

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В ХЛОРИДНО-ГИДРОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРА И КАУСТИКА

Б.Н. Михайлов, О.В. Немькина

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение технического титана в агрессивных технологических средах производства хлора и каустической соды. Сделана оценка влияния токов утечки на величину потенциала пробоя защитной пленки на титане. Показана возможность повышения коррозионной стойкости титана путем его предварительной анодной поляризации.

ВВЕДЕНИЕ

Основными агрессивными технологическими средами цехов электролиза растворов поваренной соли являются влажный хлор и хлорная вода, раствор хлористого натрия 310 г/л (рассол) и раствор 120 г/л NaCl + 210 г/л NaOH (электрощелочь) при температуре 75 - 95 °С.

Подтвержденные многочисленными исследованиями данные о высокой стойкости титана во влажном хлоре, хлорной воде и в растворах хлоридов послужили основанием для широкого применения титана как конструкционного материала в цехах получения хлора электролизом раствора поваренной соли.

Известно, что титан в отсутствие поляризации практически не подвергается коррозии во влажном хлоре, содержание влаги в хлоре должно быть не меньше 0,93 % при температуре до 135 °С. В сухом хлоре титан подвержен катастрофическому разрушению. Хлор, поступающий из электролизера в коллектор, содержит большое количество влаги. Так, при температуре 95 °С 1 кг хлора уносит 1,28 кг влаги [1]. Таким образом, титановый хлоропровод контактирует с влажным хлором и хлорной водой – конденсатом, образующимся при охлаждении хлора в процессе транспортировки по трубам.

Высокая коррозионная стойкость титана обусловлена образованием на его поверхности пленки оксидов титана [2]. Вместе с тем, в ходе обследования коррозионного состояния цеха электролиза, были выявлены случаи интенсивной коррозии титанового оборудования. Электрокоррозии подвергались участки титановых хлоропроводов, соединенных с крышками электролизеров, а также участки титановых хлоропроводов вблизи фланцевых соединений.

О том, что причиной коррозии титана могут являться токи утечки, свидетельствуют

результаты испытаний титановых прерывателей струи на трубах для подачи рассола в электролизеры. На отрицательной стороне серии электролизеров свободные концы этих наконечников подвергались интенсивной коррозии. В данном случае не было никаких предпосылок для возникновения иных видов разрушения, кроме коррозии под действием этих токов, поскольку разрушению подвергалась открытая поверхность металла.

Одним из средств защиты титанового оборудования является повышение коррозионной стойкости в условиях воздействия анодных токов путем создания на его поверхности защитной оксидной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первым этапом работы было изучение электрохимического поведения титана в лабораторных условиях методом снятия поляризационных кривых на потенциостате ПИ – 50-1.1.

Образцы титана марки ВТ/1-0 представляли собой прямоугольные пластинки с размером рабочей поверхности 33 × 10 × 1,5 мм. Предварительная подготовка поверхности перед коррозионными испытаниями проводилась соответственно ГОСТ. Токопроводом к титановому образцу служил стальной стержень, на который навинчивался образец. Исследования проводились в растворах хлористого натрия с концентрацией 1 г/л, что соответствует содержанию хлорида в конденсате хлоропровода и 310 г/л, что соответствует содержанию хлорида в рассоле, а также в растворе электрощелочи (120 г/л NaCl + 210 г/л NaOH). Измерения проводились при температурах 293, 333 и 363 К в трехэлектродных стеклянных ячейках, в которых пространство между электродами было разделено стеклянной перегородкой. Вспомогательным электродом служила платина, в качестве

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В ХЛОРИДНО-ГИДРОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРА И КАУСТИКА

электрода сравнения применялся хлор-серебряный электрод [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Согласно полученным поляризационным кривым (рисунок 1), в интервале потенциалов 0–1,6 В (н.в.э.) анодный ток расходуется на образование оксидной пленки. На участке от 1,6 до 2 В на титане наблюдается анодный процесс выделения хлора при дальнейшем формировании оксидной пленки, которая образует запорный слой на титане. Дальнейшее повышение тока на участке от 2 до 6 В происходит значительно медленнее, причем замедлению роста тока предшествует его снижение. При достижении потенциала 6–6,4 В происходит резкое возрастание тока, связанное с пробоем пассивной пленки на титане и растворением металла с образованием ионов Ti^{4+} .

Разрушение металла после пробоя носит язвенный характер. Образовавшиеся язвы покрыты белым порошкообразным продуктом коррозии – двуокисью титана. Характер разрушения и продукты коррозии по внешнему виду аналогичны коррозионным разрушениям, наблюдавшимся в производственных условиях на титане под действием токов утечки.

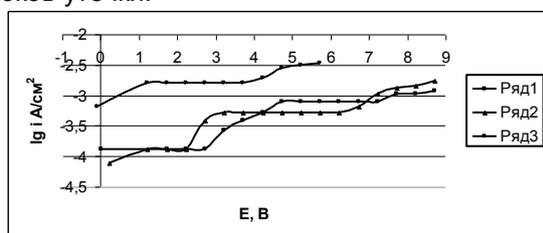


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые на титане при температуре 293 К Ряд 1 – раствор 1 г/л NaCl; Ряд 2 – 310 г/л NaCl; Ряд 3 – 120 г/л NaCl + 210 г/л NaOH

Кроме того, экспериментально была выявлена зависимость потенциала пробоя защитной пленки от температуры в исследуемых растворах. На основании этого был сделан вывод о том, что при повышении температуры пробой защитной пленки наступает при гораздо более низких потенциалах.

Затем был проведен ряд экспериментов по выявлению влияния на потенциал пробоя образующейся оксидной пленки (рисунок 2). Для этого титан предварительно выдерживался в течение 4-х часов в растворе 1 г/л NaCl при высоких анодных потенциалах с целью формирования слоя окисла. При этом начальные участки анодной поляризационной кривой значительно изменялись, однако заметного изменения величины потенциала пробоя вследствие образования на поверхности титана оксидного слоя не произошло.

Это дает возможность сделать вывод о том, что предварительное анодное окисление титана в растворах хлористого натрия при потенциалах отрицательнее потенциала пробоя не влияет на защитные свойства металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов явствует:

1) в растворе 1 г/л хлорида натрия, соответствующего содержанию хлорида в конденсате хлоропровода, при температуре 363 К, соответствующей температуре промышленного электролиза, пробой защитной пленки на титане происходит при потенциале 6 В и плотности тока $0,0032 \text{ A/cm}^2$;

2) в растворе 310 г/л хлорида натрия, соответствующего концентрации хлорида в рассоле, при рабочей температуре электролиза 363 К, пробой защитной пленки на титане наступает при потенциале 5 В и плотности тока $0,001 \text{ A/cm}^2$;

3) в растворе электрощелочи (180 г/л хлорида натрия + 120 г/л гидроксида натрия) при температуре 333 К потенциал пробоя равен 3,8 В при плотности тока $0,00066 \text{ A/cm}^2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н.Д. Титан и коррозионные сплавы на его основе. М.: Металлургия, 1985. – 80 с.
2. Андреева В.В. Коррозионная стойкость титана в агрессивных растворах. М., изд. ИТЭИ АН СССР, 1956. – 140 с.
3. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия, 1972. – 240 с.