

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A — работа, Дж (кДж)
 $A_{\text{уд}}$ — удельная работа, Дж/кг
 A_i — атомная масса i -элемента
 a — параметр кристаллической решетки, \AA
 a_p — атомная доля кислорода в твердом растворе
 a — постоянная адсорбции, $\text{МПа}^{-0.5}$
 b, l, X — характерный размер, м (мм, мкм, \AA)
 D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
 C_i — концентрация i -компонента, % ат.
(% масс., $\text{кг}/\text{м}^3$)
 C_0 — концентрация компонента в объеме, % ат.
(% масс., $\text{кг}/\text{м}^3$)
 C_w — концентрация компонента у поверхности, % ат.
(% масс., $\text{кг}/\text{м}^3$)
 C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/кг/К
 d — диаметр, м (мм, мкм)
 E — энергия активации, кДж/моль (ккал/моль)
 F, S — площадь, м^2 (см^2)
 g — ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$
 K_T — константа скорости, $\text{кг}/\text{м}^2/\text{с}$ ($\text{кг}^2/\text{м}^4/\text{с}$, $\text{м}^2/\text{с}$)
 K_0 — предэкспонент уравнения Аррениуса, $\text{кг}/\text{м}^2/\text{с}$ ($\text{кг}^2/\text{м}^4/\text{с}$)
 L — путь, м
 M — число Маха
 m — масса (кг), относительная масса, $\text{кг}/\text{м}^2$
 n — показатель степени кинетического уравнения
 HV — твердость по Виккерсу, кПа (МПа)
 h — толщина слоя оксида (глубина зоны окисления), м (мм, мкм)
 P — нагрузка (усилие), Н
 $P_{\text{разр}}$ — разрушающая нагрузка, Н
 P — давление, давление кислорода, МПа

- P_p — рабочее давление, МПа
 P_{mix} — парциальное давление кислорода в смеси, МПа
 P_{N_2} — парциальное давление азота в смеси, МПа
 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление водяных паров в смеси, МПа
 P_Σ — суммарное парциальное давление всех компонентов в смеси, МПа
 P_0 — начальное давление кислорода в емкости, МПа
 P^* — критическое давление возгорания материала в чистом кислороде, МПа
 P_{mix}^* — критическое давление возгорания материала в газовой смеси, МПа
 P_w — полное давление газа у поверхности образца, МПа
 P_w^* — критическое значение полного давления кислорода в месте воздействия потока на поверхность, МПа
 $P_{\text{б.э}}$ — давление безопасной эксплуатации, МПа
 $P_{\text{экв}}$ — эквивалентное давление кислорода, МПа
 P_{Me} — парциальное давление паров металла
 Q — удельное количество теплоты, Дж/кг
 q — тепловой поток, Вт/м²
 R — универсальная газовая постоянная, Дж/кг/К
 r — радиус, м (мм)
 S_k — истинное разрушающее напряжение, МПа
 T — температура, К (°C)
 T_0 — температура начальная, окружающей среды, испытаний, К (°C)
 T_w — температура поверхности, К (°C)
 $T_{\text{св}}$ — температура самовоспламенения, К (°C)
 T_{max} — максимальная температура, К (°C)
 $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, К (°C)
 $T_{\text{кип}}$ — температура кипения, К (°C)
 T_m^{ox} — температура плавления оксида, К (°C)
 t — время, с
 V — скорость, м/с
 V_{ox} — скорость окисления, м/с
 V_{max} — максимальная скорость, м/с
 V — объем, м³ (л)
 α — суммарный коэффициент теплоотдачи от фрагмента разрушения, подвергающегося возгоранию, Вт/м²/К
 $\alpha_{\text{y.a}}$ — угол атаки, град
 β — температурный коэффициент объемного расширения, К⁻¹
 ΔH_T^P — изменение энтальпии при параметрах P и T , Дж/кг/моль
 Δm — изменение относительной массы, кг/м²
 ΔT — разность температур, К
 δ — линейный размер, м (мм, мкм)

