

УДК 662.61:66.071.9:66.074.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТИ ТИТАНОВОГО РЕАКТОРА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ КАРБОНАТНЫМИ РАСПЛАВАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

¹Досмухамедов Н.К., ¹Жолдасбай Е.Е., ¹Досмухамедов Д.Н.,
¹Нурлан Г.Б., ²Каплан В.А.

¹Научно-исследовательский центр «ИНТЕГМО», Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru;

²Научный институт имени Вейцмана, Израиль, Ришон-ле-Цион

В работе представлены результаты исследований по изучению износостойчивости титана в карбонатном расплаве лития. Установлено, что при температуре 900 °С и времени выдержки титановой пластины в карбонатном расплаве лития в течение 1 ч и более на ее поверхности образуется защитный слой из оксида титана, толщиной менее 3 мкм (микрометра). Дальнейшее увеличение времени контакта титановой пластины с расплавом на рост толщины слоя не влияет. Более того, при времени выдержки титановой пластины в расплаве в течение 100 ч толщина слоя оксида титана остается практически постоянной – на уровне 3 мкм. Следовательно, относительно быстрый рост покрытия TiO₂ и увеличение толщины слоя до 3 мкм в течение длительного времени (до 1 ч) указывает на диффузионные торможения, присутствующие при окислении титана. Исследования статических электрохимических характеристик карбоната лития при взаимодействии его с титановой пластиной показали, что при температуре 900 °С и времени выдержки титана в расплаве в течение 5...20 мин, на поверхности титановой пластины образуется слой из карбида титана (TiC). Установлено, что уже при незначительном времени выдержки (5 мин) наблюдается выделение и большого количества графита. Результаты исследований по изучению износостойчивости титановой пластины в карбонатном расплаве показали, что после 20 мин выдержки титановой пластины на ее поверхности графита практически не остается. Ни в одной из проведенных серий экспериментов графит не был обнаружен в расплаве. Разработанный способ нанесения покрытия из карбида титана на поверхность титановой пластины можно использовать при разработке промышленного реактора с целью повышения его износостойчивости к воздействию агрессивных сульфатно-карбонатных жидких сред щелочных металлов.

Ключевые слова: титан, карбонат лития, карбид титана, оксид титана, износостойчивость

STUDY WEAR-RESISTANCE OF TITANIUM REACTOR USED IN THE PURIFICATION TECHNOLOGY SULFUR-CONTAINING EXHAUST GASES CARBONATE MELT ALKALI METALS

¹Dosmukhamedov N.K., ¹Zholdasbay E.E., ¹Dosmukhamedov D.N.,
¹Nurlan G.B., ²Kaplan V.A.

¹Research Center «INTEGMO» Kazakh National Research Technical University
after of K.I. Satpayev, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru;

²Weizmann Institute of Science, Israel, Rishon-le-Zion

The results of studies on the durability of titanium in the lithium carbonate melt. It is found that at a temperature of 900 °C and a holding time of a titanium plate in molten lithium carbonate for 1 hour or more at its surface a protective layer of titanium oxide thickness of less than 3 microns (micrometers). A further increase contact time with the molten titanium plate on the growth thickness is not affected. It is shown that the retention time of the titanium in the melt plate for 100 hours titanium oxide layer thickness remains substantially constant – at 3 microns. Relatively rapid growth and increase in TiO₂ coating thickness of 3 microns for a long time (1 h) indicates the diffusion inhibition present in the oxidation of titanium. Studies static electrochemical characteristics of lithium carbonate by reacting it with titanium plate showed that at a temperature of 90 °C and a holding time of the titanium in the melt for 5...20 min, at the surface of a titanium plate, a layer of titanium carbide (TiC). It is found that even with a slight time delay (5 min) And observed secretion of large amount of graphite. Results of studies on the wear resistance of a titanium plate in a carbonate melt showed that after 20 min exposure of the titanium plate on its surface is virtually no graphite. None of the series of experiments conducted by the graphite was not detected in the melt. Developed a method for coating of titanium carbide on the surface of a titanium plate can be used in the development of an industrial reactor in order to increase its wear resistance to aggressive sulfate-carbonate liquid media alkali metals.

