## ПЛЕШАКОВ Юрий Валентинович

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СВАРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Специальность 05.16.02 – металлургия черных цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Апатиты 2006

Работа выполнена в ОАО «Апатит» и Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской Академии наук.

#### Научный руководитель

доктор технических наук Николаев А.И.

#### Официальные оппоненты:

доктор технических наук Захаров В.И. (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН)

кандидат технических наук Макаров А.М. (Институт экономических проблем КНЦ РАН)

## Ведущая организация:

ФГУП ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей»

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2006г. в часов на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184200, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН.

Автореферат разослан	<u> </u>	»		2006г
----------------------	----------	---	--	-------

Ученый секретарь диссертационного совета, к.т.н.

Громов П.Б.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Актуальность работы. Существовавшая до распада СССР сырьевая база сварочного производства была ориентирована в основном на богатые и хорошо разведанные месторождения сырья Украины, Грузии, России. После развала Советского Союза, в России отмечается острая нехватка традиционных компонентов сварочных материалов, исчерпывание ряда богатых месторождений, ухудшение качества продукции, высокие цены, необходимость перевозки сырья на электродные заводы за многие тысячи километров, включая импорт из стран ближнего и дальнего зарубежья. Все это привело к созданию обстановки, способствующей снижению общего уровня качества сварочных материалов и значительному повышению затрат на их производство. В настоящее время большинство компонентов сварочных материалов поступает на электродные заводы северо-запада (г.г. Санкт-Петербург, Череповец, Северодвинск, Мурманск и др.) из отдаленных регионов России и зарубежья.

В связи с этим, появилась необходимость изучения регионального сырьевого комплекса как эффективного средства усовершенствования производства и минимизации затрат на производство сварочных материалов при сохранении или улучшении их качества. Многие продукты, замещающие традиционные компоненты сварочных материалов, могут быть получены из минерального и техногенного сырья Кольского полуострова. Не менее важным является и улучшение социально-экономической обстановки за счет создания новых рабочих мест и производства рентабельной продукции.

Замена традиционного сырья на новое, полученное из руд других месторождений или из техногенных отходов, является не простой задачей. Требуется дополнительное изучение свойств этого сырья, создание технологии получения компонентов сварочных материалов, включающей кондиционирование их до требований потребителей. Разрабатываемые схемы являются сложными. Они предполагают необходимость проведения дополнительных систематических исследований и модельных испытаний по наработке компонентов сварочных материалов и формированию на их основе новых рецептур сварочных электродов.

Работа выполнялась в соответствии с приоритетными направлениями фундаментальных исследований РАН по химическим наукам и наукам о материалах (Пункт 4.6. Разработка эффективных экологически чистых и максимально безопасных технологических процессов перера-

ботки природного сырья), критических технологий федерального уровня (Пункт 7.4. Природоохранные технологии, переработка и утилизация техногенных образований и отходов) и программой ОХНМ РАН «Научные основы ресурсо - и энергосбережения в процессах переработки минерального техногенного и возобновляемого сырья» по проекту «Разработка научных основ технологии сварочных материалов на основе новых видов сырья и твердых отходов производства» (2003-2005г.г.), а также темой НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН (№ гос. регистрации 01.200.316133) «Разработка научных основ и технологии рационального использования титано-редкометалльного сырья и промышленных отходов» и планами ОАО «Апатит» по комплексному использованию апатит-нефелиновых руд.

#### Цель работы:

Изучение минерально-сырьевой базы, в том числе техногенных отходов, для производства компонентов сварочных материалов. Разработка и обоснование технологии получения компонентов сварочных материалов и на их основе возможных рецептур сварочных материалов с использованием сырья Кольского полуострова. Для этого необходимо было решить следующие основные задачи:

- Изучить состав, свойства и радиационные характеристики сырья Кольского полуострова;
- Разработать условия кондиционирования сырья до требований производителей сварочных материалов;
- Предложить составы композиций для дальнейшей разработки рецептуры сварочных материалов с использованием сырья Кольского полуострова;
- Установить параметры ключевых операций технологии получения очищенного сфенового, титаномагнетитового, форстеритового, кианитового и других концентратов как сырья для изготовления сварочных материалов;
- Выполнить технико-экономическую оценку технологии получения сварочных материалов из сырья Кольского полуострова.

#### Научная новизна:

• Впервые выполнено комплексное исследование состава и радиационных характеристик потенциальных компонентов сварочных материалов и обоснован выбор сфенового, нефелинового (сиенитового), ти-

таномагнетитового, форстеритового, кианитового, ильменитового и других концентратов;

- Исследовано поведение лимитируемых примесей при очистке компонентов сварочных материалов. Определены условия, позволившие получить концентраты из сырья Кольского полуострова, соответствующие требованиям технических условий;
- Установлено, что причиной повышенного содержания радионуклидов в сфеновом концентрате, из Хибинских месторождений, является присутствие примеси перовскита;
- Исследовано модифицирование компонентов сварочных материалов легирующими элементами, способствующее повышению сварочно-технологических характеристик электродов.