ε_d	— степень деформации
λ	— коэффициент теплопроводности, Вт/м/К
μ	— динамическая вязкость, Па/с
v	— отношение атомных масс растворенного вещества и растворителя
π	— число Пи
ρ	— плотность, кг/м ³
σ_0	— постоянная Стефана — Больцмана
σ_B	— условный предел прочности, МПа
$\sigma_{0,2}$	— условный предел текучести, МПа
ψ	— относительное сужение, %



ПРЕДИСЛОВИЕ

В силу своей доступности и высокой активности газообразный кислород широко используется в цветной металлургии и является одним из основных окислителей в автоклавных процессах выщелачивания цветных металлов. Наиболее широко он используется при выщелачивании сульфидных материалов: никель-пирротиновых концентратов, медно-никелевых и никелевых штейнов, файнштейнов, сульфидных никель-кобальтовых концентратов, кобальт-мышьяковистых концентратов и др. Для повышения скорости и более полного окисления реагентов процессы выщелачивания проводят при повышенных температурах и максимально возможном давлении кислорода или кислород-воздушной смеси (КВС). Для интенсификации процесса насыщения пульпы кислород или КВС, как правило, подают под механические мешалки автоклавов [1].

В последнее время широко внедряются автоклавно-окислительные процессы с применением кислорода в гидрометаллургии золота [1]–[4]. Эти технологии также отличаются повышенные рабочие параметры: температуры (до 503 К) и давления (до 3,5 МПа).

Проведение автоклавных процессов с использованием высокоагрессивных и абразивных сред при повышенных температурах и давлениях выдвигает ряд требований к материалам, применяемым для изготовления автоклавной аппаратуры: наряду с высокой механической прочностью эти материалы должны обладать хорошей химической, эрозионной и термической стойкостью. Наиболее перспективными конструкционными материалами реакторного

оборудования химических производств и цветной металлургии, удовлетворяющими этим требованиям, являются титан и сплавы на его основе.

В сернокислых, солянокислых и хлорсодержащих средах в присутствии ионов-окислителей (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{4+} , NO_3^-) происходит глубокая пассивация титановых сплавов и они покрываются защитной пленкой (толщиной 10–20 мкм), защищающей металл от дальнейшего взаимодействия со средой. Эти материалы отличаются высокой стойкостью против питтинговой коррозии, сопротивлением коррозионному растрескиванию, имеют однородный характер коррозии сварных швов. Для них характерны высокая удельная прочность, хорошие обрабатываемость и свариваемость (в среде аргона). Достаточно высокие жаропрочность и термостойкость, хорошая устойчивость против эрозии при повышенных температурах позволяют использовать титан и его сплавы в качестве материалов реакторного оборудования при температурах до 470–520 К [1].

Однако при всех своих положительных качествах эти материалы обладают одной очень важной особенностью, препятствующей их широкому применению в автоклавных процессах, проводимых с использованием кислорода. Она заключается в потенциальной угрозе выхода титанового оборудования из строя, вследствие аномальной способности титана и его сплавов в определенных условиях самовозгораться в кислородсодержащей среде.

Возможно, одними из первых с этой способностью столкнулись сотрудники Гинцветмета и Гипроникиеля в конце 1950-х гг. в процессе лабораторных испытаний титановых конструкций, проводимых в автоклавах при повышенных температурах и давлениях кислорода. Возгорание титана, особенно в атмосфере сухого кислорода, сопровождалось значительным повышением давления в автоклаве [5], [6].

Случаи самовозгорания титановых клапанов и импеллеров мешалок в кислороде имели место и на стадии опытно-промышленных испытаний автоклавов, например при автоклавном окислительном выщелачивании никель-кобальтового штейна [1] или при создании гомогенного реактора компанией Union Carbide Nuclear Corporation [7], [8],

а также при освоении автоклавной технологии на Норильском ГМК и комбинате ЮжУралникель. В последних случаях возгорания были вызваны нарушениями технологических инструкций по эксплуатации автоклавного оборудования, причем конкретная причина возгорания в большинстве случаев не была установлена.

