

УДК 662.61:66.071.9:66.074.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , BeO_2 , MgO В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

¹Каплан В.А., ²Досмухамедов Н.К., ²Жолдасбай Е.Е.

¹Научный институт имени Вейцмана, Израиль;

²Научно-исследовательский центр «ИНТЕГМО», Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru

В работе приведены результаты системных исследований по изучению износоустойчивости керамических материалов на основе оксидов циркония, бериллия и магния к воздействию карбонатно-сульфатных расплавов. В результате электрохимических исследований получены новые данные по износоустойчивости ZrO_2 , MgO , BeO_2 в агрессивных карбонатно-сульфатных расплавах при температуре 900 °С. Установлено, что керамика на основе оксида магния практически не реагирует с карбонатным расплавом и пригодна для создания стойких к высоким температурам и агрессивным средам токовых вводов для электродов и конструирования биполярных электродов. Впервые установлено, что при высоких температурах, независимо от продолжительности времени выдержки в расплаве (до 24 ч), растворения магния из его оксида не происходит. Показано, что на поверхности керамического материала, изготовленного на основе оксида циркония, при выдержке в расплаве при 900 °С, появляется покрытие, состоящее из цирконата лития, толщина которого увеличивается с повышением времени пребывания в расплаве. Установленный факт ограничивает применение оксида циркония для изготовления электролизера и защиты токовых вводов ввиду угрозы обеспечения долгосрочной структурной стабильности керамики при электролизе. Керамика на основе оксида бериллия испытывает сильную коррозию даже при небольшой продолжительности выдержки в расплаве (2 ч), что делает ее непригодной для использования в качестве изолирующего материала.

Ключевые слова: керамический материал, карбонат лития, оксид циркония, оксид бериллия, оксид магния, температура, время выдержки, износоустойчивость

STUDY OF WEAR-RESISTANT CERAMIC MATERIALS BASED ON ZrO_2 , BeO_2 , MgO IN THE CARBONATE MELT ALKALI METALS AT HIGH TEMPERATURES

¹Kaplan V.A., ²Dosmukhamedov N.K., ²Zholdasbay E.E.

¹Weizmann Institute of Science, Israel;

²Scientific-Research Center «INTEGMO», Kazakh National Research Technical University after of K.I. Satpaev, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru

The results of system studies on the durability of ceramic materials based on oxides of zirconium, beryllium and magnesium carbonate to the effects of sulphate melt. As a result, electrochemical studies provided new data on the durability of ZrO_2 , MgO , BeO_2 aggressive carbonate-sulfate melts at a temperature of 900 °C. It is found that ceramics based on magnesium oxide hardly reacts with the carbonate melt and to create suitable resistant to high temperatures and aggressive environments electrode current inputs and design of bipolar electrodes. For the first time it found that at higher temperatures, regardless of the duration of the holding time in the melt (24 hr.), Magnesium oxide dissolution of it occurs. It is shown that the surface of the ceramic material made of zirconium oxide when exposed to the melt at 900 °C, there is a covering consisting of lithium zirconate, the thickness of which increases with increasing residence time in the melt. Established fact limits the use of zirconium oxide for the manufacture of the cell and protect current inputs, because of the threat of long-term structural stability of ceramics in the electrolysis. Ceramics based on beryllium oxide undergoes severe corrosion even with short duration exposure in the melt (2 hrs.), Which makes it unsuitable for use as insulating material.

Keywords: ceramic material, lithium carbonate, zirconium oxide, beryllium oxide, magnesium oxide, temperature, holding time, durability

Одной из ключевых проблем, требующей решения при осуществлении технологии глубокой очистки отходящих газов карбонатным расплавом щелочных металлов [3, 6–9], является разработка заключительной ее стадии – регенерации получаемых карбонатно-сульфатных расплавов с извлечением серы в товарный продукт. Принципиальное решение данного вопроса предложено в работах [1, 2]. На основании экспериментальных исследований разработаны два способа регенерации карбонат-

но-сульфатных расплавов: химический – путем восстановления их монооксидом углерода (CO), и электрохимический – путем электролиза карбонатно-сульфатных расплавов при высоких температурах. Оба способа обеспечивают высокое, до 99%, извлечение серы в товарный продукт и позволяют использовать каждый из них в зависимости от имеющихся условий и возможностей практики.