#### Практическая значимость работы:

- Разработан и защищен патентом РФ способ химической очистки природных и техногенных кремний-кальцийсодержащих концентратов от примеси фосфора;
- Разработаны технические условия на новые продукты компоненты сварочных материалов;
- Предложены составы композиций сварочных материалов с использованием сырья Кольского полуострова;
- Выполнен расчет технико-экономической эффективности схемы получения концентратов для производства сварочных материалов;
- ullet Усовершенствована и реализована технология получения химически очищенного сфенового концентрата, защищенная патентом РФ.

## Обоснованность и достоверность результатов работы:

Достоверность и обоснованность основных научных результатов обеспечивалась многократным воспроизведением ряда экспериментов, совпадением данных, полученных независимыми методами исследования, использованием стандартных методик, включая факторное планирование эксперимента, статистическую обработку результатов. Обоснованность предлагаемых технологических схем подтверждена опытнопромышленными испытаниями на реальных объектах.

#### Основные положения, выносимые на защиту:

- Изучение состава и характеристик компонентов сварочных материалов из сырья Кольского полуострова;
- Технология очистки компонентов сварочных материалов от примесей фосфора, серы и углерода;

- Технологическая схема получения химически очищенного сфенового концентрата из хвостов обратной нефелиновой флотации;
- Составы возможных композиций сварочных материалов с использованием сырья Кольского полуострова, рассчитанные по фазовым диаграммам состояния неметаллических систем с использованием программы: «Расчет состава сварочных шлаков, электродных покрытий и флюсов».

#### Личный вклад автора:

Исследования, представленные в диссертации, являются результатом работы автора, который в значительной мере самостоятельно участвовал в планировании и выполнении экспериментов, обработке результатов, написании публикаций и подготовки заявок на патенты. Автор лично участвовал на всех стадиях опытной и опытнопромышленной отработки технологии получения компонентов сварочных материалов.

#### Апробация работы:

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на:

- •4-ой Всероссийской научно-практической конференции: «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности». С.-Петербург. 1999.
- •11-ой научно-технической конференции МГТУ. Мурманск. 2000.
- •II Международной конференции по сварочным материалам стран СНГ. «Материалы и качество на рубеже XXI века». Орел. 2001.
- •Всероссийской научно-технической конференции «Наука и образование 2002». Мурманск. 2002.
- •Международной научной конференции: «Фундаментальные проблемы комплексного использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных материалов». Апатиты. 2003.
- •Конференции молодых ученых: «Комплексность использования минерально-сырьевых ресурсов основа повышения экологической безопасности региона». Апатиты. 2004.
- •2-ой Международной конференции: «Использование природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». Петрозаводск. 2005.

#### Публикации:

По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 6 статей, 9 докладов и тезисов докладов на конференциях, 2 патента РФ.

#### Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, перечня цитируемой литературы, включающего 131 источник, приложения. Диссертация изложена на 116 страницах, включает 45 таблиц и 29 рисунков. В приложении представлены 5 актов и 5 технических условий, подтверждающие практическое значение результатов работы.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** рассмотрено современное состояние проблемы обеспеченности отечественных производителей сварочных материалов сырьем, обосновывается актуальность работы и сформулированы основные задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы.

# <u>Глава 1 Литературный обзор: Сырьевая база для производства компонентов сварочных материалов</u>

Рассмотрение действующих и перспективных месторождений Кольского полуострова и Карелии позволило выявить большую группу источников сырья, потенциально пригодных для переработки на компоненты сварочных материалов — электроды, плавленные, агломерированные и керамические флюсы. Среди них: сфеновый, титаномагнетитовый, ильменитовый, оливинитовый, форстеритовый, нефелиновый (сиенитовый), кианитовый и другие концентраты. Указанные концентраты содержат в своем составе те же химические элементы, что и традиционные компоненты для сварочных материалов. Источником некоторых из них являются отходы переработки комплексных руд ряда месторождений (Хибинских, Ковдорских и др.).

Приводимые в обзоре данные показывают слабую изученность нового сырья в качестве компонентов сварочных материалов. Требуется систематическое изучение минерального и химического составов концентратов и продуктов их переработки, уточнения и проверки в укрупненном масштабе условий получения партий продуктов, соответствия их требованиям технических условий на продукцию для сварочных материалов, а при необходимости возможности доочистки, в первую очередь, от лимитируемых примесей фосфора и серы. Практически в литературе отсутствуют данные радиационной активности минеральных продуктов. Вовлечение новых продуктов в производство требует также разработки новых рецептур покрытий электродов.

#### Глава 2. Экспериментальная часть.

Примененные в работе приборы, аппараты, установки и аналитические методики позволили выполнить комплексные исследования по отработке и проверке отдельных операций и схем в целом. Описаны, методы исследований. Метрологические характеристики использованных методов подтверждают достоверность приведенных в данной работе результатов исследований.

# <u>Глава 3. Исследование минеральных концентратов как потенциального сырья для производства компонентов сварочных материалов.</u>

С целью расширения минеральной базы для производства сварочных материалов, за счет вовлечения доступных сырьевых продуктов Кольского полуострова, оценена возможность получения кондиционных компонентов сварочных материалов на обогатительном переделе и снижения содержания примесей до требований технических условий с использованием обогатительных и химических методов.

