

ӘОЖ 669.293.053.2: 621.793

*С.К. Намазбаев¹, М.А. Бимагамбетов¹
С.Ж.Кәріпбаев¹, Р.Т. Қабышева²
Азаматтық авиация академиясы¹
Авиация колледжі²*

ТЕМІР ФОСФАТ-НИОБИЙ ШИКІЗАТЫН МЕТАЛДАНДЫРУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТНО- НИОБИЕВОГО СЫРЬЯ ЖЕЛЕЗА

STUDY OF THE PROCESS OF METALLIZATION OF IRON PHOSPHATE- NIOBIUM RAW MATERIALS

Аңдатпа. Фосфат-ниобий кендерін байытқанда темірлі тұнбалардың металдану процесін зерттеу нәтижелері келтірілген. Өртүрлі температурада темірді, фосфорды және ниобиді көміртеппен қатты фазалық қалпына келтіру мүмкіндігі анықталған.

Түйін сөздер: кен байыту тұнбасы, қалпына келу, фосфат-ниобий шикізаты, металдану, балқыту, легірлеу.

Аннотация. Приведем результаты исследования процесса металлизации железистых шламов обогащения фосфатно-ниобиевых руд. Показана возможность твердофазного восстановления углеродом железа, фосфора и ниобия при различных температурах.

Ключевые слова: шлам обогащения руды, восстановление, фосфатно-ниобиевое сырье, металлизация, плавление, легирование.

Abstract. The results of a study of the metallization of ferruginous sludge enrichment of phosphate-niobium ores are presented. The possibility of solid-phase reduction by carbon of iron, phosphorus and niobium at various temperatures is shown.

Keywords: ore dressing sludge, recovery, phosphate niobium feed, metallization, melting, alloying.

Кіріспе. Фосфат-ниобий шикізатын пирометаллургиялық қайта өңдеу әдісінде шикізатты агломерациялап оны электр күшімен балқытып, темірфосфорлы қорытпаға 95%-ға дейін ниобидің өтуі және конверсиялағанда ниобидің іріктеліп шлакқа түсуі көзделген. Ол болатты тікелей легірлеуге немесе лигатуралар өндіруге жарамды болады.

Жоғарыда аталған технологияның ең үлкен шығындары темірлі фосфат-ниобий шикізатын кентермиялық электр балқытуға жұмсалады. Осыған байланысты, шығындарды азайту мақсатында шикізатты алдын-ала металдандыру технологиясын қарастырдық. Біздің ойымызша, бұл темірді қалпына келтіруге қолданылатын кокстың және балқытуға жұмсалатын электрэнергиясы шығындарын әдеуір төмендетуге тиіс.

Негізгі бөлім. Зерттеу объектілері ретінде 6%-дық сульфат-спирт бардында қатардағы фосфат-ниобий кенінің тұнбасынан (шламынан) және кен орнының бай бөлігінен алынған

тұнбалы фракциясынан дайындалған түйіршіктер (оқатыши) болды. Олардың химиялық құрамы 1-кестеде көрсетілген.

1-кесте. Фосфат-ниобий кендерін байыту өнімдеріндегі негізгі компоненттердің құрамы

Үлгі	Компоненттердің массалық үлесі *, %							
	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	MnO	Fe жалпы	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Қатардағы кен тұнбасы	0,40	6,5	3,0	16,34	9,15	28,0	7,1	3,4
Бай кен тұнбасы	1,2	4,0	3,4	26,6	2,4	25,6	13,4	1,2

* **Ескерту:** қалғандары – кристалдану суы, органикалық заттар және т.б.