Последний из обнаруженных автором в литературе случаев возгорания был зафиксирован в 1997 г. в автоклаве низкокислотного выщелачивания цинка из сульфидных концентратов на заводе компании Hudson Bay Mining and Smelting (HBM&S) [9]. Процесс проводился при общем давлении кислорода и водяного пара в автоклаве 1,1 МПа и температуре 423 К (150°C). Газообразный кислород подавался под каждую из пяти мешалок автоклава, валы и импеллеры которых были изготовлены из титанового сплава Grade 2.

Возгорание произошло примерно через 24 ч с момента запуска после 5-дневной остановки автоклава. Поверхностно-активные вещества, предназначенные для диспергирования серы в исходном материале, были ошибочно поданы не в рабочую емкость, а в запасную. В отсутствие необходимого количества поверхностно-активных веществ вступившие в реакцию концентрат и жидкая сера в автоклаве подверглись агломерации, в результате чего в автоклаве заклинило одну из мешалок. Она была снова запущена, но работала с нормальной мощностью лишь короткий промежуток времени, после чего вновь подверглась заклиниванию и загорелась при взаимодействии с чистым кислородом. Тепла от этой реакции оказалось достаточно для воспламенения трубки подачи кислорода, изготовленной из стали 904 L, которая прогорела сквозь днище корпуса, проделав в нем сквозное отверстие, в результате чего произошла разгерметизация автоклава [9]. (Аналогичный, не описанный в литературе случай возгорания был зафиксирован в 2005 г. на Балхашском цинковом заводе корпорации «Казахмыс».)

Большие экономические потери в результате самовозгорания, а также кажущиеся случайность и необъяснимость этого явления послужили причиной того, что к на-

стоящему времени, как известно автору, лишь в одной технологии автоклавного выщелачивания с использованием кислорода (в технологии общего выщелачивания никель-кобальтовых штейнов на заводе «Оутокумпу» (г. Харьявалта, Финляндия) применены незащищенные титановые автоклавы. Во всех других технологических производствах применяют автоклавы, изготовленные из высоколегированных хромоникелевых сталей и сплавов, подвергающихся гораздо более сильному коррозионному, абразивному и кавитационному износу по сравнению с титаном [10], [11]. Это существенно ограничивает срок службы оборудования, снижает его производительность и ухудшает технико-экономические показатели. В отдельных производствах используют реакторы из углеродистой стали, защищенные от контакта с агрессивной средой футеровочным слоем из кислотоупорного кирпича, что существенно уменьшает полезный объем автоклава и удорожает его изготовление.

К настоящему времени работами отечественных (С. А. Николаева, Т. Н. Запихина, Е. А. Борисова, К. В. Барданов, В. И. Дерябина, Н. Н. Колгатин, О. П. Лукьянов и др.) и зарубежных (F. E. Littman, F. M. Church, E. M. Kinderman, J. D. Jackson, W. K. Boyd, P. D. Miller и др.) ученых установлено, что самовозгорание титана и его сплавов в кислороде может произойти только при разрушении металла, пусть даже в локальной точке, с появлением ювенильной (свежеобразованной) металлической поверхности. Поскольку при работе реакторов, особенно с движущимися частями, нельзя полностью исключить возможность появления такой поверхности (например, в результате трения или задира), оборудование из титана и его сплавов может безопасно эксплуатироваться в кислородсодержащей среде только при рабочих параметрах автоклавного процесса, исключающих возможность возгорания используемого титанового сплава при появлении его ювенильной поверхности. Эти параметры, в свою очередь, не могут быть установлены без понимания механизма процесса возгорания титана при разрушении и влияния на критические параметры процесса различных факторов.

Автор, в течение длительного времени работавший с газообразным и жидким кислородом, в настоящей монографии анализирует обнаруженные в литературе и полученные с его участием экспериментальные данные о самовозгорании титана и других металлов и сплавов в кислородсодержащих средах, на основании которых предлагает возможный механизм возгорания металлических материалов при разрушении с объяснением уникальной способности к самовозгоранию титана и его сплавов. Поскольку одной из литературных версий, предположительно объясняющей аварии автоклавного оборудования, является поджигание титановых конструкций автоклавов образующимися при выщелачивании серосодержащими отложениями (настылями), одна из частей работы посвящена изучению условий самовоспламенения этих соединений и возможности поджигания ими титановых образцов. Завершает монографию обсуждение условий безопасной эксплуатации титанового оборудования в процессах автоклавного выщелачивания цветных металлов с применением газообразного кислорода.