Минеральные концентраты — нефелиновый (сиенитовый), титаномагнетитовый и сфеновый, выделяемые из отходов обогащения руд Хибинских месторождений (рис. 1), содержат цветные, редкие тугоплавкие и щелочные элементы и относятся к природнолегированным материалам. Их применение в составе покрытий электродов вместо рутила, глинозема, корунда и др. традиционных продуктов, удешевляет производство электродов, способствует повышению качества сварного шва, повышает эффективность использования минеральных ресурсов.

В технологической цепи обогащения выявлен продукт батарейных циклонов нефелинового производства, соответствующий требованиям ТУ по содержанию фосфора и серы и рекомендованный для применения. В ряде концентратов (сфеновом, титаномагнетитовом, кианитовом, форстеритовом, флогопитовом и др.) после их получения на обогатительном переделе, остается высоким содержание лимитируемых примесей – фосфора, серы, углеродсодержащих соединений, что требует дополнительной очистки таких компонентов.

Метод кислотной очистки от примесей P и S, отработанный для сфенового концентрата, как показали наши исследования, оказался пригодным для других концентратов и титанового шлака (табл. 1).

Изучены условия и отработаны режимы химической очистки сфенового и титаномагнетитового концентратов растворами серной, соляной и азотной кислот в зависимости от концентрации, удельного расхо-

да кислоты, времени и температуры процесса. Найденные условия использованы на практике при наработке очищенных концентратов.

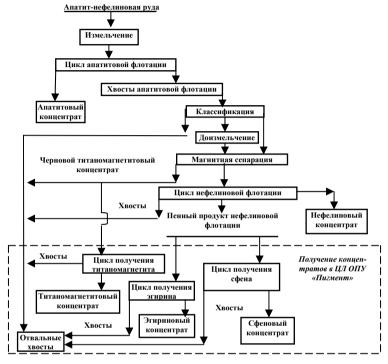


Рис.1. Схема производства концентратов на ОАО «Апатит».

На примере форстеритового концентрата проведено сравнение эффективности очистки от примеси  $P_2O_5$  2-х и 5%-ми растворами серной, азотной и соляной кислот. Содержание  $P_2O_5$  удалось снизить с 0.24 мас. %: для серной кислоты до 0.14 и 0.10; для азотной до 0.10 и 0.07; для соляной до 0.08 и 0.06. Лучшие результаты по очистке получены для 5% раствора соляной кислоты, худшие для 2%-й серной кислоты.

Разработан и запатентован способ проведения процесса очистки концентратов во взвешенном слое, повышающий полноту использования кислоты и эффективность очистки концентратов.

Предлагаемый метод очистки минеральными кислотами позволяет снизить содержание фосфора и серы до требуемого значения – ( $\leq$ 0.1% по  $P_2O_5$  и S). В аппарате взвешенного слоя (рис. 2) наработаны и

направлены в ЦНИИ КМ «Прометей» на испытания в качестве компонентов покрытия электродов опытные образцы очищенных концентратов.

Таблица 1. Ус	сповия и рез	ультаты о	чистки кон	пентратов	(т=3часа)
I WOJIII HU I . J C	wiodini ii pes	, sibiai bi c	III CILLII ICOII	центратов	( o siaca,

	Условия очистки		Содержание примесей, мас. %			
Концентрат	C H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Т:Ж	до очистки Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub>	после очистки		
				P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	
Флогопитовый	5	1:3	0.83	0.026	0.02	
Мусковитовый	2	1:3	0.045	0.012	0.016	
Кианитовый	8	1:3	0.90	0.015	0.032	
Диопсидовый	10	1:3	0.60	0.009	0.036	
Форстеритовый	12	1:3	1.60	0.048	0.028	
Оливиновый	5	1:3	0.60	0.02	0.021	
Дунитовый	12	1:3	1.30	0.02	0.032	
Мелилитовый	2	1:3	0.20	0.006	0.012	
Кварц-полевошпатовый	5	1:3	0.18	0.010	0.04	
Сфеновый	12	1:4	1.84	0.05	0.032	
Титаномагнетитовый	2	1:4	0.30	0.008	0.004	
Магнетитовый	10	1:4	0.40	0.009	0.003	
Титановый шлак	5	1:4	0.09	0.001	0.002	

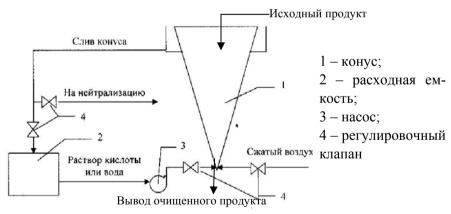


Рис. 2. Установка для химической очистки концентратов во взвешенном слое.

Установлены режимы термической очистки кианитового, форстеритового, ильменитового и сфенового концентратов от примесей соединений серы и углерода. При термообработке продуктов, содержащих

сульфидные минералы и органические (углеродсодержащие) примеси, S и C удаляются в виде оксидов. Прокаливание концентратов в течение двух часов при температурах ~700-900°C позволяет снизить содержание углеродсодержащих веществ с 0.015-0.935 мас. % до 0.001-0.004 мас. % в пересчете на C; содержание серы снижается с 0.73 до 0.030 мас.%. С использованием термического метода наработаны образцы и опытные партии продуктов. По данным РФА термообработка ильменита сопровождается переходом его в псевдобрукит.

