



**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук**

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТКИ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

Сычев А.В., Заякин О.В., Михайлова Л.Ю., Кель И.Н., Ренёв Д.С.

21- 22 Ноября 2023 г., Москва

Состояние вопроса:

Большинство отечественных ниобиевых руд характеризуются высоким содержанием фосфора, в связи с чем при обогащении этих материалов получают черновые концентраты, содержащие 15-50 % Nb_2O_5 и до 10-15 % P. Схемы обогащения таких рудных материалов содержат несколько стадий, включая дефосфорицию. Многостадийность процесса обогащения оказывает негативное воздействие на экологическую обстановку, удорожает продукт и снижает степень извлечения ниобия. В настоящее время в России используется метод хлорирования, он требует совершенной технологии и высокой культуры производства, поскольку хлор и его летучие соединения очень токсичны и химически агрессивны. Также существуют щелочные и кислотные способы разложения рудных концентратов. В ИМЕТ УрО РАН рассматривается возможность получения комплексных ниобийсодержащих ферросплавов непосредственно из черновых концентратов.

Объекты добычи:

Основными мировыми производителями ниобия являются: Бразилия (90%) и Канада (9%). Россия по величине запасов ниобия занимает 2-е место в мире после Бразилии. Разведаны крупные районы месторождений ниобия в Иркутской области (Белозиминское, Большетагинское, Среднезиминское, Зашихинское), Забайкальском (Катугинское) и Красноярском краях (Татарское, Чуктуконское), Дальневосточном ФО (Томторское). Все месторождения отличаются друг от друга вещественным составом, в который входят пирохлор, апатит, монацит, вермикулит и другие минералы.

Ниобиевая продукция:

В современных условиях основное потребление ниобия приходится на производство трубной продукции большого диаметра для магистральных трубопроводов из низколегированных сталей. Низколегированные ниобиевые стали находят применение при изготовлении строительных конструкций, мостостроении, в дорожном и горном машиностроении, авиа- и автомобилестроении, при производстве оборудования для глубокого нефтяного бурения, аппаратуры для химической и нефтехимической промышленности

Примеры месторождений	Содержание основных компонентов в руде, %	Попутные компоненты	Тип руды	Методы переработки
Российские месторождения				
Ловозерское	Nb ₂ O ₅ = 0,2-0,4; Ta ₂ O ₅ = 0,018-0,027; TR ₂ O ₅ = 0,9-1,4.	Ti, Sr, Th	Лопаритовый	Химический редкоземельно-тантал-ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)
Белозиминское	Nb ₂ O ₅ = 0,4-1,0; P ₂ O ₅ = 10-16	TR, Ta, Fe	Апатит-пирохлор-колумбитовый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный)
Томторское	Nb ₂ O ₅ = 4-8; TR ₂ O ₅ = 6-12; Y ₂ O ₅ = 0,5-0,65;	P ₂ O ₅	Монацит-Sr-Ba-, Pb-пирохлоровый	Химико-металлургический редкоземельно-ниобиевый (сортировочный, флотационно-гидрометаллургический)
Чуктуконское	Nb ₂ O ₅ = 1,0-3,0	TR, Ta, P, Fe	Sr-, Ba-пирохлоровый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный)
Татарское	Nb ₂ O ₅ = 0,4-0,8	P, Fe, вермикулит	Пирохлоровый, колумбит-пирохлоровый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный, гидрометаллургический)
Большетагнинское	Nb ₂ O ₅ = 0,3-1,2	P, микроклин	Пирохлоровый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный, гидрометаллургический)
Катугинское	Nb ₂ O ₅ = 0,2-0,4; Ta ₂ O ₅ = 0,012-0,025; ZrO ₅ = 1,5-1,6; TR ₂ O ₅ = 0,2-0,4	Y, U, Th, Hf, Zn, Pb, криолит	Циркон-тантал-пирохлоровый с фторидами редких земель	Металлургический ниобий-танталовый с цирконием и редкими землями (гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)
Зарубежные месторождения				
Араша (Бразилия)	Nb ₂ O ₅ = 1,0-3,0	TR, Ta, P, Fe	Sr-, Ba-пирохлоровый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный)

- ❑ В современных условиях **отечественная ниобиевая продукция (в виде пентаоксида ниобия)** производится только ОАО «Соликамский магниевый завод» из лопаритовых концентратов ООО «Ловозерского ГОКа» (Мурманская обл.). Запасы ниобия в этом месторождении составляют 0,6 млн т Nb_2O_5 при среднем содержании 0,24 % Nb_2O_5 , но объемы реализации извлекаемого ниобия полностью зависят от технологической цепочки переработки лопаритового концентрата на базовый товарный продукт – губчатый титан.
- ❑ **4450 т - Потребления ниобия в России**
- ❑ **550 т – Собственное производство, в пересчете на чистый металл**

