



*К.Р. Таранцева, д-р техн. наук, О.В. Фирсова
(Пензенский государственный технологический университет, Россия). E-mail: krtar@bk.ru;
А.С. Паличева (ОАО «ПЕНЗХИММАШ», г. Пенза, Россия)*

Исследование коррозионной стойкости оборудования в производстве калийных удобрений галургическим способом

Проблема коррозии оборудования в галургическом производстве калийных удобрений существует с момента зарождения этой промышленности. Так, в 1927 г., в бюллетене о развитии калийной промышленности в Германии и Франции Дж.С. Райс и Дж.Э. Дэвис [1] приводят данные о необходимости замены оборудования для растворения руды каждые три года. При этом потери от коррозии (на амортизацию оборудования) составляют до 1/3 стоимости конечного продукта. В справочнике [2] содержатся данные о необходимости проведения капитального ремонта оборудования через каждые 8640 ч работы с заменой базовых частей оборудования, что в конечном итоге приводит к увеличению стоимости калийных удобрений. Таким образом, задача повышения коррозионной стойкости оборудования в производстве калийных удобрений остается актуальной.

Технологический процесс получения калийных удобрений галургическим способом состоит в извлечении растворимого вещества из твердого материала (сильвинитовой руды) с помощью растворителя (маточного щелока). Метод основан на изменении совместной растворимости хлорида калия (KCl) и хлорида натрия (NaCl) в воде при различных температурах. При охлаждении насыщенного раствора из него выкристаллизовывается KCl.

В галургическом производстве калийных удобрений применяется трехступенчатая прямоточная схема выщелачивания. Горячее выщелачивание хлорида калия проводят в две стадии с рекуперацией теплоты галитового отвала на третьей стадии. Аппараты работают по схеме прямотоков и установлены последовательно. Сильвинитовая

руда загружается в первый аппарат, в котором происходит ее нагрев до температуры растворения маточным щелоком. После этого руда подается во второй аппарат для окончательного растворения щелоком, температура которого превышает 100 °С. Остаток из второго аппарата выгружается элеватором в шнековый растворитель, предназначенный для рекуперации теплоты галитового отвала.

Рабочие среды содержат хлористые соли и твердую фазу, вызывающие точечно-язвенную коррозию и коррозионно-эрозионный износ, соответственно (табл. 1). Высокие коррозионная и эрозионная активности рабочих сред усиливаются при высоких температурах.

Обследование оборудования показывает, что значительный коррозионный и эрозионный износ имеет место в трубопроводах, аппаратах, отстойниках для горячих щелоков, насосах, ковшах элеваторов и др. Для защиты применяют различные покрытия: аппараты-растворители покрывают диабазовой замазкой; аппараты и отстойники гуммируют или футеруют антегмитовыми плитками; переточные желоба, лотки, кожухи для термоизоляции изготавливают из полимерных материалов и защищают замазкой на основе асбовинила; металлические трубопроводы защищают фарфоровыми вкладышами на специальных цементах или гуммируют [3]. Днища аппаратов покрывают стальными листами, стенки аппаратов и мешалки — диабазовой замазкой. Корпуса сгустителей и сборников, заправляемых горячими растворами, футеруют плитками из диабаза и антегмита. Корпуса вакуум-кристаллизаторов гуммируют листовой резиной [4].

Для изготовления узлов и деталей, контактирующих с рабочей средой, применяется сталь марки 08X21H6M2T, наиболее стойкая в данной среде (по сравнению со сталями марок 12X18H10T и 10X17H13M2T) и рекомендованная организацией, эксплуатирующей оборудование, и специализированными институтами (ЗАО «ВНИИ Галургии», ПАО «УкрНИИхиммаш»).

В последние годы с целью снижения себестоимости некоторые производители использовали сталь 1.4571 и ее прямые аналоги. Из стали 1.4571 были изготовлены и введены в эксплуатацию цепь ковшовая и ротор, однако опыт эксплуатации показал, что данная сталь не обладает коррозионной стойкостью в рабочей среде.