Изучены химический, минералогический составы и радиационные характеристики ильменитового (Гремяха-Вырмесское), перовскитового (Африкандское, Вуориярвинское), сфенового (Хибинское), титаномагнетитового (Хибинское), доломитового (Хибинское), форстеритового (Ковдорское), оливинитового (Ковдорское), дунитового (Сопчеозёрское), диопсидового (Ковдорское), мелилитового (Ковдорское), мусковитового (Чупинское), флогопитового (Ковдорское), кианитового (Хизоварское), нефелинового (Хибинское), кварц-полевого шпатового (Ёнское) концентратов, титанового шлака (из норвежского и кольского ильменита, хибинского титаномагнетита) с точки зрения дальнейшего их применения в качестве сырья для сварочных материалов.

На основе комплексного изучения минерального состава апатитнефелиновых руд впервые однозначно установлено, что причиной повышенной эффективной удельной радиоактивности ( $A_{9\varphi\varphi}$ ) сфенового
концентрата является наличие в нем примеси перовскита. Сфеновый
концентрат, выделенный из руды, не содержащей примеси перовскита,
и мономинеральная фракция сфена, отобранная из концентрата с повышенным уровнем удельной радиоактивности, относятся к I классу по
НРБ-99 ( $A_{9\varphi\varphi}$ <370 Бк/кг), т.е. не имеют ограничений использования по
радиационному признаку. Предложены способы отделения примеси перовскита от сфена. С целью выяснения зависимости содержания перовскита в сфеновом концентрате от типа руды, технологической схемы и
режимов обогащения в настоящее время проводится регулярный химический, минералогический и радиационный контроль руды и концентратов, а также поиск условий разделения сфена и перовскита на различных стадиях технологического процесса.

Установлено, что титаномагнетитовый, диопсидовый, кианитовый, мелилитовый, оливинитовый, сунгулитовый, доломитовый, форстеритовый, дунитовый, кварц-полевошпатовый и нефелиновый концентраты, титановый шлак из норвежского и кольского ильменита, а

также отдельные пробы сфенового концентрата не имеют ограничений по использованию в производстве сварочных материалов по радиационному фактору. Повышенная эффективная удельная радиоактивность мусковитового и флогопитового концентратов связана в основном с содержанием калия-40. Титановый шлак из украинского ильменита по содержанию естественных радионуклидов относится к материалам II–III-то классов по НРБ-99.

# <u>Глава 4. Новые материалы в рецептурах покрытий сварочных электродов.</u>

Наряду с положительными результатами применения сырья Кольского полуострова в составе покрытий электродов, для некоторых концентратов отмечаются и негативные моменты, в основном связанные с появлением пористости металла шва. В частности, при использовании кианитового, нефелинового (сиенитового) концентратов, слюд в покрытии электродов основного типа, появляется пористость в металле шва, что ухудшает качество сварного соединения. Одной из основных причин этого является взаимодействие компонентов покрытия с жидким стеклом.

Химические реакции между компонентами покрытия возможны как на стадии формирования покрытия электродов при комнатной температуре, так и при прокаливании до  $400^{\circ}$ С электродов. Наиболее интенсивно реакции протекают в сварочной дуге в расплавленной массе.

Нами изучено взаимодействие натриевого жидкого стекла, как наиболее реакционноспособного компонента, с другими составляющими покрытия сварочных электродов (глинозем, мрамор, рутиловый, флюоритовый концентраты) при температурах до 900°С. Методами дифференциально—термического анализа и РФА определяли характеристики и фазовый состав отдельных компонентов и их смесей при комнатной температуре, и после прокалки при 400°С и 900°С в течение 4 часов.

Все индивидуальные исходные продукты, кроме мрамора, не претерпевают структурных изменений до температуры  $900^{\circ}$ С. По данным РФА в процессе взаимодействия жидкого стекла с глиноземом произошло образование продукта по характеристикам близким к нефелину – (NaAlSiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Отмечено появление небольшого количества корунда –  $Al_2O_3$ . Образование силиката кальция –  $Ca_2SiO_4$  – зафиксировано при прокаливании смеси мрамора и жидкого стекла.

Подавление нежелательных взаимодействий оказалось возможным путем использования в покрытиях электродов комплексных компонентов — минеральных сплавов (миналов). Выполненные в работе исследования являются существенным дополнением работ ЦНИИ КМ «Прометей», в результате которых были совместно созданы минеральные сплавы на основе использования в шихте нефелинового и сфенового концентратов, нефелинового концентрата и глинозема, нефелинового концентрата и диоксида титана анатазной модификации.

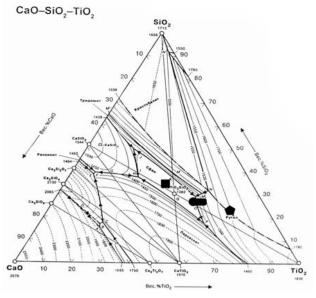
При использовании опытных образцов указанных минеральных сплавов в качестве компонентов электродных покрытий отмечается значительное улучшение устойчивости электрической дуги, сварочного процесса в целом, с кардинальным улучшением технологических свойств электродов и качества металла сварных швов. Составы сфеннефелиновых миналов введены в научно-техническую документацию ЦНИИ КМ «Прометей» (ТУ5.965-11875-2004, РД5.УЕИА.3404-2004).

