

ВЫБОР КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБОРУДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

П.Б. Буторин¹, Ю.Б. Данилов², В.С. Бобрин¹

¹ ООО «Химпромстрой», д. Елино, Московская область, Российская Федерация

² Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

Изготовление оборудования для упаривания щелочи натрия на сегодняшний момент требует ответственного подхода к выбору материалов, поскольку повышенная агрессивность концентрированных растворов вызывает некоторые сложности во время производства. В статье рассмотрена коррозионная стойкость отечественных и зарубежных материалов, как основного металла, так и сварных соединений в средах концентрирования электролитических щелоков в интервале концентраций NaOH от 12% до 99.5% и температуры от 115 до 395°C. Для испытаний из исследуемого материала изготавливались образцы размером 20×80 мм с поперечным сварным швом с двумя просверленными отверстиями. шлифовались и собирались в кассеты с помощью стержней из никелевого сплава. Впервые получены сравнительные данные по коррозионному состоянию конструкционных материалов при упаривании электролитических щелоков, полученных диафрагменным электролизом и электролизом с использованием ртутного катода. Результаты коррозионных исследований достаточно хорошо корректируются с опытом эксплуатации никелевых труб на первой стадии концентрирования щелочи. Оценена электрохимическая гетерогенность сварных соединений сплавов 33 и 201, изготавливаемых фирмой «Крупн ВДМ». Проведенные исследования коррозионной стойкости сплавов 201 и 33 в условиях упаривания NaOH, полученного ртутным электролизом, подтвердили высокую коррозионную стойкость никелевого сплава 201 на основных стадиях концентрирования щелочи. Результаты исследования могут использоваться в качестве рекомендаций при разработке конструкционных материалов.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, сплав, каустик, щелочь, электролиз.

ВВЕДЕНИЕ

Выбор материалов для изготовления оборудования производств едкого натра достаточно ответственный и сложный вопрос в связи с высокой агрессивностью едкого натра и его примесей (ионов Cl⁻, ClO₃⁻, SO₄²⁻). Содержание примесей определяется способом производства едкого натра, а также соблюдением технологии производства. Существующие методы получения каустической соды такие как мембранным и ртутным электролизом позволяют получать достаточно чистый готовый продукт – жидкий и твердый едкий натр с минимальным содержанием примесей. Однако метод с ртутным электролизом требует дополнительной очистки от примесей ртути.

Стойкостью к воздействию коррозии отличаются многочисленные сплавы цветных и черных металлов [1;2]. Считается, что материал обладает высокой коррозионной стойкостью, если он способен в течении заданного промежутка времени выдерживать воздействие агрессивной среды без видимых проявлений коррозии на своей поверхности [3;4]. Типичными образцами антикоррозионных материалов считаются стали — низко- и среднеуглеродистые, полученные посредством легирования хромом, марганцем, алюминием, титаном и никелем. Хромоникелевые и хромистые стали наиболее распространены: высокое содержание в них хрома,

никеля и хрома обуславливают их высокие антикоррозионные свойства [5].

Наиболее распространенным способом получения каустической соды является диафрагменный метод, которому присущ недостаток – повышенная агрессивность каустика в результате наличия гипохлорита и хлората в анализе. Особенно затрудняет и вызывает сложности выбор конструкционных материалов повышенная агрессивность концентрированных растворов каустика до 99% по NaOH и температур его кипения.

Конструкционными материалами для оборудования концентрирования каустической соды являются, 08X22H6T, сплав от 10 до 46% по NaOH стали 12X18H10T, 10X17H13M2T, 15X25T, 06XH28MDT, никель НП1А-ИД. При концентрировании ртутного каустика в плавильных котлах до твердого состояния используется никель с катодной защитой сварных соединений, для выпаривания диафрагменного каустика – чугуны СЧЦ-2 с легированием никелем до 3%.

Традиционно мировые ведущие фирмы, поставляющие выпарное оборудование для концентрирования «чистой» щелочи, с применением ртутного катода или мембраны, используют сплавы никеля, например, сплав 201 (производитель фирма «Крупн ВДМ»). Для разработки выпарного оборудования для упаривания щелочи натрия

авторами проведены многочисленные коррозионные и электрохимические исследования конструкционных материалов и их сварных соединений как отечественных материалов, так и никелевых сплавов мировой ведущие фирмы «Крупн ВДМ» (сплав 201, сплав 33), что дало возможность разработать рекомендации для конструирования оборудования для упаривания щелочи натрия.

