

Titaan, een goed alternatief (2)

Ing. N.W. Buijs

Van Leeuwen Stainless bv, Beesd

De beschouwing over de bijzondere corrosie weerstand van titaan in de diverse media wordt in hier voortgezet. Met name de weerstand tegen zuren, alkalische en organische media en de weerstand tegen gassen worden nader onder de loupe genomen.

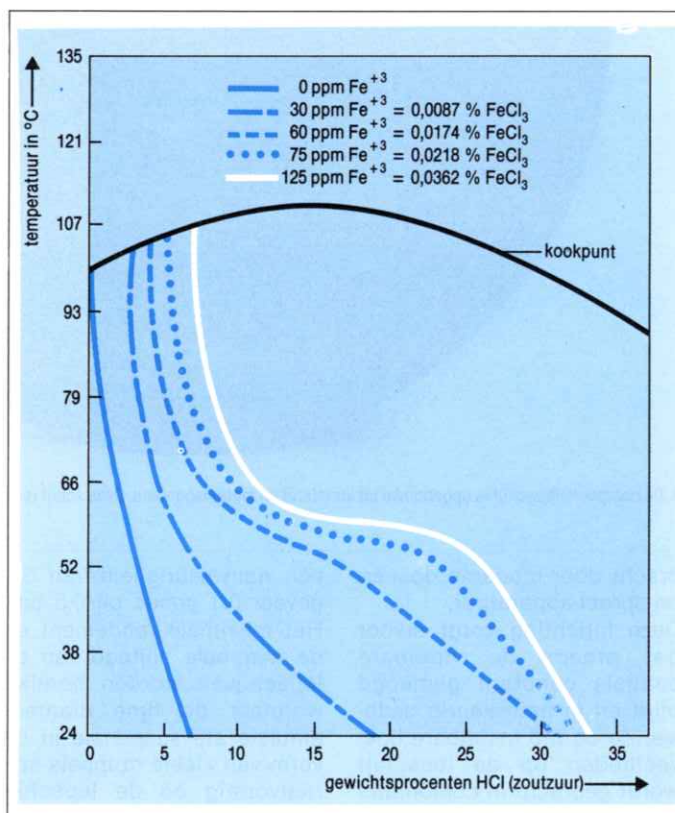
Titaan biedt in het algemeen een uitstekende weerstand tegen oxiderende zuren zoals salpeterzuur en chroomzuur en wel over een groot gebied van temperaturen en concentraties. Titaan wordt uitgebreid toegepast bij het verwerken van salpeterzuur in allerlei commerciële toepassingen.

Titaan vertoont relatief lage corrosiesnelheden in dit zuur bij verschillende temperaturen (tabel 4). Bij temperaturen gelijk en boven het kookpunt van zuiver salpeterzuur ligt de corrosiebestendigheid van titaan kritisch. Doch de aanwezigheid en toename van verontreinigingen en metallische ionen bewerken dat het titaan steeds betere corrosiebestendigheid verkrijgt.

Dit staat in contrast met de roestvaststaalsoorten die juist extra zwaar worden aangetast door dergelijke verontreinigingen. Aangezien het corrosieproduct van titaan (Ti^{+4}) uiterst inert is, levert titaan veelal een uitstekende prestatie in salpeterzuurkringloopstromen zoals bij verdampingsleidingen.

Een monster dat genomen is uit een warmtewisselaar waardoor gedurende twee jaar 60% salpeterzuur van 193 °C en met een druk van 2,1 MPA gestroomd heeft, toonde geen enkel spoor van aantasting. Reactoren, verdampers, condensoren, verwarmers en thermo-elementen die blootgesteld werden aan salpeterzuur met eenconcentratie van 10 - 70% en bij temperaturen vanaf het kookpunt tot 315 °C zijn met succes uitgevoerd in titaan.

Ofschoon titaan zonder problemen kan worden toegepast in allerlei salpeterzuurmilieus, wordt het toch afgera-



den om het te gebruiken in rode dampvormige salpeterzuur i.v.m. het gevaar dat er pyrofore reacties ontstaan. Een weinig water en een maximum aan NO_2 concentratie (NO_2/NO verhouding) zorgen ervoor dat er een geringere kans bestaat op dergelijke ongewenste reacties.

Titaanlegeringen zijn in het algemeen goed bestand tegen licht reducerende milieu's maar dit kan snel anders worden in sterk reducerende zuren. Zwakke reducerende zuren zoals zwaveligzuur, azijnzuur, benzeendicarbonzuur (teraftaalzuur), vetzuur, ethaanarbonzuur en vele andere organische zuren leveren normaal gesproken

geen probleem op voor titaan in de meest uiteenlopende concentraties. Echter relatief zuivere en sterk reducerende zuren zoals zoutzuur, broomwaterstofzuur, zwavel-, fosfor- en oxaalzuur kunnen de corrosiesnelheid enorm laten versnellen in afhankelijkheid van de concentratie, temperatuur en zuiverheid. De titaan-palladium legeringen echter bieden weer een goede weerstand tegen deze agressieve reducerende media zodat we kunnen stellen dat deze legeringen qua prestatie te vergelijken zijn met diverse nikkellegeringen (tabel 5).