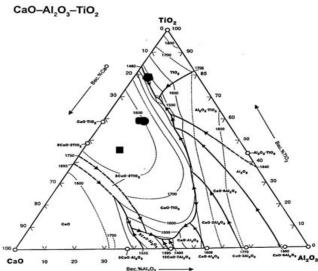
Исследованы взаимодействия сфен-нефелиновых миналов с жидким стеклом методом РФА. Анализ рентгенограмм показывает, что отсутствуют взаимодействия миналов с жидким стеклом.

Использование минеральных сплавов в качестве компонентов электродных покрытий, агломерированных и керамических (спечённых) сварочных флюсов значительно расширяет возможности применения концентратов из минерального сырья Кольского полуострова.

Изменения состава шлака можно прогнозировать, используя диаграммы фазовых равновесий в соответствие с весомостью выборок трех или четырех основных компонентов из рассчитанного состава шлака. Фазовые диаграммы соответствуют равновесным составам в системе, тогда как равновесие при сварке может не достигаться. Поэтому важно изучение фактического фазового состава. Нами проведено сравнение минерального состава покрытий электродов марок MP-3, ЭА400/10Т и ЭА400/10У и шлаков от сварки указанными электродами. В качестве основного метода исследований мы использовали РФА.

Несмотря на скоротечность процесса сварки в шлаках успевают образоваться новые соединения. Все шлаки в качестве одной из новых фаз содержали перовскит. Образование других новых фаз зафиксировано для шлаков электродов марки ЭА400/10Т (ильменит, сложные оксиды титана, железа и марганца — Fe<sub>2</sub>MnTi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>), и электродов марки ЭА 400/10У (оксид марганца — Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, фтороксид кремния и кальция —





— опытная рецептура №1; — опытная рецептура №2; — опытная рецептура №2; — опытная рецептура МР-3.

Рис. 3. Расположение фигуративных точек состава шлака опытных рецептур 1, 2, 3 и марочной рецептуры электродов MP-3 на фазовых диаграммах.

 $CaSiO_2F_2$ ). К сожалению, низкая чувствительность  $P\Phi A$  не позволяет обнаруживать соединения при их содержании менее 5%.

Приведенные в работе, наиболее значимые фазовые диаграммы для шлака марочных электродов MP-3, с нанесенными на них точками рассчитанного состава шлака (на рис. 3 даны две диаграммы), подтверждают существование соединений обнаруженных рентгенофазовым анализом. Состав компонентов покрытий и рецептура определяют состав сварочных шлаков. Состав и свойства последних во многом определяют сварочно-технологические свойства электродов и эксплуатационные характеристики металла шва. В случаях использования новых видов сырья, например сфена, кианита, форстерита, оливина, сунгулита, мелилита, расчет составов шлака и их диагностика по фазовым диаграммам становятся не только необходимыми, но и неизбежными в процессе формирования рецептуры электродных покрытий.

Компьютерная программа, разработанная в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»: «Расчет состава сварочных шлаков, электродных покрытий и флюсов» (свидетельство РосАПО №960442 от 01.10.1996) и использованная в данной работе, позволяет значительно сократить время для расчета новой композиции и наглядно увидеть расположение выборочных точек шлака на различных диаграммах фазовых равновесий. По данным авторов программы наиболее предпочтительными следует считать точки, располагающиеся в области тройных эвтектик, перитектических превращений и пограничных линий между зонами кристаллизации определенных минеральных соединений системы.

Нами были рассчитаны рецептуры опытных электродных покрытий, с использованием в их составе наряду с традиционными компонентами сварочных материалов сырья Кольского полуострова: сфенового, нефелинового, оливинитового, кианитового, форстеритового, доломитового, железорудного концентратов, мусковита и биотита. Доля новых материалов превышала 50%. Основной задачей, при расчете этих рецептур, ставилась возможность получения покрытий Ca-Mg композиций с различным уровнем  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и оксидов железа, с содержанием  $TiO_2$  близким к его уровню в современных фтористо-кальциевых покрытиях. Для выбора состава заданного шлака использованы фазовые диаграммы системы  $Al_2O_3$ —CaO—MgO— $SiO_2$  с содержанием  $Al_2O_3$  — 10, 15 и 20%. С учетом расположения на фазовых диаграммах фигуративных точек рассчитанных составов шлака, следует ожидать получения

удовлетворительных сварочно-технологических свойств практически по всем рецептурам и возможность их улучшения.

В табл. 2 приведен возможный состав покрытия электродов МР-3, с использованием сырья Кольского полуострова. Данная марка электродов является одной из наиболее массовых, она широко применяется для сварки металлических конструкций.

No	Компоненты	Состав покрытия, мас. %			
$\Pi/\Pi$	Компоненты		2	3	
1	Мрамор	9.6	9.2	18.9	
3	Рутил	2.6	14.3	23.2	
4	Магнезит сырой	18.3	18.3	17.10	
5	Сфеновый концентрат	29.0	17.5	2.7	
6	Ферромарганец	15.0	15.0	15.0	
7	Минал сфен-нефелиновый	15.5	15.6	_	
8	Нефелиновый концентрат	_	-	13.2	
9	Na-K жидкое стекло (сухой остаток)	10.0	10.0	10.0	

Таблица 2. Опытный состав покрытия электродов МР-3.