Также следует учесть, что для получения мембранной щёлочи в целях производства каустической соды необходимы значительно меньшие энергетические затраты, нежели для щёлочи, которую получают использованием методов диафрагменного или ртутного электролиза. Кроме того, чтобы ввести в эксплуатацию оборудование для реализации мембранного метода выпаривания требуются объёмные затраты средств, для окупаемости которых потребуется не менее 15-ти лет. Совершенствование выпарной установки для концентрирования электролитической щёлочи позволит существенно уменьшить себестоимость диафрагменного каустика. Если на предприятии уже присутствуют новый электролиз и рассолоочистка, капитальные затраты на приобретение нового оборудования могут быть существенно снижены.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В данном научном исследовании изучаются вопросы, касающиеся выбора коррозионностойких конструкционных материалов, предназначенных для оборудования, созданного в целях получения каустической соды. Дается описание наиболее эффективных из известных на сегодня способов получения каустической соды, а также основных конструкционных материалов, применяемых в изготовлении оборудования, необходимого для обеспечения качественного течения процесса получения данного неорганического химического вещества. Приводится подробное описание испытаний, проведенных на предприятиях химической промышленности в целях получения

каустической соды, а также отслеживаются все этапы данного процесса. Таким образом, в исследовании подробно перечислены практические опыты, преследующие цель экспериментального подтверждения теоретически обоснованных методов получения коррозионностойких конструкционных материалов для оборудования, предназначенного для выработки каустической соды. Ниже приводится перечень испытаний, проводимых для получения исследуемых конструкционных материалов. В сводной таблице указан их состав.

Испытания проводились:

1)Волгоградском ОАО «Химпром» в условиях получения твердого диафрагменного каустика из 45% каустической соды. Твердый каустик получают в установках каскадного типа (три плиты из стали 12X18H10T и сплава 06XH28МДТ, расположенные друг над другом);

2)Волгоградском ОАО «Каустик» при концентрировании щелочи от 45 до 99.5% по NaOH ртутного электролиза (с минимальным загрязнением хлоридами и хлоратами). Концентрирование двух последовательно установленных испарителей с падающей пленкой. Оборудование изготовлено из плакированного никелем обечаск, греющие трубы из никеля;

3)Дзержинском ОАО «Капролактан» при получении твердого каустика в плавильных котлах, отлитых из чугуна с присадкой до 2% никеля.

Для испытаний из исследуемого материала изготавливались образцы размером 20×80 мм с поперечным сварным швом с двумя просверленными отверстиями. Образцы нумеровались, шлифовались, обезжиривались, взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0002 г и собирались в кассеты с помощью стержней из никелевого сплава. Кассеты подвешивались в аппараты на проволоку из никеля НП-2 (Таблица 1).

Табл. 1. Химический состав исследуемых конструкционных материалов

Марка сплава	Содержание элементов, %								
	C	Si	Mn	Ti	Mo	Cr	Fe	Ni	Другие S, P
15X25T	≤0.08	≤0.08	≤0.8	0.9		24-27	Осн.	0.3	≤0.08
08X22H6T	≤0.08	≤0.8	≤2	0.8		21-23	Осн.	5.3-6.3	≤0.08
12X18H10T	≤0.12	≤0.8	≤0.5	0.8		17-19	Осн.	9-10	≤0.08
10X17H13M2T	0.1	≤0.8	≤2.0	0.7	2-3	16-18	Осн.	12-14	≤0.08
06XH28МДТ	≤0.06	≤0.8	≤0.8	0.5-0.9	2.5-3	22-25	Осн.	26-29	≤0.06
XH65MBVУ	≤0.02	≤0.09	≤0.3		15-17	14.5-16	1.0	Осн.	≤0.04
НПА-ИД	0.023		0.03				0.023	99.9	≤0.01
Сплав 33	0.012	0.3	0.63			32.75	32.2	31.35	≤0.03
Сплав 201	0.009	0.03	0.11	0.02			0.12	99.6	≤0.01

Таким образом, основу химического состава исследуемых конструкционных материалов составляют железо (Fe), хром (Cr) и в меньшей степени никель (Ni). Все остальные элементы, такие

как углерод (C), кремний (Si), марганец (Mn), титан (Ti), молибден (Mo), сера (S) и фосфор (P) представлены в меньших пропорциях. Экспериментально полученные данные подтверждают

приведенные выше теоретические выкладки о том, что хромистые и хромоникелевые сплавы обладают высокими антикоррозионными свойствами, обуславливаемыми высоким содержанием в них именно хрома и никеля [6-10].