Производители ниобиевой продукции в России

Производители	Продукция	Пересчет на металл, т
ОАО «Соликамский магниевый завод»	Соединения ниобия	467,5
АО «Чепецкий механический завод»	Металлический Nb	52,3
АО «Химико-металлургическая компания» г. Подольск	Металлический Nb	0,5
ПАО «Ключевской завод ферросплавов»	Феррониобий	30

ОСНОВНЫМИ МИНЕРАЛАМИ НИОБИЯ ЯВЛЯЮТСЯ:

- **Пирохлор** (40–80 % Nb_2O_5);
- **Колумбит** (50–78 % Nb_2O_5),
- **Лопарит** (6–8 % Nb_2O_5).

Кроме этого, ниобий извлекается из шлаков переработки оловянных концентратов.

РУДНЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ И ШЛАКИ, СОДЕРЖАЩИЕ НИОБИЙ, ПЕРЕРАБАТЫВАЮТ НА ПРОДУКЦИЮ СЛЕДУЮЩИХ ТИПОВ:

- **пентаоксиды (Nb_2O_5).**
- **пентахлориды (NbCl_5).**
- **комплексные фториды (K_2NbF_7);**
- **феррониобий.**

- ❑ Основная масса феррониобия предназначена для микролегирования стали и может быть заменена на комплексные ферросплавы с пониженным содержанием ниобия.
- ❑ Подбором целевых и сопутствующих элементов сплава можно определить его рациональный состав, обеспечивающий высокое и стабильное усвоение полезных элементов, быстрое плавление и равномерное их распределение в объеме стального расплава.
- ❑ На основании проведенного аналитического обзора и теоретических исследований был сделан вывод о том, что для получения комплексных ниобийсодержащих сплавов с глубокой дефосфорацией можно применять: карбо-, алюмино- и силикотермию.
- ❑ Выполнен термодинамический анализ и экспериментальные исследования возможности получения комплексного ниобиевого сплава силикотермическим методом из оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, соответствующей по составу ниобиевым концентратам.
- ❑ Определено, что силикотермия может применяться при получении высококремнистых сплавов периодическим процессом с наведением шлаков любого состава и основности, что позволяет проводить глубокую дефосфорацию.
- ❑ Процесс дефосфорации проводили методом ВОЗГОНКИ (перевод фосфора в газовую фазу).
- ❑ В промышленности возгонка фосфора из минерального сырья широко применяется при получении желтого фосфора в герметичных рудовосстановительных электропечах. Пары фосфора отводятся из рабочего пространства печи, конденсируются в специальной ловушке и образуют желтый (белый) фосфор. Предлагаемый способ позволяет существенно сократить химический передел обогащения концентратов и исключает использование больших объемов химических реагентов и воды, тем самым способствуя улучшению экологической обстановки.

Результаты термодинамического моделирования получения комплексных ниобийсодержащих ферросплавов:

- ❑ Термодинамический анализ силикотермического получения комплексных ферросплавов из высокофосфористых ниобиевых материалов (оксидная система $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$), содержащих, %: 14-45 Nb_2O_5 ; 2-13 P_2O_5 показал, что для восстановления ниобия на 98-99 % при температуре 1600°C необходим **избыток восстановителя (кремния) не менее 30-35 %** от стехиометрически необходимого на полное восстановление металлов, что объясняется образованием прочных силицидов ниобия.
- ❑ С увеличением температуры в интервале 1500-1700 °C степень возгонки фосфора увеличивается. **Максимальная степень возгонки фосфора составляет 78 %**, при температуре 1700 °C для исходного концентрата, содержащего 13 % P_2O_5 . Наилучшие показатели по остаточному содержанию фосфора в металле достигнуты при переработке концентрата с 45 % Nb_2O_5 и 2 % P_2O_5 , с получением комплексного сплава, содержащего, %: 49 Nb; 45 Si; 0,4 P; 7,0 Ti.

□ Для экспериментального изучения зависимости степени металлотермического восстановления ниобия от химического состава восстановителя (Si) были выбраны оксидные системы следующего химического состава (табл. 2).

