS_2 .

В результате исследований авторами предложены добавки, уменьшающие скорость коррозии анодных штырей. Снижение коррозионной активности серосодержащего окислителя может быть достигнуто при добавлении в анодную массу дисперсных частиц алюминиевого сплава. К достоинствам предлагаемого электрохимического метода в сравнении с методом антикоррозионной защиты путем нанесения композиционных материалов, можно отнести наиболее выраженную экономическую целесообразность. Полученные данные могут стать основой для дальнейшего совершенствования процессов производства алюминия, что позволит повысить их надежность и экологичность.

Список литературы

1. Svoronos P. D. N., Bruno T. J. Carbonyl sulfide: a review of its chemistry and properties // *Industrial & engineering chemistry research*. 2002. V. 41. № 22. P. 5321-5336.
2. Graedel T. E., Kammlott G. W., Franey J. P. Carbonyl sulfide: Potential agent of atmospheric sulfur corrosion // *Science*. 1981. V. 212. №. 4495. P. 663-665.
3. Taubman S. J., Kasting J. F. Carbonyl sulfide: No remedy for global warming // *Geophysical research letters*. 1995. V. 22. №. 7. P. 803-805.
4. Гильдебрандт Э.М., Вершинина Е.П., Фризоргер В.К. Качество анодной массы в технологии электролиза алюминия с анодом Содерберга // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. №. 1. С. 17-20.

5. Цыпленкова Д.И., Жереб В.П. Коррозия стали в серосодержащей среде // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2019. Т. 2. С. 692-693.
6. Коробов М.А., Дмитриев А.А. Самообжигающиеся аноды алюминиевых электролизёров М.: Metallurgy, 1972. 207 с.
7. Твердохлебов В.П. и др. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3. № 4. С. 369-386.
8. Utne, I., K.A. Paulsen, and J. Thonstad. The Emission of Carbonyl Sulphide from Prebake and Söderberg Aluminium Cells. in Light Metals 1998: TMS. P. 293- 301.
9. Dorreen, M.M.R., D.L. Chin, J.K.C. Lee, M.M. Hyland, and B.J. Welch. Sulfur and Fluorine Containing Anode Gases Produced During Normal Electrolysis and Approaching an Anode Effect. in Light Metals 1998. 1998: TMS. P 311-316.
10. Ødegård, R., S. Roenning, A. Sterten, and J. Thonstad. Sulfur Containing Compounds in the Anode Gas From Aluminium Cells: A Laboratory Investigation. in Light Metals 1985. 1985. New York: The Minerals, Metals and Materials Society. P 661-670.
11. Thonstad, J., I. Utne, K.A. Paulsen, and G. Svendsen. Sulphurous Gases in Aluminium Electrolysis. in Proceedings of the 6th Australasian Aluminium Smelter Technology Conference and Workshop. 1998. Queenstown, New Zealand. P. 369-380.
12. Коробов М.А., Аюшин Б.И. // Цветные металлы. 1970. № 5. С.47-49.
13. Григоренко В. Б., Морозова Л. В. Применение растровой электронной микроскопии для изучения начальных стадий разрушения //Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1 (50).
14. Wang L., Zhang F., Chen J. Carbonyl sulfide derived from catalytic oxidation of carbon disulfide over atmospheric particles //Environmental science & technology. 2001. V. 35. № 12. P. 2543-2547.
15. Сторожев Ю. И., Леонов В. В., Абкарян А. К. Сокращение выбросов пау и защита анодных штырей от коррозии при формировании вторичного самообжигающегося анода //Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2012. Т. 5. № 5. С. 531-537.
16. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизёров. М.: Руда и металлы, 2001. 671 с.

Об авторах:

ЦЫПЛЕНКОВА Дарья Игоревна – ассистент кафедры химии, Красноярский государственный аграрный университет, г. Красноярск, e-mail: ditsyplenkova@mail.ru

ЖЕРЕБ Владимир Павлович – доктор химических наук, заведующий кафедрой металловедения и термической обработки металлов им. В.С. Биронта Института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, г. Красноярск, e-mail: vzhereb@sfu-kras.ru

САМОЙЛО Александр Сергеевич – старший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов исследования и анализа Сибирского федерального университета, e-mail: x_lab@rambler.ru

REDUCING THE CORROSIVE EFFECT OF SULFUR-CONTAINING GAS IN THE ELECTROLYSIS PROCESS

D.I. Tsyplenkova², V.P. Zhreb¹, A.S. Samoilo¹

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk

²Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk

Sulfur-containing high-temperature solid-gas media, complicated by the combined presence of oxygen and carbon, are essential for the processes of corrosion failure of various structural materials. The paper analyzes the reactions of interaction of sulfur-containing components of the anode mass with the material of the anode pin. Forms of presence of sulfur and sulfur compounds in the anode are revealed. Using the methods of scanning electron microscopy (SEM) with local X-ray spectral analysis (LSSA), steel samples were studied after high-temperature corrosion in a coke-pitch composition. To reduce the corrosive effect, the authors propose the introduction of dispersed aluminum alloy particles into the anode mass providing effective binding of sulfur present in the anode mass due to the high thermal stability of aluminum sulfide.

Keywords: *corrosion, reduction of corrosivity, carbonyl sulfide, sulfur-containing gases, anode.*