Современная хлорная промышленность выпускает значительный ассортимент продуктов с самыми разнообразными свойствами [11]. В её арсенале содержатся технологические приёмы, позволяющие организовывать сложные и разнообразные производства [12;13]. Основные объёмы хлора на сегодняшний день потребляются химической промышленностью при выработке разнообразных продуктов, содержащих данный химический элемент в своей основе. В литературе не упоминается чёткая информация относительно распределения хлора и каустической соды между отдельными промышленными отраслями и конечными потребителями. Таким образом, методы определения конструкционных материалов для оборудования получения каустической соды могут быть только практическими ввиду особенностей индивидуальных условий на каждом конкретном производстве.

На сегодняшний день электрохимические методы электролиза растворов поваренной соли преобладают в производстве хлора и каустической соды (едкого натра). Малые количества хлора выделяются при электролизе расплавов хлоридов металлов во время производства магния, кальция, натрия, лития и ряда других. Подобное производство хлора ведётся в малых объёмах и обуславливается исключительно необходимостью использования всех вышеперечисленных металлов.

Несмотря на то, что метод электролиза с диафрагмой постоянно развивался и совершенствовался, в последние несколько десятков лет в нём не было достигнуто такого же прогресса, как в методе электролиза с применением ртутного катода. Этим объясняется сближение технических и экономических показателей использования обоих методов производства едкого натра. При этом следует принять во внимание, что удельные вложения средств и себестоимость каустической соды применительно к методу электролиза с использованием ртутного катода существенно выше, нежели аналогичные показатели применительно к методу электролиза с использованием диафрагмы. Методология данного научного исследования предполагает сравнительную оценку обоих методов с указанием их отличительных особенностей.

Метод получения хлора и каустической соды электролизом расплавленной поваренной соли на приведенном в движение свинцовом катоде в современных промышленных условиях не реализован и существенных перспектив не имеет. Каустическая сода представляла собой основной продукт на начальной стадии развития химической

промышленности, когда имела место ограниченная потребность в хлоре. Электрохимический метод производства не получил существенного развития по причине ограниченности сбыта хлора и его потребления. В настоящий момент производства каустической соды и хлора развиваются в основном за счёт использования метода электролиза водных растворов NaCl. Чрезвычайно ограничено применение метода электролиза растворов KCl, что можно объяснить невысокой потребностью народного хозяйства и промышленной отрасли в едком калии. Имели место попытки реализации в промышленных масштабах проектов переработки каустической соды в кальцинированную соду и разработки методик получения хлора никак не связанных с производством каустической соды. Тем не менее, такие методики не были реализованы практически. На современном рынке химических продуктов переизбытка каустической соды не ощущается, более того, отмечается снижение её запасов, что может стать причиной повышения цен на данное химическое вещество.

Основные методы конструирования электролизеров с твёрдыми и ртутными катодами сегодня широко применяются в промышленности, однако в последние годы имели место существенные изменения в методике процесса электролиза поваренной соли. Повышение электродной плотности тока и укрупнение размеров самих электролизеров, а также прочего оборудования привели к интенсификации процесса электролиза. Это сопровождается существенным увеличением напряжения на электролизере и более высоким расходом электрической энергии.

В последние годы методики создания оборудования для производства каустической соды претерпели существенные изменения. Всё более масштабным становится использование дешёвого сырья в виде рассолов естественного типа, получаемых посредством подземного растворения поваренной соли. На всех крупных предприятиях химической промышленности операции подготовки и очистки рассолов переведены в непрерывный режим, предполагающий использование осветлителей различных типов. Фильтрация рассолов обеспечивается использованием автоматических насыпных фильтров.

В целом методы получения каустической соды предполагают использование высокотехнологического оборудования, которое постоянно совершенствуется и модернизируется по мере развития хлорной промышленности [14]. Эксплуатация данного оборудования требует своевременной и качественной разработки конструкционных материалов для его изготовления, отвечающих высоким требованиям, которые

выдвигаются к его стойкости под воздействием коррозии.

Результаты коррозионных исследований щелочи, полученной диафрагменным методом аустенитные стали 12X18H10T и 10X17H13M2T (основные конструкционные материалы, из которых изготавливают оборудования выпарных установок выпаривания диафрагменной щелочи до 46-50% по едкому натру) подлежат всеобщей неравномерной коррозии со скоростью от 0.06 до 0.12 мм/год.