Keywords: titanium, lithium carbonate, titanium carbide, titanium oxide, durability

При организации технологии глубокой очистки отходящих газов [2] одной из главных проблем является выбор материала для изготовления реактора, который обладал бы высокой износостойчивостью к агрессивным карбонатно-сульфатным расплавам.

Из литературы [4] известно, что некоторые металлы (Ti, Zr, Cr, Al) и их сплавы при взаимодействии с карбонатными расплавами за счет взаимодействия с кислородом, присутствующим в расплаве, могут образовывать на поверхности оксиды, которые,

в свою очередь, могут вступать во взаимодействие с расплавом, образуя химические соединения.

В работе [4–6] на основании системных исследований установлено, что титан не образует каких-либо химических соединений (сплавов) при взаимодействии со щелочными металлами. Авторами работ [1, 3] показано, что при непосредственном контакте оксида титана с агрессивными расплавами карбонатов щелочных металлов в условиях высоких температур (900 °C и более) оксид титана практически не растворяется в них.

Результаты известных работ показывают, что наиболее оптимальным решением при выборе материала в качестве изготовления реактора является использование титана.

В настоящей работе представлены результаты исследований по изучению износоустойчивости титанового материала к агрессивным сульфатно-карбонатным расплавам щелочных металлов.

Материалы и методы исследований

Исследования износоустойчивости чистого титана в карбонатном расплаве проводились в титановой ячейке, заполненной расплавом Li_2CO_3 , при температуре 900 °C. Во всех опытах в качестве исследуемого материала использовалась титановая пластина. Рабочая площадь пластины, взаимодействующая с расплавом, составляла 5 см². Суть опытов заключалась в том, что титановую пластину выдерживали в расплаве карбоната лития в течение заданного времени. По истечении необходимого времени выдержки пластина вынималась из расплава и ее поверхность подвергалась комплексному исследованию с использованием современного технического инструментария.

Результаты исследований и их обсуждение

Статическая электрохимическая характеристика жидкого карбоната лития (Li_2CO_3) показана на рис. 1.

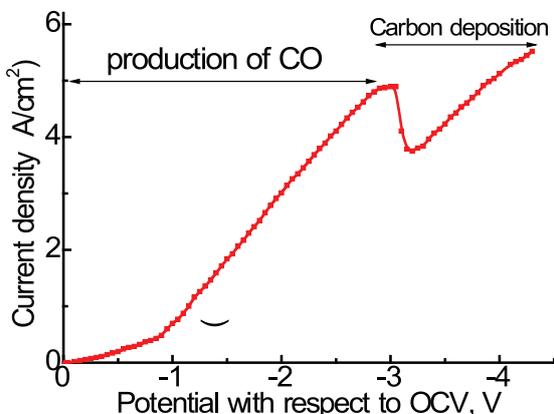
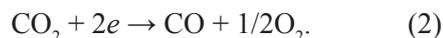
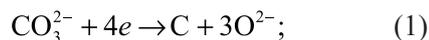


Рис. 1. Статическая электрохимическая характеристика расплава Li_2CO_3 при температуре 900 °C

На рис. 1 видно, что в чистом жидком расплаве Li_2CO_3 при изменении значений потенциала (ϕ) от нуля до $\phi = -3V$ наблюдается выделение газообразного монооксида углерода (CO). При повышении потенциала выше $\phi = -3V$ начинается выделение чистого углерода.

С началом образования углерода плотность тока резко снижается, что может быть объяснено высоким значением перенапряжения реакции выделения углерода по сравнению со значением перенапряжения реакции образования CO, описывающихся реакциями



Образование углеродсодержащего покрытия на поверхности титана, погруженного в расплав карбоната лития Li_2CO_3 , исследовалось при 900 °C в зависимости от продолжительности времени выдержки при постоянном значении потенциала равном $\phi = -3V$. Время выдержки в ходе опытов составляло 5, 10, 15 и 20 мин.