Таблица 2. Химический состав ниобиевых материалов, %

№ п/п	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	19,5	31,5	39,38	3,4	1,50	0,80	4,0
2	19,5	23,5	47,4	3,4	1,50	0,80	4,0
3	19,5	17,7	53,2	3,4	1,50	0,80	4,0

□ Эксперименты проведены в лабораторной высокотемпературной электропечи сопротивления с графитовым нагревателем. В качестве восстановителей приняты следующие материалы:

- ферросилиций марки ФС45 (Si - 44,0 %, Fe – ост.);
- ферросилиций марки ФС75 (Si – 78,3 %, Fe – ост.);
- кремний кристаллический марки КР3 (Si - 96,0 %, примеси – ост).

➤ В первой серии экспериментов для образца № 1 (табл.2) в качестве восстановителя использовали ферросилиций ФС45. Во всех экспериментах образовалась четко выделенная металлическая фаза. Химический состав полученных при температурах 1400, 1500 и 1600 °С сплавов приведен в таблице 3.

Таблица 3. Результаты экспериментов, химический состав сплава

№ п/п	Наименование восстановителя	Химический состав металла, мас.%		
		Nb	Si	P
1	ФС45, темп. 1400°С	2,29	39,7	0,24
2	ФС45, темп. 1500°С	2,03	39,3	0,46
3	ФС45, темп. 1600°С	5,24	34,8	0,70

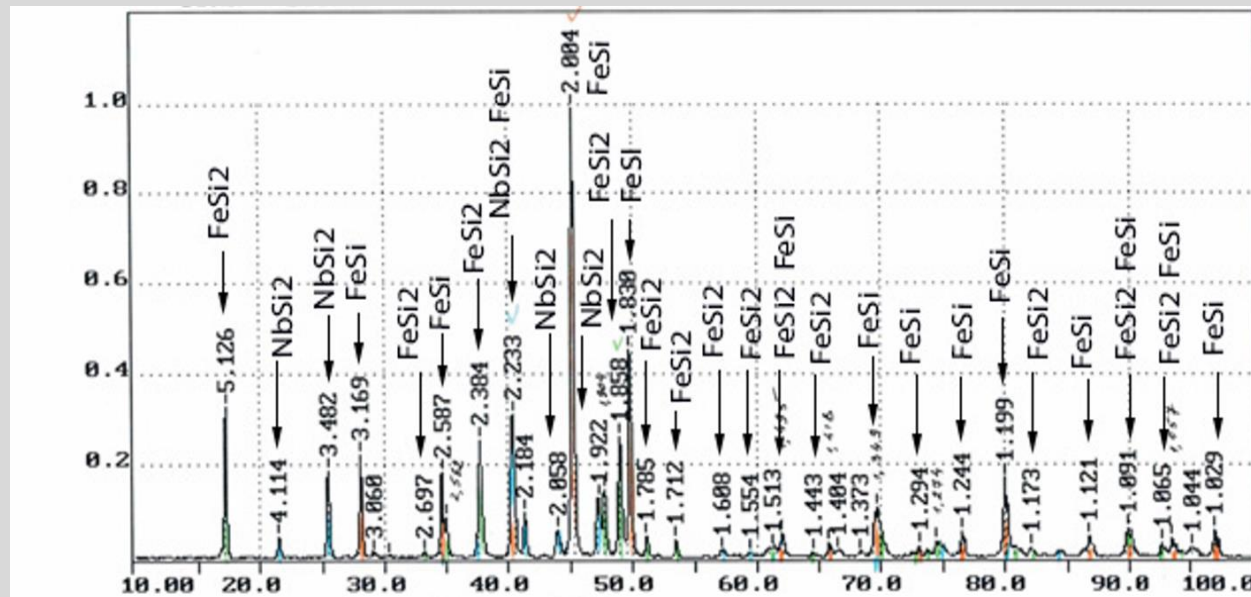


Рис.4. Дифрактограмма сплава 3 (таблица 3)

