



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **19181** (13) **U**
(51) МПК (2006)
C23F 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) МІДНО-СУЛЬФАТНИЙ ЕЛЕКТРОД ПОРІВНЯННЯ З ПОРИСТОЮ ДІАФРАГМОЮ

1

(21) u200604243

(22) 17.04.2006

(24) 15.12.2006

(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.

(72) Байрачний Борис Іванович, Гофман Олександр Леонт'євич, Забара Володимир Федорович, Єрмоленко Ольга Олександрівна

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО "ЕЛЕКТРОМОНТАЖ"

(57) 1. Мідно-сульфатний електрод порівняння з пористою діафрагмою, що містить мідний електрод в електроліті на основі насиченого розчину

2

сульфату міді, який **відрізняється** тим, що в електроліт вводять етиленгліколь для розширення температурного діапазону експлуатації, а загущення електроліту проводять за допомогою кремнезему (аеросилу) в наступному співвідношенні компонентів (г/дм³):

міді сульфат ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	350÷360
етиленгліколь (мл/дм ³)	250÷300
кремнезем (аеросил)	50÷80.

2. Мідно-сульфатний електрод порівняння за п. 1, який **відрізняється** тим, що електролітну діафрагму виготовлено з пористою окисненою титану з середнім діаметром пор 0,08÷0,1мм.

Корисна модель відноситься до газонафто- та комунальної галузей промисловості, які мають підземні споруди. Він може бути використаний для діагностики корозійних процесів об'єктів електрохімічного захисту від корозії.

Найбільш широко в літературі [Ю.Г. Івашина, Л.Е. Шпренгель. Защита трубопроводов от коррозии. - К.: Будівельник, 1980. - 42с.] описано неполяризуючий мідно-сульфатний (МС) електрод порівняння. В цьому електроді електролітом є насичений розчин сульфату міді, а електричний контакт з робочим електродом забезпечує пориста керамічна діафрагма, яка виготовляється шляхом змішування, сушіння, формування та обжигу суміші глини з бурим вугіллям.

Перевага використання такого електроліту та діафрагми - доступність їх виготовлення, недоліки - витікання електроліту і малий термін стабільної роботи діафрагми. Мідно-сульфатні електроди порівняння розраховані на довгостроковий термін експлуатації (8-10 років). На протязі всього періоду експлуатації важливим є збереження насиченого розчину CuSO_4 , який контактує з мідним електродом.

До недоліків МС електрода з керамічною діафрагмою слід віднести її малу надійність через незадовільну стійкість пористою шару діафрагми. Це призводить до витікання електроліта, зміни його концентрації, яка зумовлює значні коливання

електродного потенціалу. Крім того, суттєві недоліки має стан електроліту. В процесі експлуатації МС електрод порівняння витримує значні коливання температури (+20°C÷-20°C). Зниження температури призводить до кристалізації $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, яка зумовлює зміну потенціалу електрода порівняння.

Найбільш близьким по технічній сутності МС електрода порівняння до замовляемого є електрод [Бекман В. Катодная защита. - Справочник. М.: Металлургия, 1992. - 92с.], в якому мідна пластина контактує з насиченим розчином сульфату міді, залитим в глиняну посуду.

Недоліками прототипу є:

1. Незадовільна стійкість корпусу, виготовленого з глиняного керамічного матеріалу. Руйнування корпусу призводить до витікання електроліту і припиненню експлуатації мідно-сульфатного електрода.

2. Кристалізація сульфату міді при зниженні температури, яка зумовлює зміну концентрації іонів міді і зміну потенціалу електрода, що призводить до зупинки станцій катодного захисту магістральних газо- та нафтопроводів.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення МС електрода порівняння шляхом введення в електроліт етиленгліколя з метою розширення температурного діапазону роботи електрода і кремнезему (аеросилу), який перетворює

(13) **U**(11) **19181**(19) **UA**

його в гелеподібний стан, а замість полімерної іонообмінної мембрани в електрод уставляють діафрагму з пористого окисованого титану.

Поставлена задача вирішується тим, що в електрод, який містить насичений розчин CuSO_4 з домішками етиленгліколю, додається загущувач у вигляді дрібнозернистого кремнезему (аеросилу) з розмірами часток 250-300мкм. Електроліт має наступне співвідношення компонентів:

сульфатна мідь п'ятиводна $350 \div 360 \text{ г/дм}^3$
 етиленгліколь $250 \div 300 \text{ мл/дм}^3$
 кремнезем (аеросил) $50 \div 80 \text{ г/дм}^3$.