По истечении необходимого времени выдержки титановую пластину вытаскивали из расплава и промывали в концентрированной соляной кислоте (32% HCl) для удаления следов расплава. Состав материала на поверхности изучался при помощи приборов X-ray powder diffraction (XRD, Rigaku TTRAXIII) и Energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDS, LEO Supra). Результаты XRD-исследований показывают, что уже в течение первых 5 мин наблюдается образование карбида титана – TiC (рис. 2).

Установлено, что уже при незначительном времени выдержки (5 мин) наблюдается также выделение и большого количества графита, интенсивность дифракционных пиков которого уменьшается со временем пребывания пластины в расплаве и практически полностью пропадает после времени выдержки в течение 20 мин. При этом на графике остаются только линии титана и карбида титана.

Результаты исследований по изучению износоустойчивости титановой пластины в карбонатном расплаве показали, что после 20 мин выдержки титановой пластины на ее поверхности графита практически не остается (рис. 3).

Ни в одной из проведенных серий экспериментов графит не был обнаружен в расплаве. Проведенные расчеты количества графита с использованием закона Фарадея показали, что при времени выдержки равном 20 мин и плотности тока 3,5 А/см², полное извлечение графита соответствует его слою толщиной $\delta \approx 0,6$ мм, которое не наблюдалось ни в одном опыте.

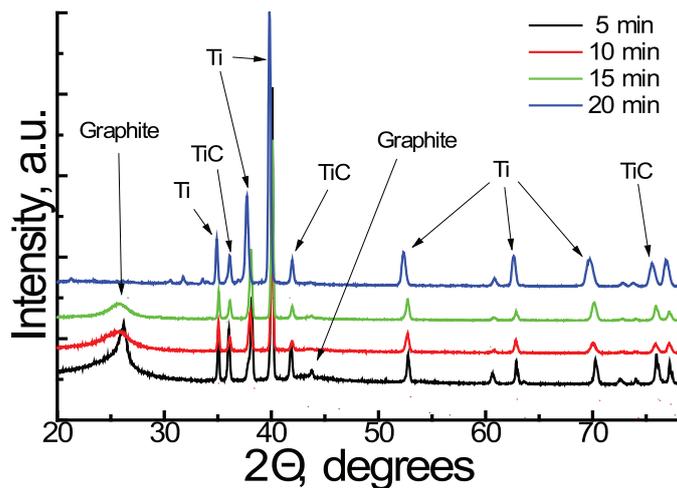


Рис. 2. Результаты XRD измерений поверхности титановой пластины в зависимости от времени выдержки (5...20 мин) в расплаве Li_2CO_3 $\varphi = -3V$, $T = 900^\circ C$

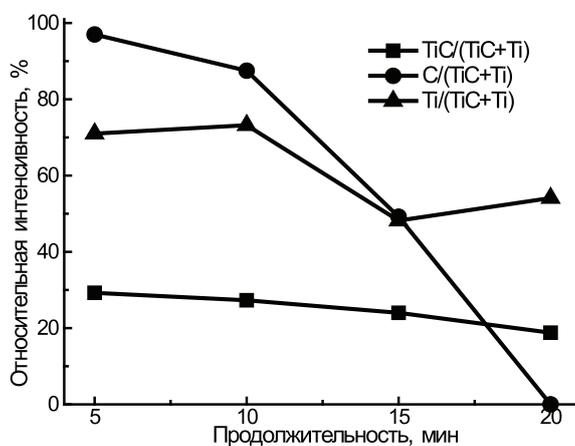


Рис. 3. Изменение относительных пиков интенсивности графита и TiC в зависимости от времени выдержки титана в расплаве Li_2CO_3