Для изготовления оборудования производств калийных удобрений представляют интерес ферритно-аустенитные сплавы, в частности сталь 1.4410 (табл. 2), эрозионная стойкость и питтинговый индекс которой в несколько раз выше, чем у аустенитных сталей. Данные сплавы хорошо свариваются, коэффициент термического расширения близок к углеродистым сталям [5].

С целью сравнительной оценки коррозионной стойкости сталей 08X21H6M2T и 1.4410 были проведены ускоренные электрохимические испытания при температуре 70 ± 2 °С в модельном растворе, %: NaCl — 17, KCl — 13; в рабочем растворе технологической линии Б с усредненным химическим составом, %: KCl — 13,83; NaCl — 17,50; MgCl — 1,79; CaSO₄ — 0,19; CaCl₂ — 1,77.

Электрохимические исследования коррозионной стойкости образцов проводили с использованием потенциостата П-5827М в трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2





Таблица 1

Характеристика рабочих сред

Галитовый отвал	Жидкая фаза	Маточный щелок. Фильтрат. Рассол
Шнековый растворитель		
Состав: вода — 8...14 %; KCl — до 3,1 %; NaCl — до 95 %; нерастворимый остаток — до 2,0 %	$T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 7$; плотность 1250...1255 кг/м ³ ; вязкость (при 100 °C): $(0,6...1,0) \cdot 10^3$ Па·с; температура кипения 107 °C; состав: вода — 62...65 %; KCl — до 17 %; NaCl — до 17 %; (MgCl ₂ + CaCl ₂) — до 4,0 %	Маточный щелок: $T = 28...42\text{ }^{\circ}\text{C}$; плотность 1230...1245 кг/м ³ ; состав: вода — 70...64 %; KCl — 9,5...13,5 %; NaCl — 17...19 %; (MgCl ₂ + CaCl ₂) — до 4,0 %; нерастворимый остаток до 150 мг/м ³ . Фильтрат: $T = 65 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$; состав: KCl — 8...17 %; NaCl — 9...24 %; (MgCl ₂ + CaCl ₂) — 1,9...4,0 % Рассол: $T = -5...+40\text{ }^{\circ}\text{C}$; плотность 1160...1190 кг/м ³ ; состав: вода — 82...75 %; KCl — 6...9 %; CaCl ₂ — 10...15 %; (MgCl ₂ + CaCl ₂) — до 2,0 %
Элеватор		
Состав: вода — 8...14 %; KCl — 1,85...10,0 %; NaCl — 97,15...87,4 %; CaSO ₄ — 0,24...0,51 %; нерастворимый остаток — 0,74...2,09 %	$T = 60...80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 7$; плотность 1220...1240 кг/м ³ ; вязкость (при 100 °C) — $(1,5...1,0) \cdot 10^3$ Па·с; состав: KCl — 7,93...16,6 %; NaCl — 9,02...24,6 %; MgCl ₂ — 0,9...1,92 %; CaCl ₂ — 1,0...2,03 %; остальное — вода	

Таблица 2

Химический состав сталей, %

Сталь	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	S	P	N	Fe
08X21H6M2T	≤0,08	≤0,8	≤0,8	20,0...22,0	5,50...6,50	1,80...2,50	0,20...0,40	≤0,025	≤0,035	—	Основа
1.4410	≤0,03	≤1,0	≤2,0	24,0...26,0	6,00...8,00	3,00...4,50	—	≤0,015	≤0,035	0,20...0,35	Основа

без разделения катодного и анодного пространств. Электрод сравнения — насыщенный хлорсеребряный, вспомогательный электрод — платиновый. Анодные потенциодинамические кривые снимали со скоростью развертки потенциала 1,8 В/ч. Подготовку образцов сталей для электрохимических исследований и ускоренные электрохимические испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.912–89 [6].

Стали 08X21H6M2T и 1.4410 в модельном растворе находятся в пассивном состоянии (рис. 1). Однако потенциал репассивации питтингов стали 08X21H6M2T всего на 40 мВ положительнее потенциала свободной коррозии, что может привести к возникновению питтингов при незначительных изменениях условий проведения процесса. Область стабильной пассивности для стали 1.4410 несколько больше (100 мВ).