Рассмотрение диаграмм фазовых равновесий систем CaO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, с нанесенными на них расчетными точками составов шлака опытных, и марочной рецептур электродов MP-3 (рис. 3) показывает, что следует ожидать благоприятных сварочно-технологических свойств от всех опытных рецептур электродов.

# <u>Глава 5. Модельные испытания и опытно-промышленное</u> производство сварочных материалов

Выполненные нами исследования (см. главы 2 и 3) позволили усовершенствовать и запатентовать технологию опытнопромышленного производства сфенового концентрата для сварочных материалов на ОАО «Апатит». Ниже рассмотрена опытнопромышленная установка (ОПУ) по получению химически очищенного сфенового концентрата мощностью 150 т/месяц из отходов переработки апатит-нефелиновых руд. Схема цепи аппаратов представлена на рис. 4.

Получаемый сфеновый концентрат содержит, мас. %:  $P_2O_5 \le 0.04$ ,  $TiO_2 \ge 35.0$ ,  $FeO+Fe_2O_3 \le 2.5$ ,  $S \le 0.1$ . Данный продукт соответствует требованиям составленных нами технических условий на очищенный сфеновый концентрат для сварочных электродов — ТУ №1715-069-00203938-2000 Концентрат сфеновый.

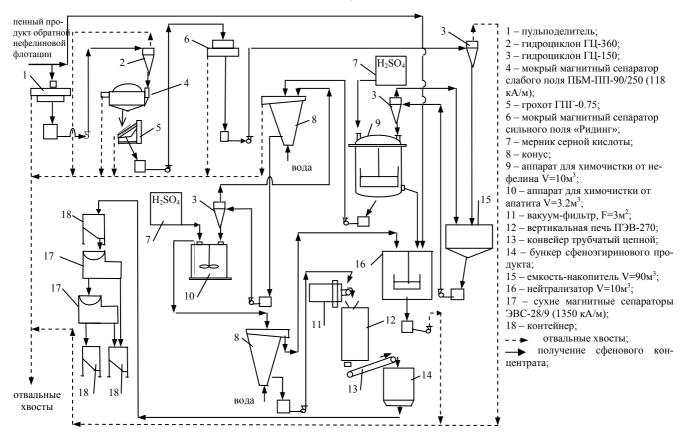


Рис.4.Схема цепи аппаратов получения химически очищенного сфенового концентрата.

Разработаны технические условия на опытные партии концентратов для сварочных электродов — ТУ №1715-053-00203938-98 Концентрат минеральный для сварочных материалов групповые технические условия (ГТУ) на опытную партию (ОП); ТУ 1715-058-00203938-99 Концентрат титаномагнетитовый химически очищенный.

ОПУ оказалась пригодной для очистки и других концентратов от примесей фосфора и серы. Её использовали для наработки опытных партий химически очищенных концентратов из сырья других месторождений Кольского полуострова.

Результаты многолетней эксплуатации ОПУ «Пигмент» на ОАО «Апатит» и наших исследований были использованы для разработки технико-экономического обоснования (ТЭО) создания производства сфенового концентрата. Основные расчеты выполнены ОАО «НИИГИПРОХИМ — Санкт-Петербург». ТЭО предусматривает создание 2-х технологических линий. Мощность каждой линии 3 тыс.тонн в год. Полная мощность производства — 6 тыс.тонн в год.

В табл. 3 представлены основные технико-экономические показатели строительства производства химически очищенного сфенового концентрата мощностью 6000 тонн в год. По условиям разработки ТЭО срок окупаемости не должен быть более 5 лет. Такие сроки соблюдаются и составляют 4.8 года для 1-ой очереди (3000 тонн в год) и 4.1 года для полной мощности производства (табл. 3).

Таблица 3. Основные показатели производства очищенных сфенового, эгиринового концентратов и коагулянта-флокулянта.

		Величина	
Наименование показателей	Ед. изм.	показателей	
Паименование показателей		1 <sup>-aя</sup>	Полное
		очередь	развитие
1. Мощность производства сфенового	т/год	3000	6000
концентрата	1/10Д	3000	0000
2. Объем инвестиций в строительство. всего	млн.у.е.	6.109	11.393
2.1. Строительно-монтажные работы	млн.у.е.	3.458	6.275
2.2. Оборудование	млн.у.е.	2.104	4.136
2.3. Прочие	млн.у.е.	0.547	0.982
3. Удельные капитальные вложения в	тыс.у.е./т	2.036	1.899
производство сфенового концентрата	тыс.у.е./т		
4. Стоимость ОПФ	млн.у.е.	6.021	11.230
5. Стоимость реализации товарной продукции.	MIIII V A	2.783	5.517
всего	млн.у.е.	2.763	3.317
5.1. Сфенового концентрата	млн.у.е.	1.5	3.0
5.2. АККФ	млн.у.е.	1.233	2.466