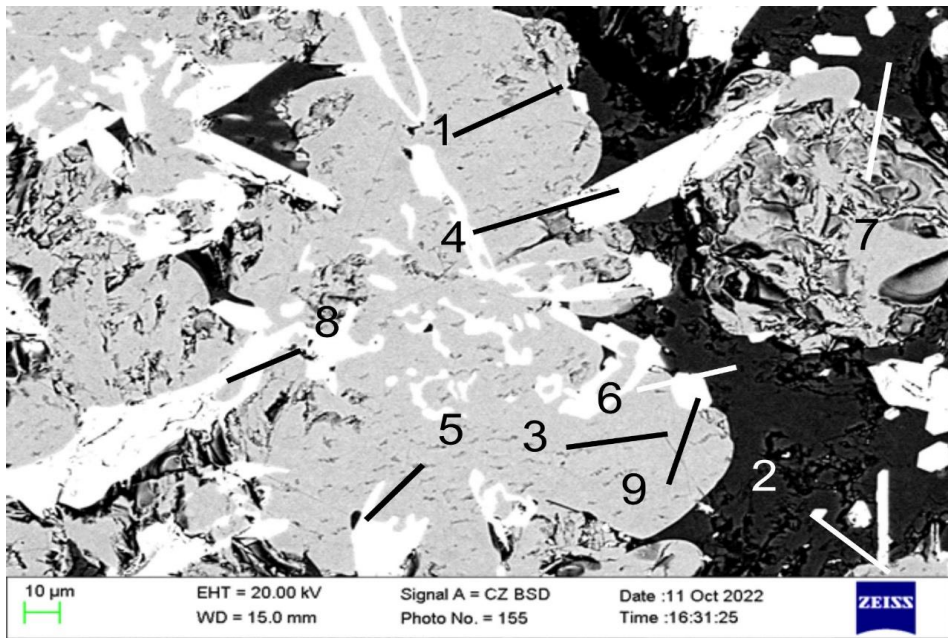


Рис.5. Микрорентгеноспектральный анализ сплава 3 (табл. 3)

Таблица 4. Химия металла в отдельных точках образца сплава №3 (таблица 3)

Элемент, атм. %	Точка								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ti	-	-	-	-	0,57	-	-	-	0,46
Si	50,2 8	50,8 7	50,5 1	73,05	73,8	69,8 9	69,1 3	51,0 2	72,8 2
Fe	49,7 2	49,1 3	49,4 9	1,56	1,78	30,1 1		48,9 8	1,52
Nb	-	-	-	25,39	23,85	-	30,3 7	-	25,2
P	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-

➤ Во второй серии экспериментов для образца №1 (табл.2) в качестве восстановителя использовали ферросилиций ФС75. Химический состав полученных при температурах 1500 и 1600 °С сплавов приведен в таблице 5.

Таблица 5. Результаты экспериментов, химический состав сплава

№ п/п	Наименование восстановителя	Химический состав металла, мас.%		
		Nb	Si	P
1	ФС75, темп. 1500°С	19,84	44,2	1,7
2	ФС75, темп. 1600°С	33,05	34,1	0,88