Сталь 033X24H6AM3ЦЧ и сплав 06XH28MДТ, что содержат приблизительно близкие концентрации хрома, корродируют приблизительно с одинаковой скоростью коррозии 0.16 и 0.14 мм/год соответственно, т.е. только повышается содержание хрома (18% и больше), делает сталь коррозионностойкой на этой стадии. Поэтому сплав 33, который имеет содержание хрома на 10% больше, чем сплав 06XH28MДТ, должен иметь повышенную коррозионную стойкость; действительно скорость коррозии сплава 33 на порядок ниже, чем сплава 06XH28MДТ. Сплав 201 корродирует немного больше, чем сплав 33, однако, он имеет высокую коррозионную стойкость, чем все испытываемые стали и сплавы отечественного производства.

В более концентрированной диафрагменной щелочи (второй корпус) при температуре 130°C наблюдаются указанные закономерности. Сплавы 33 и 201 имеют более высокую коррозионную стойкость, чем стали и сплавы отечественного производства. В более жестких условиях, в процессе концентрирования щелочи до 50% при температуре 150°C только сплавы 33 и 201 имеют высокую коррозионную стойкость, сплав 06XH28MДТ подлежит интенсивной коррозии со скоростью более чем 1.5 мм/год. Увеличение концентрации щелочи до 70% и температуры до 195°C ведет к интенсивному разрушению сплава 201 – скорость общей коррозии основного металла сплава растет до 0.5 мм/год в случае язвенного характера коррозии.

Еще большему интенсивному разрушению подлежат сварные соединения – скорость коррозии до 0.76 мм/год при условии межкристаллического и язвенного характера разрушения. Сплав 33 подлежит всеобщей заметной коррозии – скорость ее до 0.3 мм/год. Скорость коррозии сплава 06XH28MДТ более 10 мм/год. Дальнейшее увеличение концентрации диафрагменной щелочи до 94% и температуры до 360°C делает сплав 201 совсем нестойким материалом – скорость коррозии растет до 10 мм/год. Увеличение концентрации щелочи до 80% и температуры до 240°C (выход из плиты 2) незначительно отражается на скорости общей коррозии сплава 33, однако сплав подлежит интенсивной язвенной коррозии глубиной до 0.18 – 0.20 мм. Склонность сплава и его сварных соединений к структурно выборочной коррозии металлографически не выявлено.

Сплав 06XH28MДТ стал пассивным в этих условиях, его коррозионная стойкость повысилась, однако он, как и сплав 33 склонен к точечно-язвенной коррозии с глубиной язв до 0.32 мм. Вероятно, смена характера коррозии по общему растворению сплавов не язвенный, связан с резким снижением концентрации окислителя (NaClO_3) с 0.48 г/дм³ в 65% NaOH. Известна его замедляющая и активная действия на коррозионный процесс сталей и сплавов в растворах NaOH в зависимости от его концентрации в щелочи (2). В дальнейшем, при условии увеличения концентрации NaOH до 94% и температуры 360°C, характер и скорость коррозии сплава 33 и 06XH28MДТ при условии, что неизменно содержание NaClO_3 подлежат язвенному разрушению.

Литературные и исследовательские данные про коррозионное поведение конструкционных материалов в чистой щелочи свидетельствуют, что никель высокой чистоты (НО) имеет высокую коррозионную стойкость до 75%, в более высоких концентрациях и, соответственно, температур, никель подлежит значительной коррозии – 0,41 мм/год. Сплавы типа хастелоя В и С подлежат значительной коррозии – до 0.5 мм/год в 70% по NaOH.

Хромоникелевый сплав с содержанием железа до 7.5% (тип инконель) имеет удовлетворительную коррозионную стойкость в щелочи до 73%, при более высоких концентрациях щелочи (73-96%) этот сплав корродирует со скоростью 0.5 мм/год. Хромистая сталь 1X17 в процессе нагрузки подлежит коррозионному растрескиванию, сталь X28 в 50% – ом NaOH подлежит значительной коррозии – 0.3 мм/год.

Сталь 12X18H10T коррозионностойкая до 35% NaOH при температуре 100°C, при более высоких концентрациях щелочи сталь не стойкая. Сталь 10X17H13M2T при условии концентрации NaOH выше 50% совсем не стойкая. Сплав 06XH28MДТ имеет стойкость в 62.5%-му NaOH и подлежит значительному разрушению при концентрации 90%-го NaOH – скорость коррозии больше, чем 0.5 мм/год. Проведены исследования коррозионной стойкости сплавов 33 и 201 в более чистом NaOH при содержании примесей (NaCl и NaClO_3), полученного ртутным электролизом свидетельствуют, что на стадии предварительного концентрирования щелочи от 45-50% до 60% сплавы, которые исследуются, имеют высокую коррозионную стойкость; при этом сплав 201 имеет стойкость почти в 3 раза большую, чем сплав 33, и в 10 раз большую, чем сплав 06XH28MДТ. При равномерном характере коррозии сварных соединений сплавов, что в общем согласовывается с результатами коррозионных исследований в NaOH этой концентрации, полученных при условии диафрагменного электролиза.