Значительная часть книги относится к разработке новых методик и проведению с их использованием большего количества экспериментов, выполненных в последней четверти прошедшего столетия. В этих исследованиях активное творческое участие принимали А. Ю. Березин, К. М. Макаров, В. Г. Нечаева, Н. П. Антропов, В. А. Зиновьев, А. Ю. Лапин, А. И. Маннинен, Н. М. Зарубина, Н. Н. Богомолов, А. А. Прокофьев, А. Н. Кольцов, А. К. Тихомиров. Внимание и поддержку автору постоянно оказывали ведущие научные сотрудники Государственного института прикладной химии (ГИПХ) А. В. Картавченко, П. Ф. Дрожжин, В. А. Дидык, Н. С. Прохоров, Н. Т. Ярошенко, А. С. Штейнберг, А. И. Кольго, а также Научно-исследовательского центра «Гидрометаллургия» во главе с генеральным директором Я. М. Шнеерсоном. Всем им автор выражает глубокую благодарность.

Особо автор признателен Н. А. Подлевских — соавтору ряда научных работ — за неоценимую помощь в процессе осмысления результатов исследований и разработки теории возгорания металлов при разрушении.



ГЛАВА 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1. УСЛОВИЯ ВОЗГОРАНИЯ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

При отсутствии разрушающих воздействий титан и его сплавы характеризуются высокой стойкостью к возгоранию в кислороде: температура самовоспламенения $T_{\text{СВ}}$ монолитного образца титана превышает 1500 К [12], [13]. Значения $T_{\text{СВ}}$ технического титана ВТ1-0, превышающие 1673 К, получены и в экспериментах автора при нагреве в кислороде цилиндрических образцов прямым пропусканием электрического тока. Причем, как оказалось, повышение давления кислорода (до 20 МПа) к заметному снижению $T_{\text{СВ}}$ монолитных образцов титана не приводит. При переходе к частицам или стружке значение $T_{\text{СВ}}$ титана хотя и снижается, но остается на достаточно высоком уровне (873 К [14], > 1373 К [15]). Такая высокая стойкость титана и титановых сплавов к самовоспламенению в кислороде обуславливается образованием на их поверхности в кислородсодержащей атмосфере оксидной пленки из рутила TiO_2 , обладающей защитными свойствами вплоть до температур $T_{\text{СВ}}$ [14].

В то же время при наличии какого-либо механического воздействия, приводящего к разрушению не только всего титанового образца, но даже и его поверхностного слоя в какой-либо отдельной точке, возгорание металла в кислородсодержащей среде может произойти при температуре, существенно меньшей, чем указанные значения $T_{\text{СВ}}$.

Хотя способность к возгоранию при разрушении (далее — *самовозгоранию*) в кислороде демонстрируют и другие металлические материалы [16]–[18], в наибольшей степени указанное свойство присуще именно титану и титановым сплавам (а также цирконию и его сплавам), способным самовозгораться в кислороде повышенного, сравнительно невысокого давления уже при комнатной температуре. По этой причине основное количество экспериментальных работ по изучению возгорания металлов при разрушении посвящено именно этим материалам, для которых установленные закономерности процесса самовозгорания сводятся к следующему.