Inhibitoren

Vele industriële reducerende



Titaan afsluiter die is toegepast in de offshore voor de verwerking van agressieve media (foto: Merwede Valves Hardinxveld Giessendam)

3. Voordelige effecten op de corrosiebestendigheid van ongelegeerd titaan in HCl-media door toevoeging van geringe hoeveelheden ferri-ionen

zuren bevatten in de praktijk allerlei bestanddelen (bijv. corrosieproducten) die van nature oxiderend zijn en daardoor het titaan passiveren. Metaalionenconcentraties van 20 -100 ppm kunnen de inhibitieve (remmende) werking enorm laten toenemen. Algemeen bekende inhibitoren voor titaan in reducerende zure milieu's zijn opgeloste zuurstof, chloor, broom, nitraat, chromaat, permangaat, molybdaat en kationische metaalionen zoals ferri (Fe^{+3}), cupri (Cu^{+2}), nikkel (Ni^{+2}) en diverse anderen. Afbeelding 3 laat zien hoe effectief de corrosiebestendigheid van ongelegeerd titaan toeneemt indien de ferri ionenconcentra-

tie met slechts kleine stapjes toeneemt. Het is te danken aan dit metaalion dat titaan succesvol kan worden toegepast in apparatuur die in aanraking komen met zout- en zwavelzuurstromen die worden aangewend in loogprocessen ten behoeve van metaalertsen.

Ofschoon de inhibitieve werking mogelijk is in de meeste reducerende milieus is het bijna onmogelijk om titaan te beschermen tegen oplossingen van fluorwaterstofzuur. Dergelijke oplossingen tasten in het algemeen vrij snel alle titaanlegeringen aan en daarom is titaan hier ongeschikt.

Aangezien de aanwezigheid van inhibitoren (zelfs geringe hoeveelheden) voldoende is om de prestatie van titaan enorm positief te beïnvloeden in reducerende zuren, dient men toch alle details van het milieu in ogenschouw te nemen. Zodoende kan men door een juiste evaluatie de juiste inhibitoren toevoegen aan een bepaalde processtroom teneinde de meest optimale resultaten van het titaan te verkrijgen. Marginale variaties in al deze parameters kunnen het uiteindelijke resultaat aanzienlijk beïnvloeden.

Alkalische en organische media

Titaan is gewoonlijk zeer goed bestand tegen alkalische media inclusief natrium-, kalium-, calcium-, magnesium- en ammoniumhydroxide. Echter in oplossingen van hoogbasische natrium- of kaliumhydroxide moet men de maximum gebruikstemperatuur houden bij 80 °C. Deze restrictie wordt veroorzaakt door een mogelijke opname van waterstof en een mogelijke verbrossing van titaan in hete sterke alkalische media. Veelal is het toepassen van titaan de oplossing in alkalische omgevingen die chloriden en/of oxiderende choride bestanddelen bevatten zodat zelfs bij verhoogde temperaturen titaan put- en spanningscorrosie weerstaat. Ook de bekende verbrossing van roestvaste staalsoorten in dergelijke milieu's komt niet voor bij het gebruik van titaan. Ook in organische media

Tabel 4: Corrosie van titaan en roestvast staal blootgesteld aan kokend 90 % salpeterzuur.

metaaltemperatuur	Titaan grade 2	roestvast staal 304L
°C	mm/jaar	mm/jaar
116	0,03-0,17	3,8-13,2
135	0,04-0,15	17,2-73,7
154	0,03-0,06	18,3-73,7

Tabel 5: Vergelijkbare corrosiebestendigheid van Ti-Pd en Ni-Cr-Mo legeringen in kokende HCL-oplossingen.

gewichts % zoutzuur	corrosiesnelheid in mm/jaar		
	Ti-Pd	alloy 625	alloy C-276
2,0	0,05	11,5	0,96
3,0	0,07	17,5	1,65
4,0	0,12	20,7	2,21

Tabel 6: Corrosie van ongelegeerd titaan in zwavelhoudende gassen.

gassoort	temperatuur °C	corrosiesnelheid in mm/jaar
SO ₂ (droog)	21-100	0,000
SO ₂ (water-verzadigd)	21-100	< 0,003
H ₂ S (water-verzadigd)	21-100	< 0,12

biedt titaan een prima corrosiebestendigheid. Slechts sporen van vocht en/of lucht is al voldoende om een stabiele passieve oxidehuid op het titaan te vormen. Zeer goed bestand is titaan tegen koolwaterstoffen, chlorokoolwaterstoffen, fluorkoolstoffen, ketonen, aldehyden, ethers, esters, aminen, alcoholen en de meeste organische zuren.