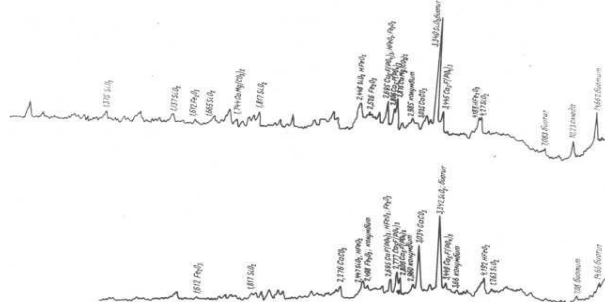
Тұнбалардың фазалық-минералдық құрамын зерттеу үшін кристаллоптикалық және рентгенфазалық талдау әдістері қолданылды. Тұнбалар фазалық құраушылары бойынша ұқсас болатыны және тек қана олардың сандық таралуы бойынша ғана ерекшелетіні анықталды

(1-сурет). Үлгілердің негізгі массасы кварц, карбонат және фосфаттар. Кен құраушылары гетиттен және аз дәрежеде гематиттен тұрады. Айта кету керек, бай тұнбаларда гетит-гематит құраушылары сандық жағынан кенге жатпайтын минералдарға қарағанда басым болады. Гетит (HFeO₂) - жұқа түйірлі агрегаттық жинақтар, сәуле жарығында қоңыр-сары, ал гематит (Fe₂O₃) - қою қызыл түсті болады.

Аз мөлшерде биотиттен K(Mg,Fe)₃(Al,Fe)Si₃ · O₁₀(OH;F) және мусковиттен құралған слюда, солармен қатар тантал-ниобит тобының минералдары (Fe, Mn) (Nb,Ta)₂O₆ кездеседі. Кварц (SiO₂) – жарық ағынында түссіз, оптикалық біресті, сыну көрсеткіштері N_p -1,554, N_g – 1,544; апатит Ca₅(PO₄)₃ · F – жарық ағынында түссіз, оптикалық біресті, теріс, N_p – 1,632; N_g – 1,629. Карбонаттар кальцит, аздау мөлшерде – доломит (CaCO₃ + MgCO₃) түрінде кездеседі.

Фосфат-ниобий кендерін байыту кезінде алынған тұнбалардың құрамындағы элементтерді қалпына келтіру үшін тұнбаларды қыздырғандағы фазалық-химиялық түрлену реті Q-1500 дериватографында 20 °С -1400°С температуралар аралығында зерттелді. Сынақ материалының үлгісі аргон мен ауа атмосферасында белгіленген температураға дейін

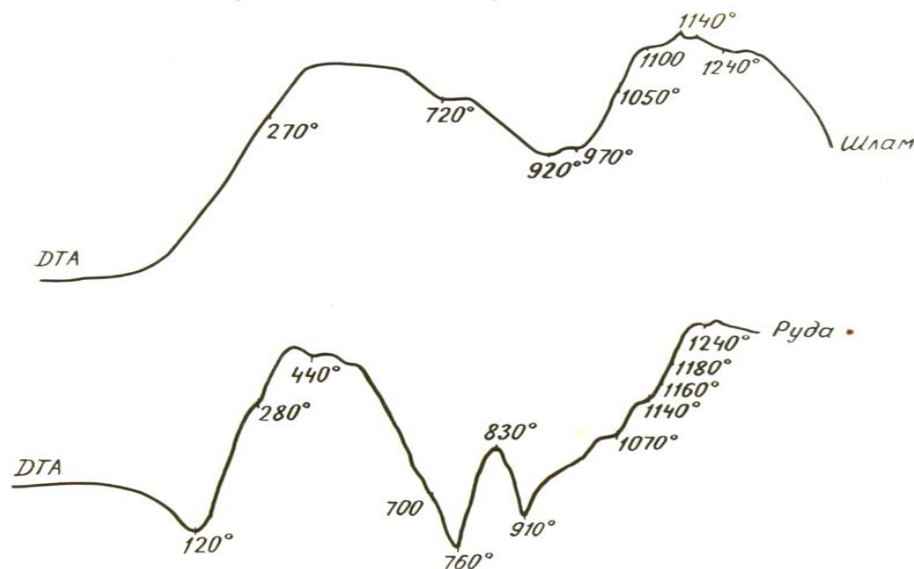
7,5°С/мин. жылдамдықпен қыздырылды. Элементтерді қалпына келтіру үшін оған ағаш көмірі қосылды. Ағаш көмірі үлгі массасының 10-15 % құрады. Эталон ретінде 1200°С температураға дейін қыздырылған алюминий оксиді Al₂O₃ қабылданды.