Несмотря на небольшое содержание NaClO_3 в упаренной щелочи (0.01%), технологически для исключения возможности активности никеля, основного конструкционного материала во время концентрирования щелочи от 60% до 97.5% вводится рассчитанное количество сахара для восстановления NaClO_3 и доведения его содержания в упаренном растворе NaOH до 0.001%, что, практически выключает активацию никеля.

Однако скорость общей коррозии никеля на этой стадии растет, про это свидетельствует опыт эксплуатации никелевых труб с толщиной стенки 3.5 мм, в которых происходит концентрирования NaOH от 60% до 97.5%. Их полный коррозионный износ до перфорации стенок наступает через 18-19 лет эксплуатации, что равно скорости коррозии 0.17- 0.18 мм /год (Таблица 2).

Табл. 2. Результаты коррозионных исследований в каустике без примесей

Металл или сплав	Концентрация NaOH , %	T, °C	Продолжительность исследований, час	Скорость коррозии, мм/год
Никель NO	50	130		0.028
	73	115		менее 0.004
	75	140-200	720	0.004
	96	менее 450		0.4
	98	380	96	0.41
Никель Ni	14	88	2160	0.05
	20	400, при условии давления 300 атм	36	8.9
	30-50	82	384	0.002
H70M3O (хастелой В)	50-70	T кипения	-	0.5
XH65MB (хастелой С)	менее 70	T кипения	-	0.5
(Никель-основа	менее 50	148	912	0.08
Cr-13-15%,	73	130	4392	0.1
Fe-6.5-7.5%)	расплав	318	-	менее 0.1
тип инконелю 1X13	73-96	180-450	-	0.5
	12	100	48	0.015
1X17 во время нагрузок	20	200 (25атм)	303	0.11 (КР)
	50	140-170 (12 атм)	900	1.08
X28	50	140-170 (12 атм)	900	0.3
X18N10T	12	100	48	0.04
	20	400 (300 атм)	36	1.3
	35	100	143	0.004
	50	143	-	0.25
	75	120	2160	0.97
	60-99.5	149-260	-	4.3
10X17N13M2T	50	140-170 (7-12 атм)	900	0.2
	40	200 (25-28 атм)	287	0.2
	60	160	-	до 5.0
	70	T кипения	-	до 10.0
	90	300	-	до 5.0
06XH28MДТ	90	300	-	более 0.5
	62.5	100	-	0.04
НПА-2	45	100	1000	0.03
	62.5	-		0.02

Результаты коррозионных исследований сплава 201 достаточно хорошо корректируются с опытом эксплуатации никелевых труб на первой стадии концентрирования щелочи – скорость коррозии образцов сплава 201 – 0.12- 0.13 мм /год. Некоторые разногласия в скорости коррозии образцов сплава 201 и трубок из никеля обусловлены коррозией трубок в более жестких коррозионных условиях (теплопередача от 450°C – температура теплоносителя, до температуры упаривания щелочи – 380°C).

Как и на стадии предыдущего концентрирования, сплав 33 стойкий меньше почти в 3 раза, чем сплав

201 и подлежит общей коррозии со скоростью до 0.34 мм/год. Скорость коррозии сплава 06X28MДТ незначительно выше – 0.42 мм/год при условии общей растворимости. Упаренный до 97.5% NaOH расплав попадает на другую стадию упаривания в испарителе контактного типа, который работает под вакуумом, где за счет самоиспарения концентрация плава повышается до 99.5%, температура соответственно растет до 395°C.

Проведенные коррозионные сплава 201 показали, что коррозионная стойкость его повышается почти в 20 раз по сравнению с коррозионной стойкостью первой стадии концентрирования сплав, как и раньше,

подлежит общей коррозии. Коррозионная стойкость сплава 33 увеличивается почти в 20 раз по сравнению с коррозионной стойкостью сплава на первой стадии. Таким образом, проведенные исследования коррозионной стойкости сплавов 201 и 33 в условиях упаривания NaOH, полученного ртутным электролизом, подтвердили высокую коррозионную стойкость никелевого сплава 201 на основных стадиях концентрирования щелочи.

Сплав 33 является менее коррозионностойкий чем сплав 201 на предварительной стадии и первой стадии

концентрирования. На второй стадии концентрирования от 97.5 до 99.5%, при температуре 395°C сплав 33 почти в 20 раз коррозионностойкий, чем сплав 201.