Учитывая то обстоятельство, что для практического осуществления технологии

не менее важным и необходимым представляется изготовление износостойчивого к агрессивным карбонатно-сульфатным расплавам реактора и/или электролизера, нами были проведены исследования по выбору материала для их изготовления. Результаты исследований, приведенные в работе [2], показали, что в условиях высоких температур (900 °С и более), реактор и электроды, изготовленные из титана, вполне износостойчивы к агрессивным карбонатно-сульфатным расплавам щелочных металлов. Установлено, что при температуре 450–550 °С и выдержке титанового листа в течение 24 ч в карбонатно-сульфатном расплаве, содержащем до 7,2% серы, растворения титана в расплаве практически не наблюдается. Полученные результаты показывают возможность применения титана в качестве материала для изготовления реактора при осуществлении регенерации карбонатно-сульфатных расплавов на основе химического способа. Однако, хотя полученные в работе результаты показали высокую износостойчивость титана к агрессивному карбонатно-сульфатному расплаву при высоких температурах, на практике, при конструировании ячеек электролизера, целесообразнее подбирать другие, более доступные электроизолирующие керамические материалы. Это связано с тем, что при организации процесса электрохимической регенерации необходимо создавать стойкие к высоким температурам и агрессивным средам токовые вводы для электродов. В этой связи применение керамических материалов создает возможность конструирования биполярных электродов (одной стороной которого является анод, а второй – катод).

Практическое осуществление регенерации карбонатно-сульфатных расплавов электрохимическим способом требует создания мощных электролизеров, в конструкции которых наиболее целесообразно применять принцип секционного устройства путем набора повторяющихся элементов – ячеек или секций. При последовательном включении таких секций может быть получен мощный электролизер с биполярным включением электродов. Использование такого типа электролизера имеет свои преимущества по сравнению с однополярным вариантом включения электродов: нет необходимости в чрезмерном повышении силы тока, облегчается ошиновка и запуск/выключение электролизера. Кроме того, электролизеры с биполярным включением электродов более компактны и занимают незначительные производственные площади. При их изготовлении требуется мень-

ший расход конструкционных материалов. В процессе эксплуатации они отличаются большей простотой обслуживания, так как имеют незначительное количество точек контроля и регулирования.

Из вышеизложенного следует, что для изготовления электролизера и токовых вводов электродов необходимо рассмотрение использования других, помимо титана, более доступных керамических материалов, которые обеспечили бы высокую износостойчивость к агрессивным карбонатно-сульфатным расплавам.

Цель настоящей работы – исследование износостойчивости керамических материалов на основе оксидов циркония, бериллия и магния к воздействию карбонатно-сульфатных расплавов при высоких температурах.

Материалы и методы исследования

Суть проведенных экспериментов по изучению износостойчивости керамических материалов в расплаве карбоната лития и расплаве карбонатной эвтектики щелочных металлов заключалась в следующем. В расплав общим объемом 100 ($\pm 5\%$) см³, находящийся в титановом контейнере, погружали керамические материалы и выдерживали их от 2 до 33 часов при температуре 900 °С.

По истечении необходимого времени выдержки, с помощью холодного металлического стержня, отбирались пробы расплава ($V = 0,1 - 0,4$ мм³), которые подвергались минералогическому, рентгеноструктурному и др. видам анализа.

В качестве исходных керамических материалов выбраны оксиды циркония, магния и бериллия.

Оксид циркония чистотой 93,5%, приобретенный из компании Retsch GmbH, содержал: 5,2% Y₂O₃, менее 0,3% другие оксиды и ~1% (ат.) гафния. Оксиды бериллия и магния чистотой 99,5% (ат.) и более 99,9% (ат.) были приобретены из института высокотемпературной электрохимии Уральского филиала Российской академии наук.