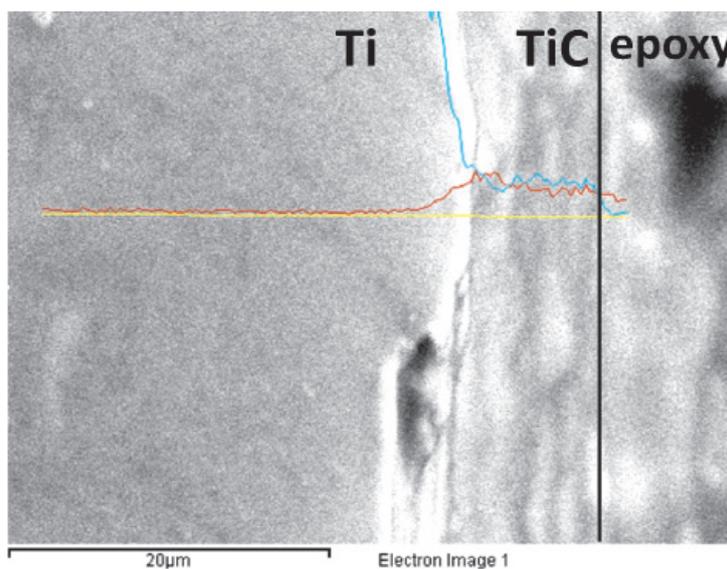


Рис. 4. Результаты анализа структуры титановой поверхности после 20-минутной выдержки в расплаве Li_2CO_3 при $900^\circ C$

Результаты анализа шлифов, полученных на приборе SEM, показывают хорошо определенное покрытие карбида титана на поверхности титановой пластины после 20 мин выдержки ее в расплаве (рис. 4).

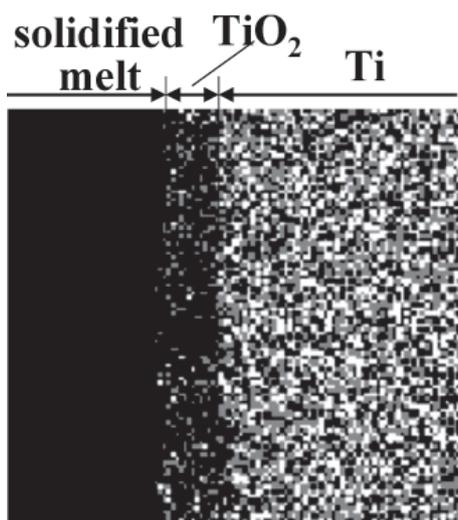
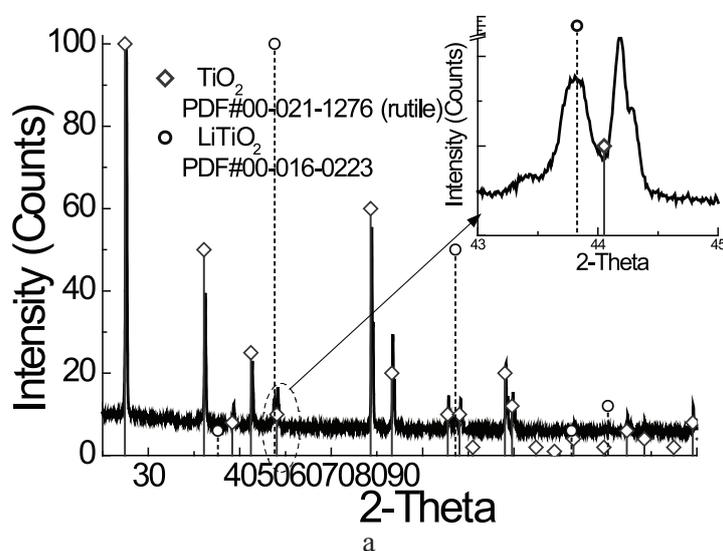
Результаты исследований XRD и EDS-измерений структуры титановой поверхности показали, что при выдержке титановой пластины в расплаве карбоната лития в течение 20 мин вся ее поверхность полностью покрывается защитным слоем из карбида титана (TiC) толщиной в 10 мкм (микрометр). Дальнейшее увеличение времени выдержки титановой пластины в расплаве на рост толщины получаемого покрытия не влияет. При этом выделения чистого углерода не происходит.