В условиях концентрирования щелочи, более загрязненной примесями хлоридов и хлоратов натрия (диафрагменная щелочь) сплав 201 коррозионностойкий только до концентрации 60% NaOH и до температуры 170°C (Таблица 3).

Табл. 3. Коррозия сплавов 201 и 33 при условии концентрирования ртутного каустика, длительность исследований 4100 часов

Аппарат и состав среды, %, температура, °С	Марка материала, сплав	Тип образца	Скорость коррозии, мм/год	Характер разрушения
Предыдущий концентратор NaOH-60, NaCl- 0.03	201	Основной	0.0063	Незначительная общая коррозия
	33	Сварной	0.0066	
Na ₂ CO ₃ -0.32, NaClO ₃ - 0.01 T=95	06X28МДТ	Сварной	0.0654	Общая коррозия
Емкость ТК-02 первый рабочий простор, NaOH-97.5, NaCl- 0.01	201	Основной	0.1198	Общая коррозия
		Сварной	0.1298	
Na ₂ CO ₃ -0.32 T=380	33	Основной	0.334	Незначительное травление шва
	06X28МДТ	Сварной	0.417	
Емкость ТК-02 второй рабочий простор, NaOH-99.5, NaCl- 0.01	201	Основной	0.0413	Общая коррозия
		Сварной	0.0557	
Na ₂ CO ₃ -0.32	33	Основной	0.0020	
		Сварной	0.00237	Незначительная общая коррозия
NaClO ₃ - 0.001 T=395	06X28МДТ	Сварной	0.0089	Общая коррозия

Сплав 33 коррозионностойкий до 65% по NaOH и температуры до 180°C – скорость коррозии до 0.1 мм/год при условии равномерного характера коррозии. При условии более высоких концентраций до 94% и температуры до 360°C в условиях

концентрирования щелочи сплав подлежит язвенной коррозии. Рассмотрим электрохимическую гетерогенность исследуемых сплавов. Потенциалы (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода) приведено в Таблице 4.

Табл. 4. Электрохимическая гетерогенность исследуемых сплавов

Материал	Потенциал в 20%- NaOH	Потенциал в 20%- H ₂ SO ₄
Сплав 201		
основной металл	- 0.42	+ 0.12
зона термического влияния	- 0.31	+ 0.08
металл шва	- 0.26	+ 0.15
Сплав 33		
основной металл	- 0.33	+ 0.08
зона термического влияния	- 0.61	+ 0.17
металл шва	- 0.27	+ 0.10

Как видно из Таблицы 4, в сплаве 201 в 20% по NaOH растворе анодом является основной металл, который должен подлежать наибольшему уничтожению в данном сварном соединении. В сплаве 33 анодом есть зона термического влияния. В более жестких условиях (20%-я серная кислота), в которой никель корродирует в активной области, анодом есть зона термического влияния [15]. В сплаве 33 анодом является основной материал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали электрохимическую гетерогенность сварных соединений исследуемых сплавов и склонность к коррозионного разрушения зоны термического влияния сплава 201 при жестких условиях. В сплаве 33 в более жестких условиях анодом является основной материал, который защищает зону термического влияния и сварной шов. Для

конструирования выпарного оборудования электролитических щелоков ртутного и мембранного электролиза рекомендуется сплав 201 и НП1А-ИД для всех стадий концентрирования – до получения 99.5% каустика. Сплав 33 рекомендуется для проектирования выпарных установок для концентрирования электролитических щелоков диафрагменного, мембранного и ртутного электролиза до 70% по NaOH, а также для оборудования стадии обезвоживания каустика, полученного ртутным катодом и мембранным электролизом, от 97 до 99.5% по NaOH.

При электролизе растворов хлоридов щелочных металлов с применением ионообменных диафрагм происходит получение чистой каустической соды высокой концентрации без использования ртутного катода. Указанные сплавы 201 и 33 рекомендуется использовать при изготовлении оборудования, способного обеспечить технологичность данного процесса. Следует отметить, что такие проекты носят исключительно подготовительный характер: до промышленного производства данное оборудование доведено не было. Процессы электролиза растворов щелочных металлов с применением ионообменных диафрагм достаточно изучены в лабораторных условиях, но дальнейшее их развитие ограничено ввиду отсутствия диафрагм, которые могли бы обеспечить создание крупных электролизеров, пригодных для применения в промышленных целях. К тому же, ионообменные диафрагмы существенно ограничены в селективности, что не позволяет использовать их для создания качественных электролизеров, способных решать вопросы производства столь же чистой каустической соды, как и при использовании метода электролиза с ртутным катодом. Применение сплавов, определённых в ходе данного научного исследования, будет способствовать успешному решению данной проблемы и созданию высокотехнологичного оборудования, способного качественно решать вопросы получения чистой каустической соды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пустов Ю.А. Перспективные коррозионно-стойкие материалы и технологии защиты металлов от коррозии [Текст] / Ю.А. Пустов. – Москва: МИСиС, 2010. – 69 с.
2. Ракоч А.Г. Коррозионностойкие и жаростойкие материалы: коррозионная стойкость легких конструкционных сплавов в различных средах [Текст] / А.Г. Ракоч. – Москва: МИСиС, 2011. – 77 с.
3. Жарский И.М. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования [Текст] / И.М. Жарский, Н.П. Иванова, Д.В. Куис, Н.А. Свидинович. – Минск.: Вышэйшая школа, 2012. – 303 с.
4. Перельгин Ю.П., Лось И.С., Киреев С.Ю. Коррозия и защита металлов от коррозии [Текст] / Ю.П. Перельгин, И.С. Лось, С.Ю. Киреев. – Пенза: Издательство Пензенского государственного университета, 2015. – 88 с.
5. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии [Текст] / Г.Н. Мальцева. – Пенза: Издательство Пензенского государственного университета, 2000. – 211 с.
6. Шиврин Г.Н. Проблемы электролиза меди и никеля [Текст] / Г.Н. Шиврин. – Рязань: Голос губернии, 2011. – 352 с.
7. Чабан М.Г. Электрохимическое производство гидроксида натрия, хлора и водовода [Текст] / М.Г. Чабан, А.Л. Шварц. – Москва: Московский технологический университет, 2016. – 27 с.
8. Конон, А.В. Исследование коррозионной стойкости конструкционных материалов в горячих концентрированных растворах очищенного гидроксида натрия [Текст] / А.В. Конон, В.Я. Штода, В.А. Качанов, и др. // Труды НИОХИМ. – 2000. – №72. – С.143-148.
9. Патрин Р.К. Повышение эффективности ресурсосбережения при производстве алюминия электролизом на основе использования футеровочных материалов катода [Текст]: автореф. канд. техн. наук. / Р.К. Патрин. – Санкт-Петербург: Национальный Минерально-сырьевой университет «Горный», 2015. – 20 с.
10. Pardo J.C., and P.S. Pontes, "Cathode performance evaluation at Votorantim Metais", CVA, Light Metals, 1241-1246, 2012.
11. Якименко, Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов [Текст] / Л.М. Якименко. – Москва: Химия, 1974. – 249 с.
12. Данилов, Ю.Б. Химическое и нефтегазовое машиностроение / Ю.Б. Данилов, В.А. Качанов, и др. – 2001. – №4. – С. 40-44.
13. ТОВАЖНЯНСКИЙ, Л.Л. Конструкционные металлические материалы в химическом и нефтяном машиностроении [Текст]: учебник / Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, Ю.Б. ДАНИЛОВ, В.А. КАЧАНОВ. – Харьков: НТУ "ХПИ", 2012. – 212с.
14. Тихонов В.А., Козлов С.Г., Куликов М.А. Технология содового производства [Текст] / В.А. Тихонов, С.Г. Козлов, М.А. Куликов. – Пермь: Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2016. – 134 с.
15. Левин, В.А. Стойкость металлов в горячих гидроксидных средах [Текст] / В.А. Левин, Е.Э. Левина // Защита металлов. – 1995. – №31(3). – С. 262-268.

Буторин Павел Борисович – соискатель степени кандидата наук, генеральный директор ООО «Химпромстрой», д. Елино, Московская область, Российская Федерация. e-mail: butorin5860@uoel.uk.

Данилов Юрий Борисович – доктор технических наук, профессор кафедры интегрированных технологий, процессов и аппаратов Харьковского политехнического университета (НТУ "ХПИ"), Харьков, Украина. e-mail: danylov5860@national-iversity.info.

Бобрин Владимир Степанович – кандидат технических наук, технолог, ООО «Химпромстрой», д. Елино, Московская область, Российская Федерация. e-mail: bobrin5860@ubogazici.in.