В технологическом рабочем растворе сталь 08X21H6M2T подвержена питтинговой коррозии в стационар-

ном состоянии (рис. 2); сталь 1.4410 находится в пассивном состоянии, при этом потенциал репассивации более чем на 100 мВ положительнее потенциала свободной коррозии.

Коррозионные испытания сталей 08X21H6M2T и 1.4410, проведенные весовым методом в рабочем растворе в лабораторных условиях, показали, что после 300 ч испытаний скорость коррозии не превы-

шает 0,005 г/(м²·ч) и 0,001 г/(м²·ч), соответственно.

Скорость коррозии исследуемых сталей в модельном растворе выше, чем в рабочей технологической среде. Это можно объяснить присутствием в технологической среде сульфат-ионов, которые, как известно, обладают ингибирующими свойствами. Однако с учетом того, что в реальных условиях эксплуатации



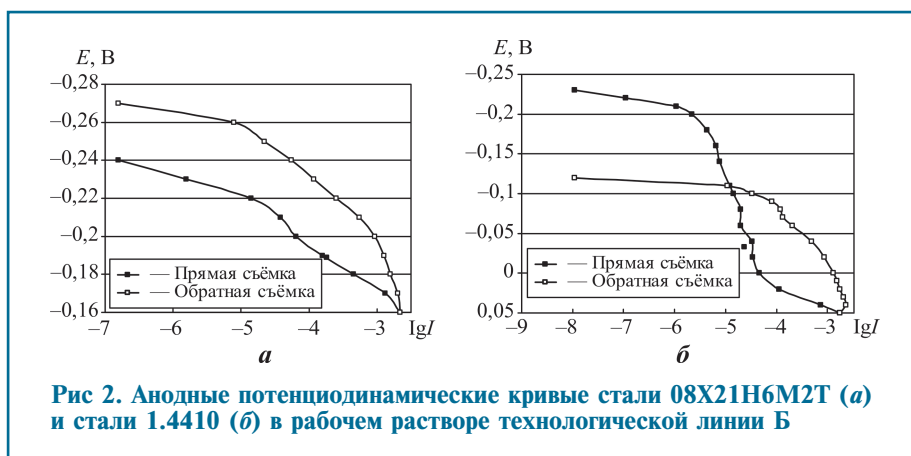


Рис 2. Анодные потенциодинамические кривые стали 08X21H6M2T (а) и стали 1.4410 (б) в рабочем растворе технологической линии Б

в технологической среде содержится твердая фаза, способствующая эрозионному удалению пассивной пленки, можно прогнозировать, что скорость коррозии сталей в условиях эксплуатации будет выше [7–10].

Для определения возможного пассивирующего воздействия маточного щелока на стали 08X21H6M2T и 1.4410 исследуемые образцы подвергли выдержке в растворе маточного щелока в течение