5.3. Химочищенного эгиринового концентрата	млн.у.е.	0.05	0.05
6. Среднегодовая стоимость реализации товарной продукции	млн.у.е.	2.783	5.426
7. Среднегодовые производственные издержки			
(себестоимость продукции)			
7.1. На 1 тонну сфенового концентрата	y.e.	517.1	442.5
7.2. Годовые	млн.у.е.	1.551	2.611
8. Среднегодовая валовая прибыль	млн.у.е.	1.232	2.808
9. Среднегодовая чистая прибыль	млн.у.е.	0.851	2.066
10. Амортизационные отчисления	млн.у.е.	0.434	0.749
11. Окупаемость инвестиций	лет	4.8	4.1

Нами также рассмотрен вариант создания производства широкого ассортимента компонентов сварочных материалов в готовом к употреблению виде на основе сырья действующих горнорудных предприятий Кольского полуострова. При этом в качестве основной базы предполагается использовать производственные мощности ОАО «Апатит» по получению очищенного сфенового концентрата.

Минимальная мощность предприятия составляет 2.5 тыс.т./год компонентов сварочных материалов (форстеритовый, магнетитовый, оливинитовый, доломитовый и др. концентраты) и предназначена для удовлетворения внутренних потребностей региона. Именно для этой мощности рассчитаны экономические показатели. По мере увеличения мощности производства показатели будут улучшаться. Уникальность проекта состоит в том, что в одном месте сосредоточены сырье для производства компонентов сварочных материалов и производственные мощности, пригодные для их получения.

Создание производства новых компонентов сварочных материалов в готовом для потребителей виде, в количестве достаточном для удовлетворения внутренних потребностей, из сырья действующих месторождений и техногенных отходов позволит повысить эффективность использования минеральных ресурсов. Одновременно уменьшается количество отходов горно-металлургических предприятий и достигается экономический эффект за счет более низкой стоимости ряда новых продуктов. Общая стоимость проекта составляет 795 тыс.у.е., а временные затраты на создание производства – 23 мес. Следует также отметить социальную значимость проекта, поскольку создаются новые рабочие места. Предпосылками успеха работы являются: обнадеживающие предварительные результаты по получению и применению предлагаемых компонентов сварочных материалов; значительные запасы и дос-

тупность сырья для их изготовления; производство компонентов сварочных материалов возможно без существенных капитальных затрат на простаивающем оборудовании предприятий Мурманской области; наличие необходимого квалифицированного персонала.

#### Общие выволы

- 1. Обоснован выбор сфенового, нефелинового (сиенитового), титаномагнетитового, форстеритового, кианитового, ильменитового и других концентратов как потенциальных компонентов сварочных материалов. Изучены их состав и радиационные характеристики.
- 2. Исследовано поведение лимитируемых примесей при очистке компонентов сварочных материалов. Определены условия, позволившие получить концентраты из сырья Кольского полуострова, соответствующие требованиям технических условий
- 3. Разработан и запатентован способ проведения процесса очистки концентратов во взвешенном слое, повышающий полноту использования кислоты и эффективность очистки концентратов. Предлагаемый метод очистки минеральными кислотами позволяет снизить содержание фосфора и серы до требуемого ( $\leq$ 0.1% по  $P_2O_5$  и S). Наработаны и направлены в ЦНИИ КМ «Прометей» на испытания в качестве компонентов покрытия электродов опытные образцы очищенных концентратов.
- 4. Установлено, что причиной повышенного содержания радионуклидов в сфеновом концентрате, из Хибинских месторождений, является присутствие примеси перовскита. Разработаны предложения по отделению примеси перовскита из сфенового концентрата.
- 5. Исследовано модифицирование компонентов сварочных материалов легирующими элементами, способствующее повышению сварочнотехнологических характеристик электродов.
- 6. С использованием диаграмм фазовых равновесий неметаллических систем (оксиды Ca, Mg, Ti, Al, Si, Mn и Fe) предложены варианты композиций электродных покрытий на основе минеральных продуктов из сырья Кольского полуострова.
- 7. Подготовлены технические условия на очищенный сфеновый концентрат (ТУ №1715-069-00203938-2000) и опытные партии концентратов для сварочных электродов (ТУ №1715-053-00203938-98).
- 8. Усовершенствована, запатентована и реализована технология получения химически очищенного сфенового концентрата.

9. Выполненные экономические оценки создания производств очищенных сфенового (6 тыс.т./год) форстеритового, магнетитового, оливинитового, доломитового и других концентратов (2.5 тыс.т./год) на базе ОАО «Апатит» свидетельствуют об их перспективности.

### Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

- 1. Николаев, А.И. О перспективах создания производства сварочных электродов на ОАО «Апатит» / А.И. Николаев, Н.Я. Васильева, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын, В.Б. Петров, Ю.Г. Быченя //Комплексная переработка Хибинских апатитонефелиновых руд: сб. науч. тр. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. С. 90-97.
- 2. Николаев, А.И. Сырьевые ресурсы Кольского полуострова источник новых сварочных материалов / А.И. Николаев, Ю.Д. Брусницын, Ю.В. Плешаков, В.Б. Петров, Н.Я. Васильева // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности: сб. науч. тр. 4-ой Всеросс. науч.-практ. конф. С.-Петербург: 1999. Т. 3. С. 534.
- 3. Радиационная оценка новых сварочных материалов на основе сырья Карело-Кольского региона / А.И. Николаев, Н.А. Мельник, В.Б. Петров, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын // Сварочное производство. 2000. №1. С. 50-53.
- 4. Васильева, Н.Я. Выбор, испытания на обогатимость и пригодность для сварочных материалов минерального сырья Кольского полуострова / Н.Я. Васильева, Ю.В. Плешаков, А.И. Николаев, В.Б. Петров, Ю.Г. Быченя // Электродное производство на пороге нового тысячелетия: сб. мат. семинара. С.-Петербург: 2000. С. 135-140.
- 5. Характеристика сырьевой базы Карело-Кольского региона для производства сварочных материалов / А.И. Николаев В.Б. Петров, Ю.Г. Быченя, Ю.В. Плешаков, Н.Я. Васильева, Ю.Д. Брусницын // Сварочное производство. − 2000. − №5. − С. 36-40.
- 6. Николаев, А.И. Получение компонентов электродных покрытий и флюсов при химической очистке природных и технических продуктов от примесей серы и фосфора / А.И. Николаев В.Б. Петров, Н.Я. Васильева, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын // Дуговая сварка. Материалы и качество на рубеже века: сб. докл. ІІ-ой Междунар. конф. по сварочным материалам стран СНГ, 4-8 июня 2001г., Орел. Орел: 2001. С. 172-174.

- 7. Брусницын, Ю.Д. О перспективах использования в электродном производстве минерального сырья Кольского полуострова / Ю.Д. Брусницын, А.В. Баранов, А.И. Николаев, Н.Я. Васильева, Ю.В. Плешаков // Дуговая сварка. Материалы и качество на рубеже века: сб. докл. ІІ-ой Междунар. конф. по сварочным материалам стран СНГ, 4-8 июня 2001г., Орел. Орел: 2001. С. 177-180.
- 8. Пат. 2174561 Российская Федерация, МПК 7 С 22 В 3/08, 34/12. Способ переработки природного и техногенного кремний-кальцийсодержащего концентрата с примесью фосфора / В.Б. Петров, Ю.Г. Быченя, Ю.В. Плешаков, А.И. Николаев, Н.Я. Васильева, Ю.Д. Брусницын; заявитель и патентообладатель Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. №2000116352/02; заявл. 20.06.00; опубл. 10.10.01, Бюл. № 28.
- 9. Алексеев, А.И. Перспективы получения и использования сфенового концентрата из апатитонефелиновых руд / А.И. Алексеев, М.Е. Быков, Ю.В. Плешаков, В.Б. Петров А.И. Николаев // Наука и образование 2002: мат. Всеросс. науч.-техн. конф. Мурманск: 2002. С. 570-574
- 10. Плешаков, Ю.В. Технология комплексного обогащения хвостов апатитовой флотации / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, М.Е. Быков, А.И. Николаев // Фундаментальные проблемы комплексного использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных материалов: мат. Междунар. науч. конф., 1-4 апр. 2003г., Апатиты. Апатиты: КНЦ РАН, 2003. С. 89-90.
- 11. Технология комплексного обогащения хвостов нефелиновой флотации / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Ю.Е. Брыляков, А.И. Николаев // Обогащение руд. 2004. №2. С. 15-17.
- 12. Титановое и титано-редкометалльное сырье Кольского полуострова как источник традиционных и новых сварочных материалов / А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, В.Б. Петров, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын // Сварочное производство. 2004. №9. С. 45-49.
- 13. Плешаков, Ю.В. Разработки новых композиций электродных покрытий и флюсов с использованием сырья Карело-Кольского региона / Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын, А.И Николаев // Комплексность использования минерально-сырьевых ресурсов основа повышения экологической безопасности региона: сб. науч. тр. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. С. 91-98.

- 14. Николаев, А.И. Компоненты электродных покрытий и флюсов из сырья Карело-Кольского региона / А.И. Николаев, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын, В.Б. Петров // Использование природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: тез. докл. 2-ой Междунар. конф., Петрозаводск. Петрозаводск: 2005. С. 150-152.
- 15. Сфеновый концентрат перспективное титансодержащее сырье для получения пигментов и сварочных материалов / Ю.В. Плешаков, А.И. Алексеев, Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, Н.Я. Васильева // Обогащение руд. 2005. №4. С. 34-37.
- 16. Исследование состава сфенового концентрата из апатитнефелиновых руд Хибинских месторождений / А.И. Николаев, В.Б. Петров, Н.А. Мельник, Ю.В. Плешаков, Ю.Д. Брусницын // Цветная металлургия. − 2005. № 11. С. 37-46.
- 17. Пат. 2273524 Российская Федерация, МПК 7В03В 7/00, В03С 1/00. Способ переработки пенного продукта обратной нефелиновой флотации / Ю.Е. Брыляков, М.Е. Быков, Н.Я. Васильева, А.Н. Скрябин, А.И. Алексеев, В.Ф. Плахин, Ю.В. Плешаков; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Апатит», №2004111619/03; заявл. 16.04.04.; опубл. 10.04.06, Бюл. № 10.