Оксиды бериллия и магния представлены в виде тонких, керамических пластинок с общей площадью 100–120 мм², а образцы оксида циркония, частично стабилизированные оксидом иттрия, имели форму короткого цилиндра диаметром ~12 мм, длиной ~9 мм и площадью поверхности 550–600 мм².

Кристаллическая структура образца оксида циркония до опыта была тетрагональной; после погружения в расплав происходил фазовый переход в моноклинную форму. Охлажденный образец имел двухфазную форму, характерную для слабо легированного оксида циркония.

До опытов, все исходные расплавы проверялись на содержание в них Mg, Zr и Be. В экспериментах использовались только те расплавы, которые не содержали Mg, Zr и Be. Это связано с тем, что в одном килограмме карбоната лития, в зависимости от чистоты, может иногда содержаться от 0,5 до 100 мг магния [5]. Наличие магния в расплаве может представлять серьезную проблему при проведении опытов.

Для определения многоэлементного и фазового состава исследуемых материалов использован при-

бор Agilent 7700 Series ICP-MS (Agilent Technologies, USA). Рентгеноструктурный анализ образцов проводился прибором Rigaku, Ultima III (Rigaku Corporation, USA). Для минералогических исследований проб использован прибор SEM (Scanning Electron Microscope) Leo Supra (Carl Zeiss AG, Germany).

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение стойкости оксида циркония в расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ (содержание $\text{Li}_2\text{O} = 0,2\%$ (моль.)) проводили в условиях окислительной атмосферы (CO_2). Оксид циркония выдерживался в расплаве при температуре 900°C в течение 9 ч. По истечении необходимого времени отбиралась проба, которая подвергалась рентгеноструктурному методу анализа. XPS спектры анализированной пробы расплава показаны на рис. 1.

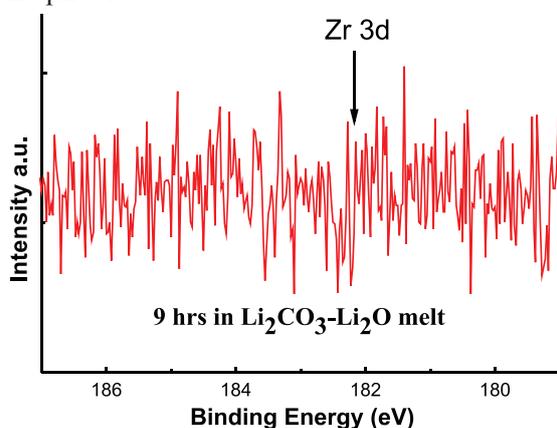


Рис. 1. XPS спектры пробы расплава

Известно, что 3d-фотоэлектронные пики циркония, если они присутствуют в исследуемой пробе, появляются при электрохимическом потенциале равном $E = 182,5$ эВ (5/2) и $E = 184,9$ эВ (3/2). Однако, как видно на рис. 1, при этих значениях электрохимического потенциала никаких признаков присутствия в расплаве даже незначительно детектируемого количества циркония не обнаружено.

Отрицательные результаты по растворимости циркония были получены и в условиях выдержки образца оксида титана и циркония в расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ в течение 33 ч, как в атмосфере CO_2 , так и в атмосфере воздуха. Следовательно, можно утверждать, что в условиях взаимодействия оксида циркония с расплавом $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$, образования цирконата лития либо вообще не происходит, либо он образуется, но при этом он не растворяется в расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$, а остается на поверхности циркония.

Визуальный осмотр проб оксида циркония, полученного после каждого опыта, показал, что на светло-желтой поверхности оксида циркония образовывался тонкий слой материала серого цвета, который полностью или частично покрывал его поверхность.

Полученный после опытов оксид циркония тщательно промывался в течение 24 ч для полного удаления от него остатков карбонатного расплава и далее подвергался исследованию методом дифракционного рентгеновского анализа (XRD). Рентгенограмма исследуемой пробы оксида циркония, полученная методом XRD анализа, представлена на рис. 2.