1. Склонностью к самовозгоранию обладают все испытанные промышленные титановые сплавы, при этом величина их критического давления возгорания P^ (минимального давления кислорода, при котором разрушение образца или его фрагмента приводит к возгоранию металла) при использовании одного и того же способа раз-*

Таблица 1.1

Результаты испытаний серийных титановых сплавов на возгорание при растяжении образцов до разрыва в газообразном кислороде при 293 К

Марка сплава	Система легирования	Критическое давление возгорания P^* , МПа
Йодидный титан	99,98% Ti	7,0÷7,5
BT1-1	Технический	2,0÷2,5
BT3-1	Ti–Al–Cr–Mo	0,8
BT5	Ti–Al	0,9÷1,2
BT5-1	Ti–Al–Sn	0,9÷1,2
OT4	Ti–Al–Mn	1,0
OT4-2	Ti–Al–Mn	0,7
BT6	Ti–Al–V	0,8
BT8	Ti–Al–Mo	1,3
BT 10	Ti–Al–Cu–Sn	1,1
BT14	Ti–Al–Mo–V	1,3
BT15	Ti–Al–Mo–Cr	1,2

рушения может различаться для разных титановых сплавов более чем на порядок.

Так, Е. А. Борисовой и К. В. Бардановым [19], [20] — одними из первых, приступивших к экспериментальным исследованиям условий самовозгорания титана и его сплавов, было обнаружено, что все испытанные промышленные и опытные титановые сплавы самых различных систем легирования способны возгораться при разрыве образцов в газообразном кислороде при нормальной температуре с изменением лишь величины критического давления возгорания P^* . В зависимости от состава сплава величина P^* изменялась от 0,7 МПа для промышленного сплава ОТ4-2 до 7,5 МПа для йодидного титана (наиболее чистого от примесей). Технический титан марки ВТ1-1 самовозгорался при давлении 2,0÷2,5 МПа. Опытные сплавы загорались при разрушении в среде кислорода при давлениях до 5,0 МПа. Влияние химического состава сплавов на величину критического давления возгорания P^* иллюстрируют таблицы 1.1, 1.2 [19], [20].

Таблица 1.2

**Химический состав опытных титановых сплавов
и их поведение при разрыве в кислороде при 293 К**

Содержание легирующего элемента	P , МПа	Полученные результаты	Содержание легирующего элемента	P , МПа	Полученные результаты
5% Al	1,5	Образец сгорел	30% Cr	4,0	Образец сгорел
10% Al	1,5		15% Mo	5,0	
15% Al	2,0	Разрыв без вспышки	30% Sn	7,5	
15% Al	2,5		30% V	5,0	
15% Al	3,0	Образец сгорел	30% Ni	3,0	Разрыв без вспышки
20% Al	2,5	Разрыв без вспышки	50% Ni	5,0	Разрыв, вспышка
20% Al	3,0	Образец сгорел	30% Mn	7,5	
30% Al	5,0	Разрыв без вспышки	5% Si	5,0	Образец сгорел
30% Al	9,5		10% Si	5,0	
30% Fe	5,0	Образец сгорел	30% Cu	7,5	Разрыв, вспышка

По мнению авторов [19], [20], результаты таблицы 1.2 показывают, что легирование в пределах (до 50% по массе), когда сплав еще сохраняет достаточную пластичность, практически не сказывается на величине критического давления возгорания и только при введении легирующих элементов в количествах, практически снижающих пластичность до нуля, наблюдается значительное повышение критического давления (до 5,0 МПа). Стойким в среде кислорода под давлением до 9,5 МПа оказался лишь один сплав, содержащий 30% алюминия (табл. 1.2). Этот сплав обладает отличными от серийных сплавов физическими свойствами. В частности, его теплопроводность эквивалентна теплопроводности йодидного титана, в то время как у других титановых сплавов она в 2 раза меньше. Оксидная пленка на этом сплаве также отличается от серийных сплавов: в ее состав, помимо TiO_2 , входят оксиды Al_2O_3 и Al_2TiO_5 . По результатам испытаний авторы [19], [20] заключают, что, по-видимому, невозможно создать титановые листовые сплавы с высокой пластичностью, которые были бы стойки к самовозгоранию в среде кислорода под давлением.

Несколько отличные от [19], [20] данные получены в работе [7]. В аналогичных опытах по разрыву образцов в кислороде не обнаружено существенной разницы (с погрешностью $\pm 0,17$ МПа) в значениях критического давления возгорания технического титана А-55 и титановых сплавов А-110АТ и 6Al-4V: величина P^* всех этих материалов при комнатной температуре составляла 2,35 МПа (как и титана ВТ1-1 в [19], [20]).