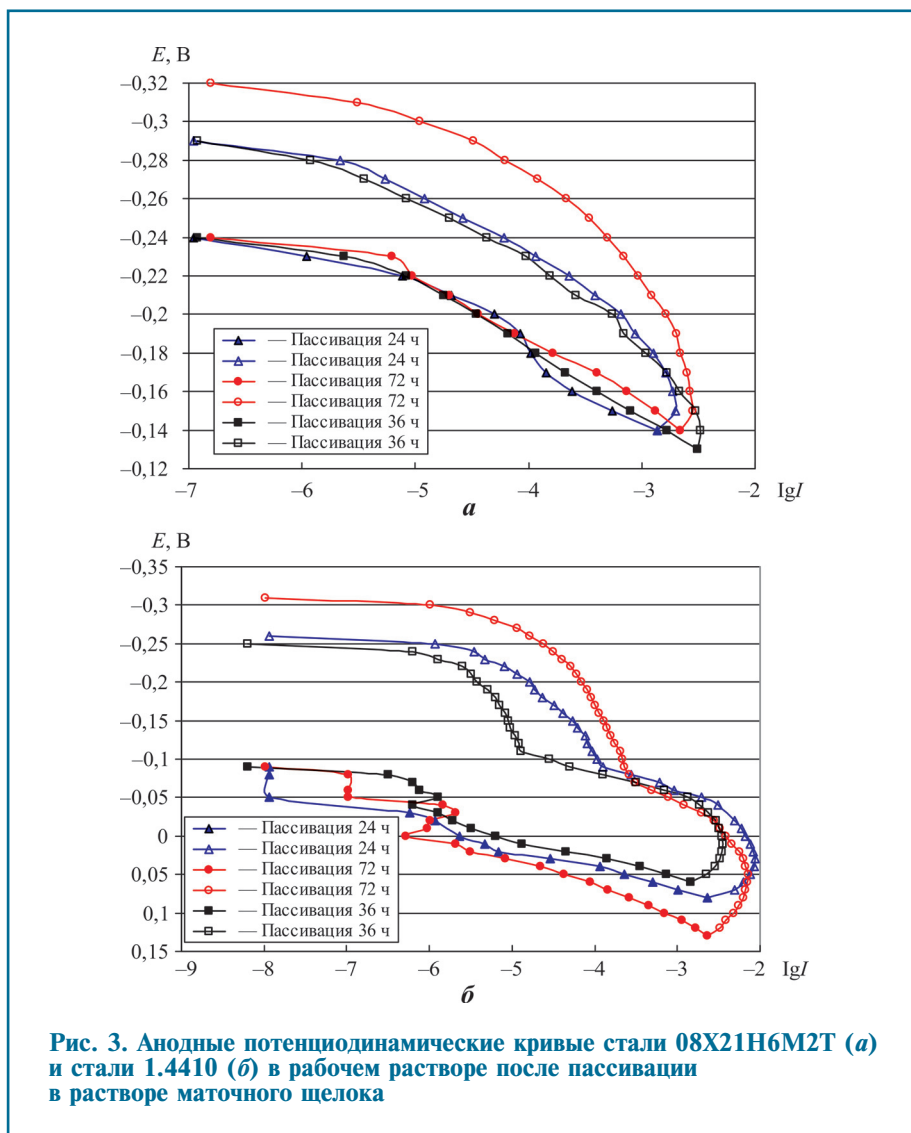


Рис 3. Анодные потенциодинамические кривые стали 08X21H6M2T (а) и стали 1.4410 (б) в рабочем растворе после пассивации в растворе маточного щелока

24, 36 и 72 ч с последующим снятием потенциодинамических зависимостей в рабочем растворе (рис. 3).

Исследования показали, что выдержка образцов из сталей 08X21H6M2T и 1.4410 в растворе маточного щелока не только не оказывает пассивирующего воздействия, но, напротив, способствует питтингообразованию.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают высокую коррозионную активность технологических сред производства калийных удобрений галургическим способом, поэтому необходимо применять более коррозионно-стойкие сплавы либо покрытия. Другой способ снижения коррозионных потерь — замена галургического способа производства флотационным и комбинированным способами получения калийных удобрений.

Список литературы

1. Rice G.S., Davis J.A. Potash Mining in Germany and France, U.S. Department of Commerce, Bureau of Mines, Bulletin 274. Washington, 1927. 100 p.
2. Киселев Г.Ф., Колпачков В.И., Ящура А.И. Система технического обслуживания и ремонта технологического оборудования предприятий по производству минеральных удобрений. М.: Химия, 1991. 384 с.
3. Рекомендации по проектированию защиты от коррозии строительных конструкций складов минеральных удобрений. М.: Стройиздат, 1983.
4. Мельников Е.Я., Салтанова В.П., Наумова А.М., Блинова Ж.С. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений. М.: Химия, 1983. 432 с.
5. Khatak H.S., Baldev R. Corrosion of Austenitic Stainless Steels. Mechanism, Mitigation and Monitoring. Cambridge, England. 2002. 398 p.
6. ГОСТ 9.912–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии.
7. Tarantseva K.R., Pakhomov V.S. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. 46 (3), P. 359.
8. Tarantseva K.R. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 46 (1), 2010. P. 139.
9. Tarantseva K.R., Pakhomov V.S. // Chemical and Petroleum Engineering. 45 (5–6). 2009. P. 381.
10. Tarantseva K., Pakhomov V. // NACE — International Corrosion Conference Series. 2012. V. 2. P. 1084.