1-сурет. Байытылған фосфат-ниобиевой кенінің тұнбаларының дифрактограммасы.

1 – қатардағы кен тұнбасы; 2 – құрамы бай кен тұнбасы.

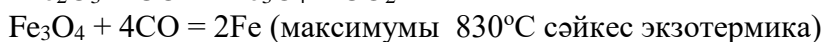
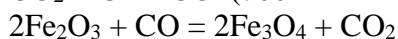
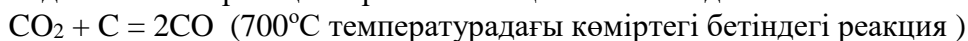
Аргон ағынында қатардағы кен тұнбаларын қыздыру қисық сызығында 20 °С - 400°С температуралар аралығында максимумдары 120 °С және 280°С температураларға сәйкес болатын екі эндотермиялық эффект байқалады, олар гидрогетиттің дегидратация және α - Fe_2O_3 пайда болу процесіне сәйкес келеді (2-сурет).



2-сурет. Тұнбаларды қалпына келтіру үшін аргонда балқыту процесіндегі оларды қыздыру қисық сызықтары.

Үлгінің карбонатты құрамдас бөлігінің ыдырауы 600°С - 1000°С температуралар облысында жүреді. Осы үрдіске максимумдары 760°С және 910°С температураларға сәйкес эндотермиялық эффектілер сәйкес келеді.

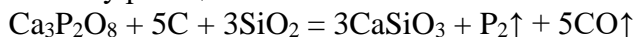
Осы температуралар облысында ауысу процестері α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - Fe_2O_3 (максимумы 700°С температураға сәйкес эндотермиялық эффект) және γ - Fe_2O_3 - тің магнетитке және вюститке дейін қалпына келу үрдісі байқалады, бұлар өз ретінде қатты фазалардағы металл темірге дейін келесі реакциялар бойынша қалпына келеді:



Іс жүзінде жоғарыда көрсетілген процестер газ фазасының бөлінуімен қатарласа жүреді, ол ТГ (термография)-қисық сызығында көрінеді. Бұл кезде массаның интегралдық жоғалымы зерттелетін үлгінің 34,4% құрайды. Декарбонизация және темір оксидтерінің қалпына келу процестерімен қатар силикаттар түзу реакциялары жүреді. 900 °С -1000°С температураларында FeO ның кварцпен түйісу зонасында темірсиликат балқымасының алғашқы тамшылары пайда болады.

Максимумдары 1070 °С,1140 °С,1160 °С,1180 °С температураларындағы кішігірім эндотермиялық эффектілер оксид фазасының - псевдоволластонит құрамдас шыны фазасының-қалыптасуына сәйкес келеді, ал байқалған эффектілер кальций - темір негізіндегі оңай балқытын эвтектиктердің балқу нүктелері болып табылады. Осы 1100°С-1200°С температуралар облысында құрамдас судың бөлінуімен және жаңа фаза – магнезиоферриттің түзілуімен биотиттің кристалдық торының ыдырауы байқалады.

Бұл фаза өте аз мөлшерде болғандықтан судың жоғалуы шамамен 1% құрайды. 1240°C температурадағы эндотермиялық эффект фосфордың апатиттен көміртегімен қалпына келу реакциясына байланысты:



Бір ерекшелігі температуралардың осы облысында үлгі массасының өзгеру қисық сызығында (ТГ) массаның жоғалуы байқалмайды. Бұл фосфордың металл темірмен әрекеттесіп, диаметрлері 4 мкм ден 40 мкм дейін металл королектер түрінде түзілетін темір-фосфорлы қорытпаның пайда болғанын болжауға мүмкіндік береді.