2. Возгорание может иметь место при различном способе разрушения конструкции: растяжении образцов [19], [20], изгибе [21], ударе и в результате трения [22], разряде на металл электрической искры [5]. При этом величина критического давления возгорания P^ одного и того же сплава для каждого способа разрушения различна.*

В работе [21] В. И. Дерябиной и др. представлены результаты экспериментов по изгибу пластинок ($3 \times 10 \times 20$ мм) из низколегированного титанового α -сплава (состав

не приводится) в атмосфере кислорода при различных давлении и температуре (табл. 1.3).

Как следует из результатов испытаний (табл. 1.3), возгорание сплава при изгибе образцов происходит только, если давление кислорода превышает 5,0 МПа, т. е. при значении, существенно более высоком, чем критическое давление возгорания в случае растяжения образцов (как можно судить из графика рисунка 1.6 для этого сплава, при $P^* \sim 0,6-1,0$ МПа). Отличие в значениях P^* сплава по сравнению с установленным в опытах при растяжении авторы [21] объясняют другим характером разрушения (типом излома) изгибных пластинок. При более высоких температурах (573÷673 К) изгиб образцов не сопровождается изломом, поэтому нет условий для возгорания сплава.

Таблица 1.3

Результаты испытаний на возгорание пластинок титанового α -сплава при их изгибе в кислороде

Условия испытаний		Угол изгиба, градусы	Результаты испытаний
T, К	P, МПа		
298	2,0	90	Возгорание и оплавление отсутствуют
673		180	Возгорание и оплавление отсутствуют
		180	Возгорание и оплавление отсутствуют
298	2,5	97	Возгорание и оплавление отсутствуют
		90	Возгорание и оплавление отсутствуют
		90	Возгорание и оплавление отсутствуют
		90	Возгорание и оплавление отсутствуют
298	5,0	90	Возгорание и оплавление отсутствуют
	15,0	—	Образец сгорел

Результаты экспериментов по возгоранию дисков из титановой фольги толщиной от 0,08 до 0,3 мм в динамических условиях представлены в работе Ф. Литтмана с сотрудниками [7]. Диск размещался между двумя секциями аппарата, в одной из которых находился кислород заданного давления. Ударом пружинного поршня осуществлялся пробой диска с истечением кислорода через образовавшееся отверстие. Минимальное давление кислорода (0,34 МПа), при котором фиксировалось возгорание краев разлома диска, оказалось гораздо меньшим аналогичного показателя (2,35 МПа), установленного при разрушении 0,3 мм титановой фольги в статических условиях (при растяжении до разрыва).

В экспериментах [5] С. А. Николаевой и Т. Н. Зашихиной поверхностный слой металла подвергали локальному разрушению воздействием на образец электрической искры, получаемой от катушки Румкорфа или в результате перегорания тонкой нихромовой спирали, укрепленной между электропроводами автоклава. В автоклав помещали объект воздействия (титановую стружку, пластинку, опилки) так, чтобы искра попадала на его поверхность.

Как заключают авторы [5], в зависимости от скорости окисления образующейся от воздействия искры металлической поверхности оксидная защитная пленка восстанавливалась вновь или начиналась бурная реакция, приводившая к загоранию металла. В таблице 1.4 даны значения давлений кислорода, при которых наблюдалось загорание титановой стружки.

В таблице 1.5 приведены величины критического давления кислорода, при которых титан загорался от искры катушки Румкорфа, в зависимости от массы образца.

Дальнейшие испытания авторы [5] проводили в специально сконструированном автоклаве (рис. 1.1) из нержавеющей стали, рассчитанном на давление до 50 МПа, в условиях, приближенных к технологическим. Нарушение целостности пассивной оксидной пленки на титане создавали специальным приспособлением, состоящим из титановой пластины 1, неподвижно закрепленной при помощи держателя 2 в горловине автоклава, и вращающейся

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru