

УДК 625

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИИ МАТЕРИАЛОВ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

С. В Митрофанов., аспирант 3 года обучения, ХНназ-161
Кузбасский государственный технический университет Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Рассмотрены характеристики и возможности применения антикоррозионного материала циркония вместо титана в подогревателе азотной кислоты.

Подогреватель азотной кислоты, представляет собой вертикальный аппарат теплообменного типа. Трубное пространство аппарата закрыто съемными крышками[1].

Внутренняя поверхность

К контролю коррозионного состояния представлены поверхности трубной решетки (Рис. 1), трубок на видимую глубину -10,0 см, крышки со сторон входа азотной кислоты.

Замеры глубины дефектов выполнены без учета общего утонения металла.

Трубные решетки, трубки

Трубные решетки: хаотично по всей поверхности выявлен налет рыжего цвета, легко удаляемый с поверхности металла (Рис. 2).

Основная поверхность: матового серого цвета, протравлена до степени «среднего наждака» с выкрашиванием частичек металла (Рис. 3).

Сварные соединения обварки трубок: металл матового серого цвета, имеет протравливание до степени «крупного наждака» с выкрашиванием частичек металла. Хаотично по всей поверхности сварных швов выявлено утонение валиков сварных швов (Рис. 4).

Трубки: хаотично на всех трубках выявлен налет рыжего цвета, легко удаляемый с поверхности металла (Рис. 5).

Основная поверхность: матовая, шероховатая. Хаотично выявлены дефекты в виде одиночных и рядом расположенных язв диаметром - до 1,5 мм, глубиной - до 0,5 мм (Рис. 6).



Рис. 1

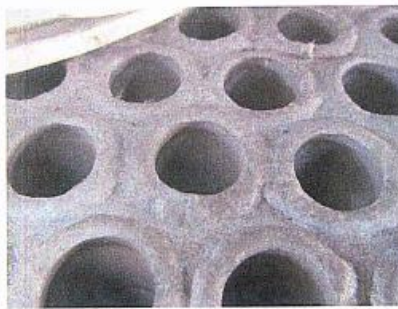


Рис. 2



Рис. 3

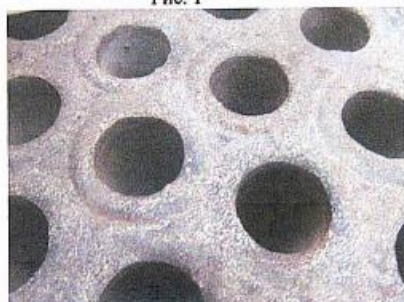


Рис. 4

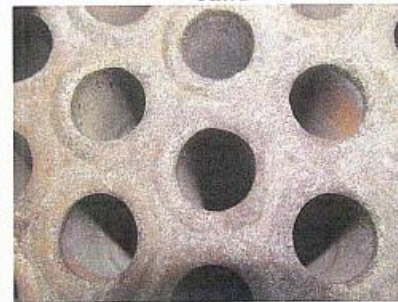


Рис. 5



Рис. 6

Крышка

Наличие и характеристика продуктов коррозии и других осадков на металле: хаотично по всей поверхности выявлены участки с налетом рыжего цвета, легко удаляемым с поверхности.

Наличие пассивной пленки: нарушена.

Коррозионное состояние металлической поверхности (основной металл, сварные соединения): контроль коррозионного состояния проводился в местах отсутствия налета.

Основная поверхность: матового темно-серого цвета, шероховатая. На расстоянии 90 мм от привалочной поверхности выявлено протравливание до «среднего наждака» с выкрашиванием частичек металла (Рис. 7, 8).

Сварные соединения: металл матового серого цвета, имеет протравливание до степени «крупного наждака» выкрашиванием частичек металла (Рис. 9).



Рис. 7



Рис. 8



Рис. 9

Внутренняя поверхность всех элементов подогревателя азотной кислоты, подвержена межкристаллитной коррозии с различной степенью поражения[2].

Возможной причиной интенсивной межкристаллитной коррозии титанового оборудования является полное отсутствие коррозионной устойчивости титана против воздействия нитрозилхлорида, образующегося в азотной кислоте при попадании в нее хлоридов. При гидролизе нитрозилхлорида в азотной кислоте образуются горячие растворы кислот, близкие по своей природе к «царской водке». Контакт титанового оборудования с такими растворами особенно опасен, так как уже при 60°C титан активно растворяется со значительной скоростью, мало зависящей от концентрации азотной кислоты[3].

Для решения этой проблемы, предлагается заменить материал трубной решетки – титан, на цирконий. Оборудование из циркония используется в производстве азотной кислоты уже более 30 лет. Цирконий характеризуется превосходной устойчивостью в растворах азотной кислоты различной концентрации и при температурах выше точки кипения. В таблице 1 и 2 Показаны механические свойства сплавов циркония и коррозионная стойкость различных сплавов и циркония[1].

Таблица 1 – Механические свойства сплавов циркония

Марка циркония	700	702	705
Обозначение UNS	R60700	R60702	R60705
Ед. изм. МПа			
Предел прочности при растяжении	380 макс.	380 мин.	550 мин.
Предел текучести	305 макс.	205 мин.	380 мин.
% удлинения при горизонт.смещении 0,2%	20	16	16
Мин. радиус испытания на изгиб	5Т	5Т	3Т

Таблица 2 – Коррозионная стойкость различных сплавом и циркония от температуры

Материал	Конц-ция кислоты %	Температура	Ср. скорость коррозии мм/год
Carpenter 7-Mo ⁽¹⁾	65	120°C	0,31
Carpenter 7-Mo ⁽¹⁾	65	149°C	12,2
Carpenter 7-Mo ⁽¹⁾	65	204°C	92,4
Carpenter 7-Mo ⁽¹⁾ Plus (Wld)	65	120°C	0,23
Sandvik 2RE10 ⁽²⁾	50	220°C	62,7
Sandvik 2RE10 ⁽²⁾	65	120°C	0,2
Sandvik 2RE10 ⁽²⁾	65	149°C	2,2
Sandvik 2RE10 ⁽²⁾	65	204°C	27
VDM 2521 LC ⁽³⁾	65	120°C	1,7
VDM 2521 LC ⁽³⁾	65	149°C	10,4
VDM 2521 LC ⁽³⁾	65	204°C	193
VDM 2522 LCN ⁽³⁾	65	120°C	1,78
VDM 2522 LCN ⁽³⁾	65	149°C	17,7
VDM 2522 LCN ⁽³⁾	65	204°C	318,5
Zircadyne 702 ® ⁽⁴⁾	65	120°C	0
Zircadyne 702 ® ⁽⁴⁾ (Wld)	65	120°C	0
Zircadyne 702 ® ⁽⁴⁾	65	204°C	0
Zircadyne 702 ® ⁽⁴⁾ (Wld)	65	204°C	0

Изначально в процессе производстве азотной кислоты использовались обычные нержавеющие сплавы. Из-за проблем с коррозией, обусловленных использованием стандартных нержавеющих сплавов, некоторые единицы оборудования пришлось изготавливать из патентованных нержавеющих сталей и титана. Некоторые заводы азотной кислоты продолжали работать над проблемами коррозии и стали рассматривать цирконий как вероятный материал, поскольку он показал самую низкую скорость коррозии в этих тяжелых условиях охлаждения-конденсации[3].

Выводы

Цирконий обладает превосходной устойчивостью к коррозии в азотной кислоте. Цирконий устойчив к коррозионному растрескиванию под напряжением при любых концентрациях ниже 70%. Коррозионная стойкость циркония самая высокая, когда он используется в технологии производства азотной кислоты при одинаковом давлении. Конденсаторы из циркония могут изготавливаться с использованием типовых конструкций с учетом дополнительных факторов. Цирконий это идеальный выбор для изготовления охладителей конденсаторов.

Список литературы:

1. Горынина И.В. Современные машиностроительные материалы. Металлические материалы / И.В.Горынина и А.С. Орыщенко. – СПб.: НПО «Профессионал», 2012. – 916 с.
2. Технологический регламент цеха № 13, КАО Азот, Кемерово, 2015. – 245 с.
3. Последние инновации в мире в химической и нефтегазовой технологии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.crismprometey.ru/science/nonmetallic/ugleplastik-uglet-fut.aspx>.