Разработанный способ нанесения покрытия из карбида титана на поверхность

титановой пластины может быть использован при разработке промышленного реактора с целью повышения его износоустойчивости к воздействию агрессивных сульфатно-карбонатных жидких сред щелочных металлов.

На следующем этапе исследований изучена износоустойчивость титановой пластины при длительном взаимодействии ее с карбонатным расплавом.

Суть проведенных экспериментов заключалась в том, что титановую пластину площадью 20 см² выдерживали в расплаве карбоната лития при температуре 900°C. Количество исходного расплава составляло 200 г. По истечении необходимого времени выдержки (1 ч) титановую пластину вынимали из расплава и подвергали анализу.



б

Рис. 5. Результаты исследований износоустойчивости титановой пластины:
а – дифракционный анализ поверхности титановой пластины; (X-ray powder diffraction);
б – структура титановой поверхности, полученной после выдержки (10 ч)
в расплаве карбоната лития (EDS-mapping)

Поверхность полученной после опытов титановой пластины изучали с помощью приборов X-ray powder diffraction (рис. 5, а) и Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping (рис. 5, б).

Установлено, что на поверхности титановой пластины при ее взаимодействии с расплавом карбоната лития образуется слоистая структура, состоящая из Ti, TiO₂ и LiTiO₂ (рис. 5, а).

Результаты EDS-mapping показали, что толщина образованного слоя TiO₂ соответствует значению менее 3 мкм (рис. 5, б), а толщина слоя LiTiO₂ оказалась ниже предела обнаружения технологии EDS-mapping – << 1 мкм. Образование слоя оксида титана (TiO₂) на поверхности титановой пластины полностью формируется в течение 1 ч выдержки титановой пластины в расплаве. Дальнейшее увеличение времени контакта титановой пластины с расплавом на рост толщины слоя не влияет. Установлено, что при времени выдержки титановой пластины в расплаве в течение 100 ч толщина слоя оксида титана оставалась практически постоянной – на уровне 3 мкм. Относительно быстрый рост покрытия TiO₂ и медленное увеличение толщины слоя оксида титана (3 мкм), в течение достаточно длительного времени (до 1 ч), указывает на диффузионные торможения, присутствующие при окислении титана.

Выводы

1. Показано, что в качестве материала для изготовления рабочих реакторов, используемых в технологии глубокой очистки отходящих газов ТЭЦ и металлургических предприятий от сернистого ангидрида, целесообразнее всего выбирать титан как наиболее износостойчивый материал к агрессивным сульфатно-карбонатным расплавам щелочных металлов.

2. Установлено, что при температуре 900°C и времени выдержки титановой пластины в карбонатном расплаве лития равной 20 мин на поверхности титана образуется защитный слой из карбида титана (TiC). Дальнейшее увеличение времени выдержки в течение 1 ч ведет к образованию на поверхности титана защитного слоя из оксида титана толщиной менее 3 мкм.

Список литературы

1. Волкова Л.Ф. Известия Сибирского отделения АН СССР, 1958. – № 7. – С. 33–35.
2. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е., Досмухамедов Д.Н., Любомирский И. Разработка технологии очистки отходящих газов тепловых угольных электростанций от серы // Уголь. – 2015. – № 8. – С. 110–114.
3. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлургических систем. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
4. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press, 1980. – 462 p.
5. Grantham L.R.F. Two-Stage Regeneration of Absorbent for Sulfur Oxides. US Patent 3438728, 1967.
6. Grantham L.R.F. Sulfur Production using Carbon Regeneration. US Patent 3438733, 1967.