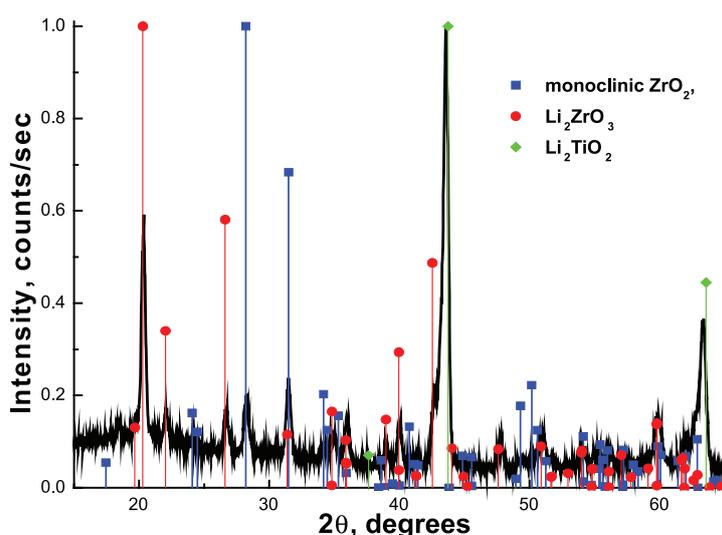


Рис.2. Штрих-диаграмма оксида циркония, выдержанного в расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ в атмосфере воздуха: $\tau = 31$ ч, $t = 900^\circ\text{C}$

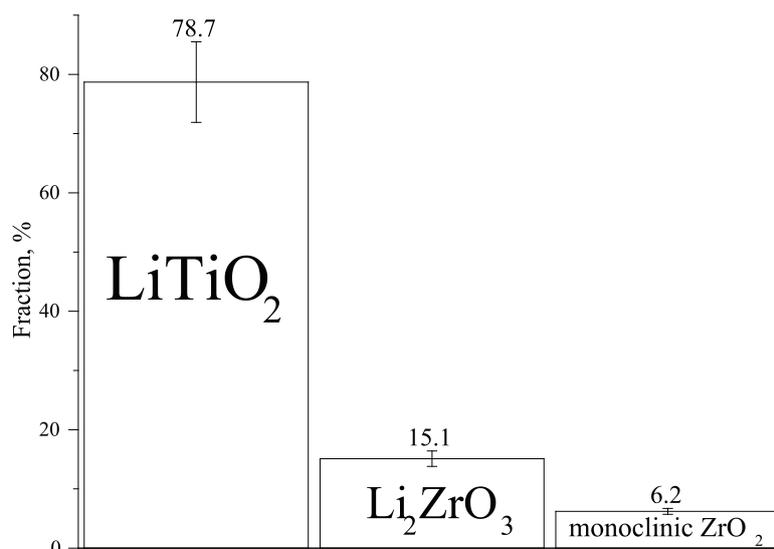
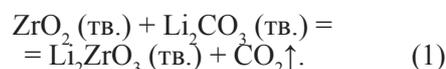


Рис. 3. Результаты количественного соотношения фаз, образующихся при температуре 900 °С и выдержке оксидов титана и циркония в течение 31 ч в расплаве Li₂CO₃ – Li₂O

Вероятно, в условиях проведения опытов ($t = 900\text{ °C}$), реакция взаимодействия оксида циркония с расплавом происходит на поверхности циркониевой керамики, что подтверждается данными работ [4, 5]. Авторами установлено, что образование цирконата лития при 700 °С происходит в результате протекания следующей реакции:



В результате обработки данных рентгенограммы, показанной на рис. 2, установлены количественные соотношения образующихся фаз, полученные при взаимодействии оксида титана и циркония с расплавом карбоната лития (рис. 3).

Как показывают результаты количественного анализа данных XRD, даже при минимальном содержании титана в расплаве, равном, 0,3%, содержание образующегося титанита лития в пять раз больше, чем цирконата лития (рис. 3).