Тұнба үлгісін қыздырғанда 900°C температураға дейін процестер аргон ағынындағы қыздыру процесімен ұқсас келеді, тек қана айырмашылығы 600°C-800°C температуралар облысында көмірдің тұтану және жану (700°C) экзотермиялық процестерінің қабаттаса жүруінен полиморфты түрлену $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (680°C) және декарбонизация (760°C) эндотермиялық эффектілері біршама тегістелген.

Әрмен қарай қызу қисық сызығында темірдің қалпына келу экзотермиялық эффектісі байқалады. Темір силикатты балқыманың және шыны фазасының түзілуі дифференциалды термографиялық талдау (ДДТ) қисық сызығындағы максимумы 970°C 1000°C ға сәйкес эндотермиялық эффектімен сипатталады. Бұл эффект тұнбаны аргон ағынында қыздырғанда ДДТ қисық сызығындағы ұқсас әсерінен әлдеқайда қуатты екенін айта кеткен жөн. Бұл жағдайда пайда болған темір-силикат балқымасы мөлшерінің көп болуы процеске ертеректе қалпына келген және ішінара тотыққан темірдің қосымша тартылуынан болуы мүмкін.

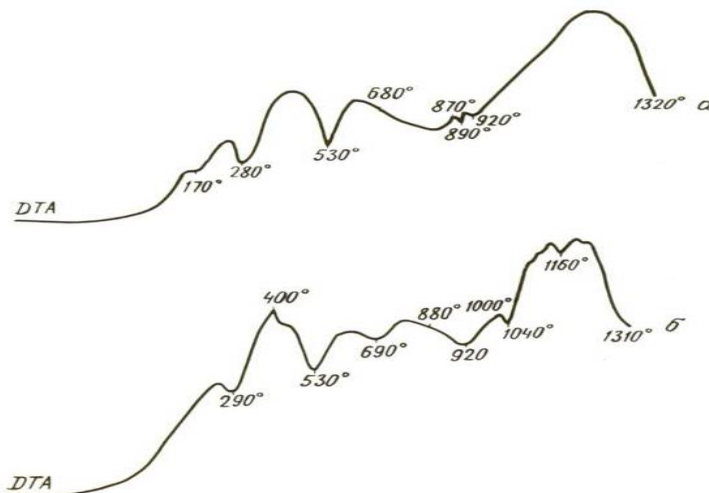
Алдыңғы үлгідегідей 1000°C жоғары температурада ДДТ қисық сызығында максимумдары 1050 °C, 1090 °C, 1150 °C, 1170 °C, 1190°C температураларда эндотермиялық эффектілердің қатары көрінеді. Олар псевдоволластонит құрамды шыны фазасының және кальций-темірлі силикаттар негізіндегі жеңіл балқитын эвтектиктердің пайда болуына, сол сияқты биотиттің (1100 °C -1200°C) құрамдағы судың бөлініп жаңа фазалар пайда болуынан кристалдық торының бұзылуына сәйкес келеді. Мұндай эффектілер ауада қыздырғанда орын алады. Көбінесе қалпына келген темір магнетитке дейін тотығады, бұл процесс ТГ қисық сызығында үлгі массасының аздап ұлғаюымен байқалады. Тұнба түйіршіктерінің ауадағы ДДТ қисық сызығында апатиттің айтарлықтай қалпына келуі байқалмайды. Ауадағы тұнба түйіршіктері үлесінің салыстырмалық салмақ жоғалуы 30% құрады.

