

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В СРЕДАХ ХЛОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Б.Н. Михайлов, О.В. Немыкина

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение малоуглеродистой стали в агрессивных технологических средах производства каустической соды. Сделана оценка влияния температуры, концентрации ионов OH^- и Cl^- , содержания примеси хлората натрия, перемешивания на скорость коррозии стали. Даны основные рекомендации по уменьшению скорости коррозии стального оборудования и трубопроводов.

Введение

Наиболее распространенным способом получения каустической соды является электролиз раствора хлористого натрия по методу с твердым катодом и диафрагмой. Продуктом электролиза является электрощелочь, содержащая NaOH 100 – 140 г/л, NaCl 170 – 200 г/л и NaClO_3 0,2 – 0,3 г/л. Для получения товарного продукта (каустической щелочи) электрощелочь подвергают упариванию и дальнейшему отделению кристаллического осадка NaCl . Получаемый товарный продукт 46 – 50% раствор NaOH содержит примеси хлорида и хлората натрия, которые в значительной степени определяют коррозионное поведение конструкционных материалов.

Оборудование, установленное в электролизных цехах, работает в жестких условиях: повышенная влажность, большой перепад температур, наличие хлора в атмосфере цеха, наличие агрессивных исходных веществ – хлорида натрия с высокой концентрацией раствора, наличие хлоратов, гипохлоритов, а также наличие агрессивных продуктов электролиза – гидроксида натрия, влажного хлор – газа, влажного водород – газа. Повышенная влажность, недостаточная изоляция электролизеров от земли, невысокая эффективность работы прерывателей струи (капельниц) на выходе электрощелочков, некачественная изоляция трубопроводов и емкостного оборудования создают условия для утечки тока, перераспределения потенциальных полей и появления блуждающих токов. Все это создает благоприятные условия для возникновения и развития электрохимической коррозии.

Электрохимическая коррозия трубопроводов и емкостного оборудования является крайне вредным явлением, приносящим огромные убытки производству, связанные с ремонтом, демонтажом и монтажом трубопроводов и оборудования, значительными разливами продукта, которые создают условия, способствующие развитию химической и

электрохимической коррозии окружающего оборудования, элементов зданий и сооружений. При этом создаются вредные условия труда и неблагоприятный климат в цехах производства, отрицательно сказывающийся на здоровье обслуживающего персонала цехов.

В результате проведенного обследования было выявлено, что характер коррозии емкостного оборудования и трубопроводов – язвенный, питтинговый, приводящий к разрушению отдельных частей оборудования и трубопроводов.

Для изготовления емкостного оборудования и части трубопроводов производства каустической соды методом электролиза водных растворов хлорида натрия широко применяется малоуглеродистая сталь. Большие коррозионные потери в цехах этого производства обусловили необходимость изучения влияния технологических факторов на коррозионную стойкость малоуглеродистой стали в растворах хлорида и гидроксида натрия и их смесях.

Экспериментальная часть

Для исследования применялись образцы прямоугольной формы, изготовленные из листовой стали Ст.3 по ГОСТ 380-81. По данным химического анализа в ней содержится в масс.долях, % : С – 0,17; S – 0,03; Mn – 0,50; Si – 0,05; P – 0,02.

Растворы готовили с использованием дистиллированной воды и реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.».

Подготовка поверхности образцов перед коррозионными испытаниями включала в себя: механическое шлифование, стабилизацию в мыльном растворе, промывку, обезжиривание этанолом, сушку. Образцы перед экспериментом выдерживались в эксикаторе с хлоридом кальция в течение суток.

Исследования проводились с использованием гравиметрического и потенциостатического методов. Потенциостатические ис-

следования проводились с использованием потенциостата П – 5827М с хлор – серебряным электродом сравнения. Потенциодинамические кривые снимались со скоростью развертки потенциала 120 мВ/мин. Анодные и катодные поляризационные кривые получены в интервале температур 293 – 363 К в растворах хлорида и гидроксида натрия различной концентрации.

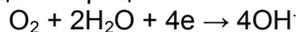
В чистых растворах хлорида натрия, вследствие отсутствия пассивности применялся метод «поляризационного сопротивления». В ходе эксперимента были изучены зависимости скорости коррозии стали от температуры, времени выдержки, потенциала, концентрации основного компонента и примеси для четырех типов растворов: 1. NaCl – 290 г/л; 2. NaCl – 300 г/л; 3. NaCl – 310 г/л; 4. NaCl – 310 г/л + NaOH – 1 г/л.

Результаты и обсуждение

1. Влияние температуры

Анализ данных гравиметрических измерений показывает, что с ростом температуры агрессивной среды скорость коррозии стали Ст.3 растет по экспоненциальному закону. Повышение температуры, по всей видимости, снижает перенапряжение ионизации молекулярного кислорода и увеличивает скорость его диффузии к поверхности корродирующего металла, что в конечном итоге ведет к возрастанию скорости коррозии. При увеличении времени испытаний скорость коррозии стали уменьшается для всех видов агрессивной среды, что, по-видимому, связано с образованием на поверхности стали слоев продуктов коррозии, тормозящих процесс анодного растворения стали.