Полученные результаты XRD анализа полностью совпали с данными, полученными методом XRF спектроскопии, согласно которым, на поверхности оксида циркония было обнаружено эквивалентное количество титана. Установлено, что толщина образующихся покрытий на поверхности оксида циркония растет пропорционально времени выдержки образцов керамики в расплаве.

При изучении стойкости оксида магния MgO ($t_{\text{пл.}} = 2852\text{ °C}$), XPS спектры проб расплава были получены в области Mg (1s) при электрохимическом потенциале рав-

ном $E = 1303\text{ эВ}$. Пробы расплава для исследований были отобраны после выдержки пластины MgO в расплаве в течение 6 ч при парциальном давлении 1 атм. в атмосфере CO₂ и времени выдержки в течение 31 ч на воздухе.

Как видно на рис. 4, наличия магния в полученном XPS спектре пробы расплава обнаружить не удалось. Полученный результат доказывает, что оксид магния при высоких температурах (900 °С) обладает высокой износоустойчивостью к агрессивным расплавам Li₂CO₃ – Li₂O.

Несколько иная картина наблюдалась в случае изучения стойкости оксида бериллия. При анализе пробы расплава, отобранного после выдержки пластины из оксида бериллия в расплаве Li₂CO₃ – Li₂O, на XPS спектре было получено легко определяемое количество бериллия (рис. 5).

Установлено, что интенсивность пика (содержание бериллия в расплаве) находится в прямой зависимости от времени выдержки и повышается при увеличении времени выдержки керамики в расплаве от 3 ч до 9 ч. Содержание бериллия в расплаве после трех часовой выдержки составило 0,47% (ат.), а после 9 ч. – 1,44% (ат.). Установленный факт может быть объяснен тем, что оксид бериллия, являясь амфотерным оксидом с сильно выраженными кислотными свойствами, может вступать во взаимодействие с Li₂O с образованием устойчивого химического соединения, которая и повышает растворимость бериллия в расплаве.

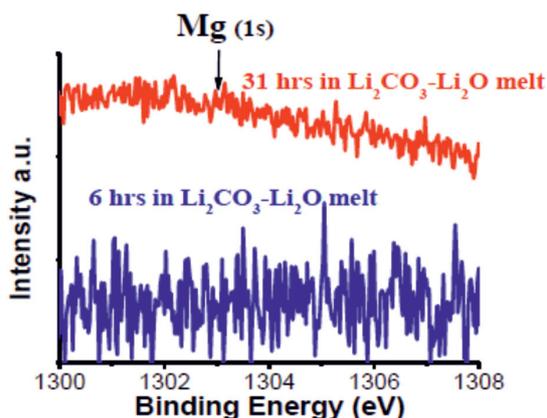


Рис. 4. XPS спектры пробы расплава (определение магния)

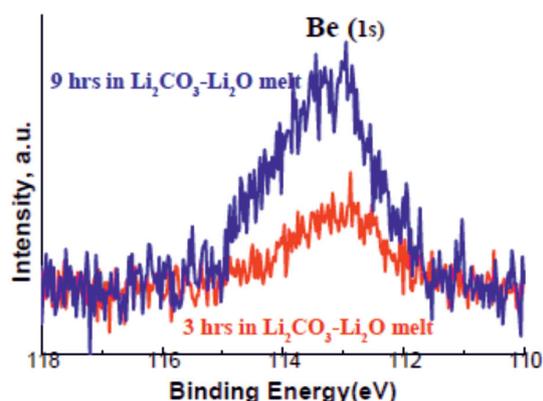


Рис. 5. XPS спектры проб расплава (определение бериллия)

Выводы

1. На поверхности оксида циркония при длительной его выдержке (6 ч) в расплаве при 900 °С появляется покрытие, состоящее из цирконата лития, толщина которого растет с увеличением времени пребывания в расплаве. Установленный факт делает невозможным применение оксида циркония для изготовления реактора и токовых вводов для электродов.