Петрографиялық талдау көрсеткендей, тұнба түйіршіктерін ауада қыздырғандағы ақтық өнімдер шыны түрінде болады, кристалдану орталықтары өте жұқа кальций-темір құрамдас (геденбергит – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), темір оксиді – магнетит (Fe_3O_4) және темір-ниобий құрамдас оксидтер колумбит – $(\text{Fe}, \text{Nb})_2\text{O}_6$). Шыны массасында апатит түйіршектері кездеседі. Сынақ үлгісінің негізі сыну көрсеткіші N - 1,610 псевдоволластонит құрамдас түссіз шыны. Шыны массасында диаметрлері 4 мкм-ден 40-60 мкм-ге дейінгі жекешеленген королектер кездеседі. Металл королектер айналасында вюститтің FeO дендрит тәрізді жұқа сіңірулері орналасқан. Бұлардан басқа шыны массасында әлсіз қосынықты фаза бақыланады, оны қалпына келмеген апатитке жатқызуға болады. Барлық фазалық құрастырушылар рентгенқұрылым сараптауымен дәлелденген.

Құрамына массалық үлесі 15%-ға дейін көмір қосылған және қосылмаған бай кеннің тұнба фракциясын атмосферада қыздыру қисық сызықтарын салыстыру 3-суретте көрсетілген. 280°C-290°C температуралардағы эндотермиялық эффект гидрогетиттің ылғалсызданып, әрі қарай $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ –ке өтуіне байланысты. Температура көтерілген сайын кен заты ылғалының аластану процесі жалғаса береді. 530°C температурадағы терең эндотермиялық эффект сазды минералдардың - монтмориллониттің және каолиниттің құрылымдық ылғалының аластауына және заттың толық аморфтануына сәйкес келеді.

400°C температурадағы эндотермиялық эффектіні органикалық заттың байланысқан оттегісі әсерінен көмірдің тотығуымен түсіндіруге болады.

700°C температурадан жоғары темір оксидінің негізгі бөлігінің қалпына келу процесі жүреді. 800 °С -950°C температуралар аралығында алғашқы шыны фазасының балқуы орын алады, ал 890 °С және 920°C температураларындағы ең үлкен эндотермиялық эффектілерді кальцит және доломиттің декарбонизациялану процесіне жатқызуға болады.



3-сурет. Тұнбаның аргон атмосферасында қызу сызығы
а) көмірсіз тұнба; б) 15 % көмір қосылған тұнба.

1040°C температурадағы асимметриялық эндоэффект вюститтің қалпына келу реакциясынан туындаған. Вюститтің негізгі бөлігі 700 °С -1000°C, ал қалғандары (шамамен 20%) 1200°C-1400°C температуралар аралығында қалпына келеді. 1100°C жоғары температурада құрылымда оңай балқитын темір силикаты және балқу температурасы 1160°C фаялит-герцинит эвтектикасы пайда болады.

Қорытынды

Мақалада фосфат-ниобий шикізатын өңдеу шығындарын азайту мақсатында оны алдын-ала металдандыру технологиясы қарастырылған.

Фосфат-ниобий кендерін байыту кезінде алынған тұнбалардың құрамындағы элементтерді қалпына келтіру үшін ағаш көмірі қолданылып, әртүрлі температурада темірді, фосфорды және ниобиді көміртекпен қатты фазалық қалпына келтіру мүмкіндігі анықталған.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Кунаев А.М., Сухарников Ю.И., Левинтанов Б.Л. Пирометаллургическая переработка редкометалльного фосфоросодержащего сырья. Алматы, 1987 ж. 246 бет.
2. Левинтов Б.Л. және басқалар. Опыт использования ниобиевых конвертерных шлаков для прямого легирования стали. //КИМС.- 1985 - № 2- С. 30-32.
3. Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А. и др. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. – М.: Металлургия.- 1997.- 432 с.
4. Намазбаев С.К., Бимагамбетов М.А., Костюченко В.М., Кабышева Р.Т. Анализ состояния и научные предпосылки решения проблемы дефосфоризации бурожелезняковых руд Казахстана. Азаматтық авиация академиясының жаршысы. Алматы 2017 ж., 11-14б.