Измерение стационарных потенциалов стали в опытных растворах и в исследуемом интервале температур показывает, что увеличение температуры и концентрации NaOH и NaCl в растворе ведет к разблагораживанию потенциала коррозии стали, что свидетельствует прежде всего об увеличении скорости катодного процесса:



Это предположение хорошо согласуется с данными зависимости скорости коррозии стали от времени, т.к. стационарный потенциал стали облагораживается во времени.

На рис.1 показаны зависимости скорости коррозии стали от температуры, полученные электрохимическими и гравиметрическими методами

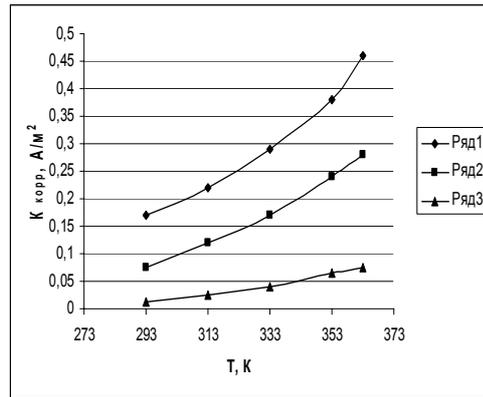


Рисунок 1 – Зависимость скорости коррозии стали Ст.3 от температуры: ряд 1 – электрохимический метод, концентрация NaCl 290 г/л; ряд 2 – электрохимический метод, концентрация NaCl 310 г/л; ряд 3 – гравиметрический метод, концентрация NaCl 310 г/л

2. Влияние ионов OH⁻ и Cl⁻

Влияние ионов OH⁻ и Cl⁻ в агрессивной среде сводится к возрастанию скорости коррозии стали при увеличении их концентрации, что подтверждают определенные в работе «кажущиеся» порядки растворения стали Ст.3. Независимость значений этих порядков от времени испытаний позволяет утверждать, что механизм растворения стали в исследованных растворах не изменяется во времени, и характер продуктов коррозии на поверхности стали, видимо, также не изменяется во времени (по отношению к диффузии ионов металла и молекулярного кислорода). На рис. 2 представлена зависимость скорости коррозии стали от концентрации хлорида натрия при 293 К, полученная электрохимическим (кривая 1) и гравиметрическим (кривая 2) методами.

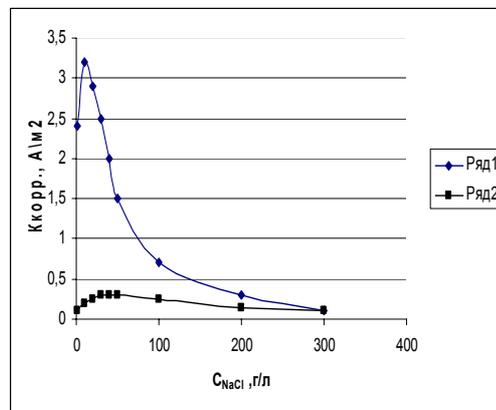


Рисунок 2 – Зависимость скорости коррозии стали от концентрации хлорида натрия: ряд 1 – электрохимический метод; ряд 2 – гравиметрический метод Т = 293 К

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В СРЕДАХ ХЛОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Максимум скорости коррозии при 10 г/л хлорида натрия, т.к. в этом случае высока электропроводность раствора и достаточно велика растворимость кислорода. Дальнейшее увеличение концентрации хлорида натрия приводит к снижению растворимости кислорода и уменьшению электропроводности, вследствие чего скорость коррозии уменьшается.

Скорость коррозии стали в растворах гидроксида натрия в значительной степени зависит от его концентрации в растворе. В широком интервале температур увеличение концентрации гидроксида натрия приводит к возрастанию скорости коррозии. Зависимость скорости коррозии стали в растворах хлорида натрия от содержания добавки гидроксида натрия (рис. 3) имеет вид кривой с максимумом.

При постоянной концентрации гидроксида натрия в широком интервале температур увеличение содержания хлорида натрия от 1 до 5 г/л увеличивает скорость коррозии на 15 – 30%. Введение активатора – хлорида натрия – резко сужает область пассивности и увеличивает скорость коррозии стали в пассивном состоянии. Аналогичное влияние оказывает температура.

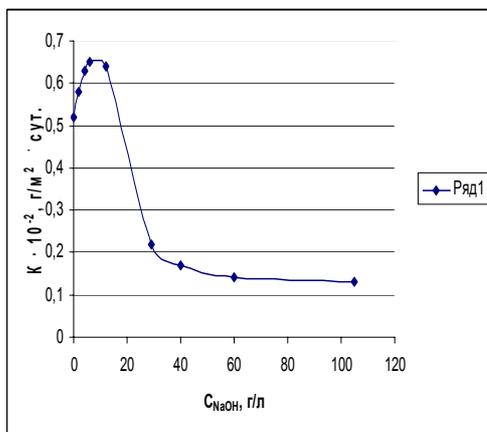


Рисунок 3 – Зависимость скорости коррозии стали от концентрации добавки гидроксида натрия в растворе хлорида натрия: концентрация хлорида натрия 220 г/л; $T = 293$ К

При постоянной концентрации гидроксида натрия в широком интервале температур увеличение содержания хлорида натрия от 1 до 5 г/л увеличивает скорость коррозии на 15 – 30%. Введение активатора – хлорида натрия – резко сужает область пассивности и увеличивает скорость коррозии стали в пас-

сивном состоянии. Аналогичное влияние оказывает температура.