2. Керамика на основе оксида бериллия испытывает сильную коррозию при выдержке в расплаве, что делает ее непригодной для использования в качестве изолирующего материала.

3. Наиболее приемлемым керамическим материалом для использования в качестве изолирующего материала является оксид магния, который практически не реагирует с расплавом и не растворяется в нем.

Список литературы

1. Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Каплан В.А., Нурлан Г.Б. Извлечение серы из сульфатно-карбонатного расплава щелочных металлов восстановлением монооксидом углерода // Горный журнал Казахстана. – 2016. – № 2. – С. 26–28.
2. Каплан В.А., Досмухамедов Н.К., Жолдасбай Е.Е., Сариев Б.Е. Электрохимическая регенерация карбонатно-сульфатного расплава с получением элементарной серы // Вестник КазНУ им.К.И.Сатпаева. – 2016. – № 5. – С. 345–348.
3. Dube S. K. Desulfurization of and removal of carbon dioxide from gas mixtures. US Patent Application 2011/0150733 A1. 2011.
4. Ida J. and Lin Y.S. Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate // Environ Sci Technol. – 2003. – № 37. – P. 1999–2009.
5. Ida J., Xiong R.T., and Lin Y.S. Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate // Sep Purif Technol. – 2004. – № 36. – P. 41–52.

6. McIlroy R.A., Atwood G.A., and Major C.J. Absorption of Sulfur-Dioxide by Molten Carbonates. Env. Sc. Technol. 1973. – № 7. – P.1022.

7. Mizuhata M., Suganuma S., Harada Y., and Deki S. Anomalous properties of Li₂K₂CO₃ melts coexisting with porous inorganic powder // Electrochemistry. – 2005. – № 73. – P. 680–689.

8. Puig R. Apparatus for avoiding sulphur dioxide emissions to ambient air. France Patent Application 2869240, 2005.

9. Yosim S.J., Grantham L.F., Mckenzie D.E., and Stegmann G.C. Chemistry of Molten Carbonate Process for Sulfur Oxides Removal from Stack Gases. Advances in Chemistry Series 1973. – 174 p.

References

1. Dosmuhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Kaplan V.A., Nurlan G.B. Izvlechenie sery iz sulfatno-karbonatnogo raspplava shhelochnykh metallov vosstanovleniem monooksidom ugleroda // Gornyj zhurnal Kazahstana. 2016. no. 2. pp. 26–28.
2. Kaplan V.A., Dosmuhamedov N.K., Zholdasbay E.E., Sariev B.E. Jelektrohimicheskaja regeneracija karbonatno-sulfatnogo raspplava s polucheniem jelementarnoj sery // Vestnik KazNITU im.K.I.Satpaeva. 2016. no. 5. pp. 345–348.
3. Dube S. K. Desulfurization of and removal of carbon dioxide from gas mixtures. US Patent Application 2011/0150733 A1. 2011.
4. Ida J. and Lin Y.S. Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate // Environ Sci Technol. 2003. no. 37. pp. 1999–2009.
5. Ida J., Xiong R.T., and Lin Y.S. Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate // Sep Purif Technol. 2004. no. 36. pp. 41–52.
6. McIlroy R.A., Atwood G.A., and Major C.J. Absorption of Sulfur-Dioxide by Molten Carbonates. Env. Sc. Technol. 1973. no. 7. pp.1022.
7. Mizuhata M., Suganuma S., Harada Y., and Deki S. Anomalous properties of Li₂K₂CO₃ melts coexisting with porous inorganic powder // Electrochemistry. 2005. no. 73. pp. 680–689.
8. Puig R. Apparatus for avoiding sulphur dioxide emissions to ambient air. France Patent Application 2869240, 2005.
9. Yosim S.J., Grantham L.F., Mckenzie D.E., and Stegmann G.C. Chemistry of Molten Carbonate Process for Sulfur Oxides Removal from Stack Gases. Advances in Chemistry Series 1973. 174 p.