Watervrije methanol is in staat om titaan corrosief aan te tasten doch het toevoegen van slechts 1,5 % water is voldoende om dit probleem op te lossen. Apparatuur in titaan wordt vaak gebruikt ten behoeve van de produktie van tereftaal- en, vetzuur en ethanal. Azijn-, wijnsteen-, octadecaan-, melk- en looizuur en vele andere organische zuren tonen een vriendelijk gedrag t.o.v. het metaal titaan.

Men dient echter wel een juiste titaanlegeringskeuze te doen bij sterke organische zuren zoals bijvoorbeeld oxaal- en mierzuur die behoorlijk agressief zijn. De prestaties in dergelijke zuren hangt af van de zuurconcentratie, temperatuur, beluchttingsgraad en mogelijke aanwezigheid van inhibitoren. Titaan grade 7 en 12 zijn het beste aan te bevelen in dergelijke omstandigheden.

Weerstand in gassen

Titaan heeft een zeer goede corrosiebestendigheid in gasvormige zuurstof en lucht tot

een temperatuur van 370 °C. Boven deze temperatuur zal het titaanoppervlak gaan verkleuren omdat de oxidehuid qua dikte gaat toenemen. Dit geldt tot een temperatuur tot 545 °C omdat boven deze temperatuur het titaan onvoldoende oxidatieweerstand heeft en bros wordt door een toenemende zuurstofdiffusie in het metaal wat uiteraard buitengewoon ongewenst is. Titaan is volledig resistent tegen allerlei vormen van atmosferische corrosie, ongeacht de aanwezigheid van verontreinigingen in zowel zee- of industriële milieu's. Stikstof reageert veel langzamer met titaan dan zuurstof, alhoewel boven 800 °C een enorm versnelde stikstofdifusie zal plaatsvinden die zal leiden tot de vorming van nitriden wat verbrossing van het titaan zal veroorzaken.

Titaan wordt niet aangetast door watervrije ammonia bij omgevingstemperaturen. Vochtig en droog ammonia-gas of ammoniahydroxide (NH₄OH) zal het titaan niet aantasten tot zelfs boven de kooktemperatuur.

De oxidehuid van titaan werkt als een effectieve barricade zodat waterstof niet binnen kan dringen in het metaal tenzij de oxidehuid mechanisch kapot wordt gescheurd of aangetast wordt door een chemisch- of electrochemisch proces. De aanwezigheid van vocht bewerkt dat de oxidehuid in prima conditie

blijft zodat zelfs bij hoge temperaturen en hoge drukken waterstof geen kans krijgt te diffunderen in het matrixmateriaal.

Als tegenstelling geldt dat titaan niet moet worden blootgesteld aan watervrije waterstof indien de temperatuur en/of druk aanzienlijk gaat toenemen. Een hoge absorptie van waterstof in titaan zal leiden tot verbrossing omdat er een titaanhydridefase wordt gevormd die precipiteert in de matrix. Dit zal dan pas geschieden indien er honderden ppm's waterstof aanwezig zullen zijn.

Een paar praktijkgevallen waar waterstofverbrossing optrad, zijn slechts beperkt gebleven bij toepassingen in hoge temperaturen en hoog alkalische media alsmede daar waar titaan gekoppeld werd aan actief staal en gedempeld was in hete waterige sulfides.

Titaan is zeer goed bestand tegen zwavelhoudende gassen en het weerstaat uitstekend de zgn. sulfide spanningscorrosie die veelal tot scheurvorming leidt. Ook heeft het geen last van zwavelopname bij de gebruikelijke operationele temperaturen. Zwaveldioxide en waterstofsulfide, zowel nat als droog, hebben geen nadelig effect op titaan zoals in tabel 6 is te zien.

Zeer goede prestaties kunnen verwacht worden in zwavelig-zuur en dat zelfs tot het kookpunt. Experimenten in FGD-gaswassers van kolengestookte elektriciteitscentrales gaven aan dat titaan zich hier uitstekend kan handhaven

Natte SO₂ milieus kunnen een probleem zijn voor titaan in die gevallen waar geconcentreerd zwavelzuur gevormd wordt dat geen inhibitoren bezit. In zo'n geval is het dus belangrijk dat het juist sturen van de chemische parameters veel problemen kan voorkomen. ■

Titaan een goed alternatief (3) komt in M&K 19