В растворах хлорида натрия при постоянной концентрации хлор-иона скорость коррозии стали зависит от концентрации гидроксида натрия, причем, при увеличении его концентрации вдвое скорость коррозии увеличивается на 30 – 70%.

3. Диффузионный контроль процесса

Значение эффективной энергии активации процесса растворения стали свидетельствует о диффузионном контроле процесса растворения ($A_{эфф.} < 17$ кДж/моль). Во всех исследуемых растворах коррозия малоуглеродистой стали протекает с кислородной деполяризацией и лимитируется диффузией растворенного кислорода.

4. Область пассивации

В растворах хлорида натрия наблюдается значительное снижение скорости коррозии при сдвиге потенциала в электроотрицательную сторону. В растворах гидроксида натрия наблюдается пассивация стали, особенно при смещении потенциала в электроположительную сторону. Увеличение температуры приводит к резкому возрастанию скорости коррозии и уменьшению области пассивности.

5. Влияние примеси хлората натрия на скорость коррозии

Примесь хлората натрия приводит к значительному ускорению коррозии стали. Так, введение 0,3% хлората натрия в 50 масс.доля, % раствор гидроксида натрия, содержащий 3 масс.доля, % хлорида натрия, увеличивает скорость коррозии в 5 раз. При содержании хлората натрия 1,5 – 2% скорость коррозии возрастает на порядок. Дальнейшее увеличение концентрации хлората натрия приводит к уменьшению скорости коррозии (рис. 4)

Введение в раствор формальдегида и других веществ, разрушающих хлорат натрия, приводит к снижению скорости коррозии.

Примесь хлората натрия изменяет характер и механизм пассивации стали в растворе гидроксида натрия. Появляется вторая, более узкая область пассивации, возрастает ток коррозии в пассивном состоянии.

6. Влияние перемешивания на скорость коррозии

Интенсивное перемешивание растворов (особенно при турбулентном характере движения среды) резко ускоряет коррозию стали.

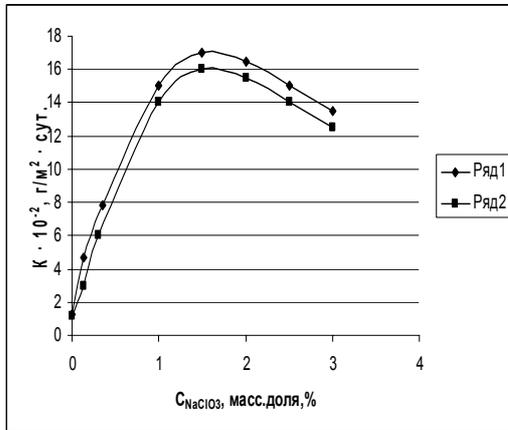


Рисунок 4 – Зависимость скорости коррозии стали от концентрации хлората натрия: ряд 1 – раствор NaOH 50% + NaClO₃ 0,3%; ряд 2 – раствор NaOH 50%; T = 333K

Заключение

Таким образом, для уменьшения скорости коррозии стального бакового оборудования и трубопроводов в цехах электролиза раствора хлористого натрия следует:

- избегать значительного перемешивания раствора (обеспечивать ламинарный режим течения);
- уменьшить поверхность контакта жидкой фазы с воздухом (например, за счет более полного заполнения сечения трубопровода);

- избегать резких колебаний уровня растворов в емкостях;
- использовать катодную защиту гуммированного бакового оборудования, работающего в среде хлорида натрия, не содержащего примесь гидроксида натрия;
- использовать анодную защиту оборудования, работающего в среде чистого гидроксида натрия;
- использовать анодную защиту оборудования, работающего в среде гидроксида натрия с примесью хлората натрия при содержании последнего до 2%.
- для химического разложения хлората натрия использовать формальдегид, муравьинокислый натрий и т.п. в количестве 0,8 масс.доля, %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коррозия конструкционных материалов: Справочник / Под ред. В.В.Батракова.- М.: Металлургия, 1990 Т.1 с.688; Т.2 с.320.
2. Клинов И.Я., Удыма П.Г., Молоканов А.З., Горяинова А.В. Химическое оборудование в коррозионностойком исполнении: Справочник. – М.; Машиностроение, 1970.
3. Михайлов Б.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение малоуглеродистой стали в растворах хлорида и гидроксида натрия // Тезисы докладов Первого Всесоюзного Симпозиума по макроскопической кинетике и химической газодинамике. – Алма-Ата, Черноголовка, 1984.
4. Михайлов Б.Н. и др Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. – Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1997. – 144с.