Запропонований електроліт використовується для реалізації стабільного довгострокового стаціонарного потенціалу мідного електрода, який можна використати при вимірах потенціалів сталених підземних споруд. Виміри потенціалів в такому електроліті можна проводити при температурах $-20^\circ\text{C} \div +60^\circ\text{C}$. Електроліт готують таким чином: в розрахунку на 1 дм^3 при кімнатній температурі в 600 см^3 розчиняють $200 \div 210 \text{ г}$ безводного або $350 \div 360 \text{ г}$ п'ятиводного сульфату міді. Потім в цей

розчин додають 300 мл етиленгліколю. Після розчинення компонентів температуру розчину підвищують до 30°C , а потім фільтрують. Після фільтрації електроліт загущують шляхом введення аеросилу. Аеросил вводять обережно невеликими порціями з метою недопущення розлітання дрібнодисперсних часток. Його вводять до утворення загущеного електроліту (геля) необхідної консистенції в межах $75 \div 80 \text{ г/дм}^3$.

Мідно-сульфатний електрод порівняння виготовляють шляхом заповнення загущеним електролітом пластмасового корпусу, в якому розміщено мідний електрод. Корпус герметизують кришкою, в якій знаходиться пориста титанова діафрагма.

Для обґрунтування граничних концентрацій компонентів електроліту та розміру пор в діафрагмі було приготовлено декілька розчинів. Для порівняння аналогічні іспити були проведені для електроду-прототипу. Конкретні приклади, які демонструють використання корисної моделі, наведені в таблиці.

Таблиця

Фізико-хімічні параметри мідно-сульфатного електрода

№	Електрод	Стан електроліту та діафрагми електрода; конц-ція: компонентів -г/дм ³ , ЕТГ-% (вар)			Стаціонарний потенціал $\text{Cu} + \text{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, В	Темп. коеф., $\Delta\text{E}/\Delta\text{T}$, мВ/К	Темп. замерз. електроліту, $^\circ\text{C}$	Стан діафрагми
1.	Прототип	Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -350	Діафр. керам. пор. 0,1мм	$0,3 \pm 0,02$	$1,5 \div 2$	-2	руйнується в зимовий період
2.	Замовляємий	Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -350 ЕТГ -25 АЕС -70	Ti (пор) 0,1 мм	$0,31 \pm 0,02$	1	-15	без змін
3.		Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -350 ЕТГ -30 АЕС -85	Ti (пор) 0,1 мм	$0,31 \pm 0,02$	1	-20	без змін
4.		Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -350 ЕТГ -30 АЕС -80	Ti (пор) 0,1 мм	$0,3 \pm 0,01$	1	$-22 \div -25$	без змін
5.		Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -350 ЕТГ -35 АЕС -90	Ti (пор) 1 мм	$0,3 \pm 0,02$	1,5	$-22 \div -25$	без змін

Примітки: ЕТГ - етиленгліколь, конц. в% (вар); АЕС - аеросил; Ti (пор) - титан поруватий, діаметр пор 0,1 - 1 мм

З даних таблиці видно, що використання електроліта без етиленгліколю недоцільне в зв'язку з тим, що при температурі -3°C він замерзає. В твердому стані електроліт руйнує діафрагму і вимірювання потенціалів неможливе.

При введенні в електроліт 25% етиленгліколю температура замерзання електроліту знижується до -15°C , а загущення електроліта досягається доповненням кремнезему (аеросилу) в кількості 80 г/дм^3 . Для постійних значень потенціалів МС електрода при низьких температурах до $-20 \div -25^\circ\text{C}$ концентрацію етиленгліколю слід довести до 30%.

Така концентрація достатня для недопущення замерзання електроліту до $t = -25^\circ\text{C}$.

Для забезпечення стабільного загущеного (гелевого) стану електроліта в нього додають $50 \div 80 \text{ г/дм}^3$ кремнезему (аеросилу). Концентрація менша 50 г/дм^3 не забезпечує необхідної густини електроліту, а вища за 80 г/дм^3 призводить до його комування і утворення газових прошарків.

Важливим значенням є поруватість і зернистість титанової діафрагми. Розміри пор, що забезпечують надійний контакт з електролітом ґрунту, в якому знаходиться робочий електрод, становлять $0,08 \div 1 \text{ мм}$. Такі розміри мають пластини з титано-

вого порошку, виготовлені вальцюванням титанової губки з розмірами зерна $0,08 \pm 1$ мм.

Пластини з середнім діаметром пор більшими за 1 мм призводять до розведення електроліту і зміни потенціалу електрода. Діаметр менший 0,08 мм не забезпечує надійного заповнення пор компонентами електроліта.

Найбільш стабільні результати вимірів потенціалів підземного електрода (сталльної труби)

отримані за допомогою мідно-сульфатного електрода, виготовленого по варіанту 4 таблиці. Такий електрод експлуатувався на протязі 1 року без зміни стаціонарного потенціалу. Значно підвищилась надійність електрода завдяки використанню титанової діафрагми замість полімерної іонообмінної органічного походження, яка при значних коливаннях температури деградує і змінює свої показники.