SELECTION OF CORROSION RESISTANT CONSTRUCTION MATERIALS FOR CAUSTIC SODA PRODUCTION EQUIPMENT

P.B. Butorin¹, Yu.B. Danylov², V.S. Bobrin¹

¹ LLC "Himpromstroi" Elino village, Moscow region, Russian Federation

² National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute, Kharkiv, Ukraine

The manufacture of equipment for the evaporation of sodium alkali at the moment requires a responsible approach to the choice of materials, since the increased aggressiveness of concentrated solutions causes some difficulties during production. The article considers the corrosion resistance of domestic and foreign materials, both the base metal and welded joints in the media of concentration of electrolytic alkalis in the range of NaOH concentrations from 12% to 99.5% and temperatures from 115 to 395°C. For testing, specimens of 20×80 mm in size with transverse welds with two drilled holes were made from the material under study, polished and assembled into cassettes using nickel alloy rods. For the first time, comparative data on the corrosion state of structural materials during evaporation of electrolytic slits obtained by diaphragm electrolysis and electrolysis using a mercury cathode were obtained. The results of corrosion studies are quite well corrected with the experience of operating nickel pipes at the first stage of alkali concentration. The electrochemical heterogeneity of welded joints of alloys 33 and 201 manufactured by "Krupp VDM" was evaluated. The conducted studies of the corrosion resistance of alloys 201 and 33 under conditions of evaporation of NaOH obtained by mercury electrolysis confirmed the high corrosion resistance of nickel alloy 201 at the main stages of alkali concentration. The research results can be used as recommendations for the development of structural materials.

Index terms: corrosion resistance, alloy, caustic, alkali, electrolysis.

REFERENCES

1. Pustov, Yu.A., Advanced corrosion-resistant materials and technologies for protecting metals from corrosion. Moscow: MISiS, 2010.
2. Rakoch, A.G., Corrosion-resistant and heat-resistant materials: corrosion resistance of light structural alloys in various environments. Moscow: MISiS, 2011.
3. Zharskiy, I.M., N.P. Ivanova, D.V. Kuis, N.A. Svidunovich, Corrosion and protection of metal structures and equipment. Minsk: Higher school, 2012.
4. Pereygin, Yu.P., I.S. Los, S.Yu. Kireev, Corrosion and protection of metals from corrosion. Penza: Penza State University Publishing House, 2015.
5. Maltseva, G.N., Corrosion and equipment corrosion protection. Penza: Penza State University Publishing House, 2000.
6. Shvirin, G.N., Copper and Nickel Electrolysis Problems. Ryazan: Voice of the province, 2011.
7. Chaban, M.G., A.L. Schwartz, Electrochemical production of sodium hydroxide, chlorine and hydrogen. Moscow: Moscow Technological University, 2016.
8. Konon, A.V., V.Ya. Shtoda, V.A. Kachanov, "Investigation of corrosion resistance of structural materials in hot concentrated solutions of purified sodium hydroxide", *Proceedings of NIOCHIM*, vol. 72, pp. 143-148, 2000.
9. Patrin, R.K., Increasing the efficiency of resource-saving in the production of aluminum by electrolysis based on the use of lining materials for the cathode: thesis abstract for the degree of candidate of technical sciences. St. Petersburg: Saint Petersburg Mining University, 2015.
10. Pardo, J.C., P.S. Pontes, "Cathode performance evaluation at Votorantim Metais", *CBA, Light Metals*, pp. 1241-1246, 2012.
11. Yakimenko, L.M., Production of chlorine, caustic soda and inorganic chlorine products. Moscow: Khimiya, 1974.
12. Danilov, Yu.B., V.A. Kachanov, *Chemical and Oil and Gas Engineering*, vol. 4, pp. 40-44, 2001.
13. Tovazhnyansky, L.L., Yu.B. Danilov, V.A. Kachanov, Structural metal materials in chemical and petroleum engineering. Kharkiv: NTU "KPI", 2012.
14. Tikhonov, V.A., S.G. Kozlov, M.A. Kulikov, Soda production technology. Perm: Publishing House of the Perm National Research Polytechnic University, 2016.
15. Levin, V.A., E.E. Levina, "Resistance of metals in hot hydroxide environments", *Protection of Metals*, vol. 31, no. 3, pp. 262-268, 1995.

Butorin Pavel Borisovich – Doctoral student, CEO at the LLC "Himpromstroi", Elino village, Moscow region, Russian Federation, e-mail: butorin5860@uoel.uk.

Danylov Yurii Borisovich – Ph.D in Technology, Professor at the Department of Integrated Technologies, Processes and Apparatuses, National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute, Kharkiv, Ukraine, e-mail: danylov5860@national-university.info.

Bobrin Vladimir Stepanovich – Ph.D in Technology, technologist at the LLC "Himpromstroi", Elino village, Moscow region, Russian Federation, e-mail: bobrin5860@ubogazici.in.