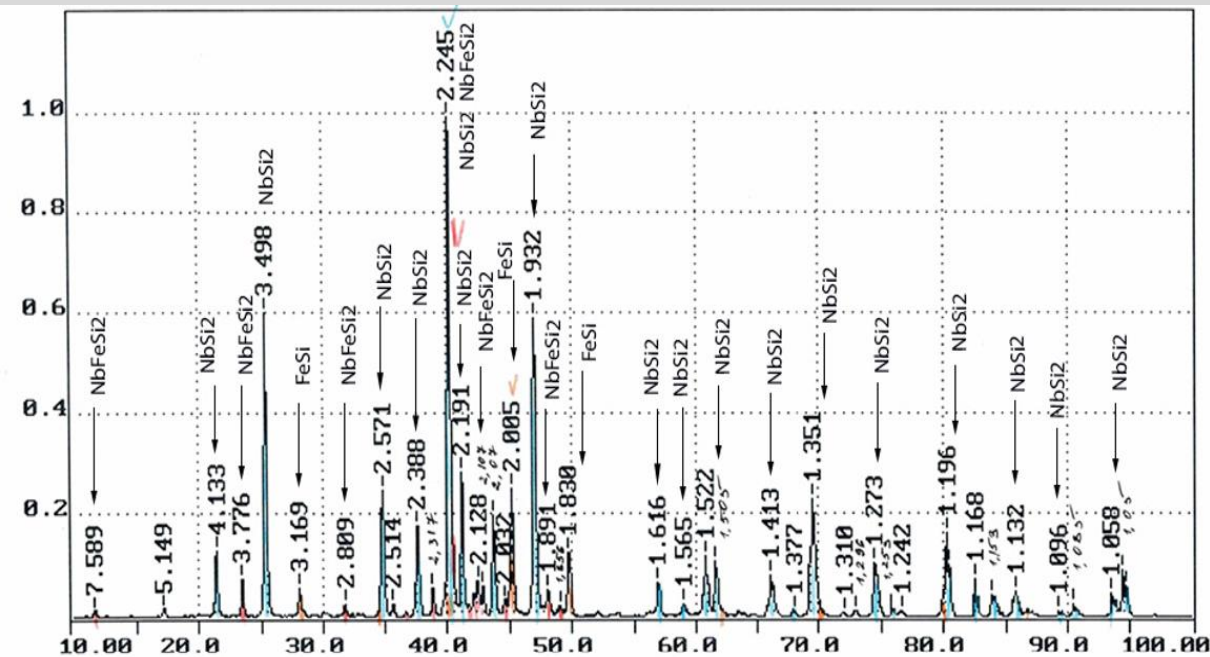
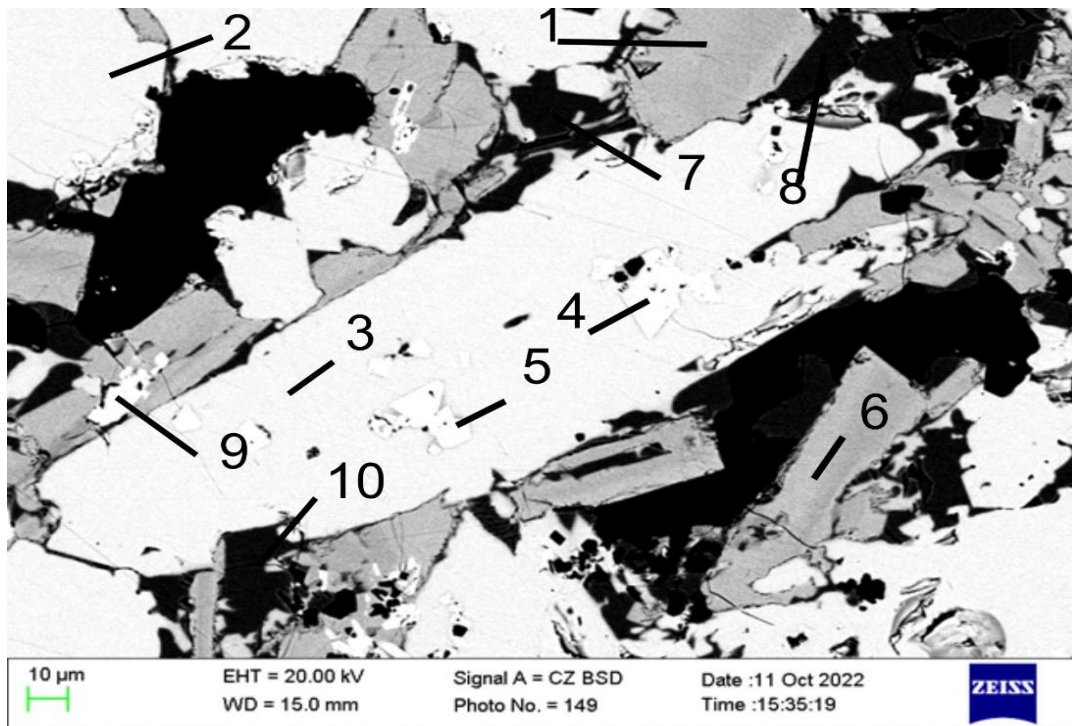


Рис.6. Дифрактограмма сплава 2 (таблица 5)



В третьей серии экспериментов для образца №1 (табл.2) в качестве восстановителя использовали кристаллический кремний марки КР3. В связи с тем, что материал-восстановитель обладает низкой плотностью, для осаждения королек металла в расплав была добавлена стружка стали марки СТ3. Химический состав полученных при температурах 1500 и 1600 °С сплавов приведен в таблице 7.

Таблица 7. Результаты экспериментов, химический состав сплава

№ п/п	Наименование восстановителя	Химический состав металла, мас.%		
		Nb	Si	P
1	КР3, темп. 1500°С	6,79	35,02	1,33
2	КР3, темп. 1600°С	17,54	44,16	1,64

Рис.7. Микрорентгеноспектральный анализ сплава 2 (табл. 5)

Таблица 6. Химия металла в отдельных точках образца сплава №2 (таблица 5)

Элемент, атм. %	Точка									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Si	43,24	66,3	65,86	-	-	42,67	49,78	50,06	1,16	50,03
P	5,6	-	-	-	-	6,22	0,93	0,79	7,37	0,64
Ti	7,23	0,77	1,11	23,17	19,57	7,89	-	-	22,99	-
Fe	24,88	-	-	-	-	24,71	49,29	49,15	0,79	49,33
Nb	19,04	32,94	33,04	76,83	80,43	18,51	-	-	67,69	-

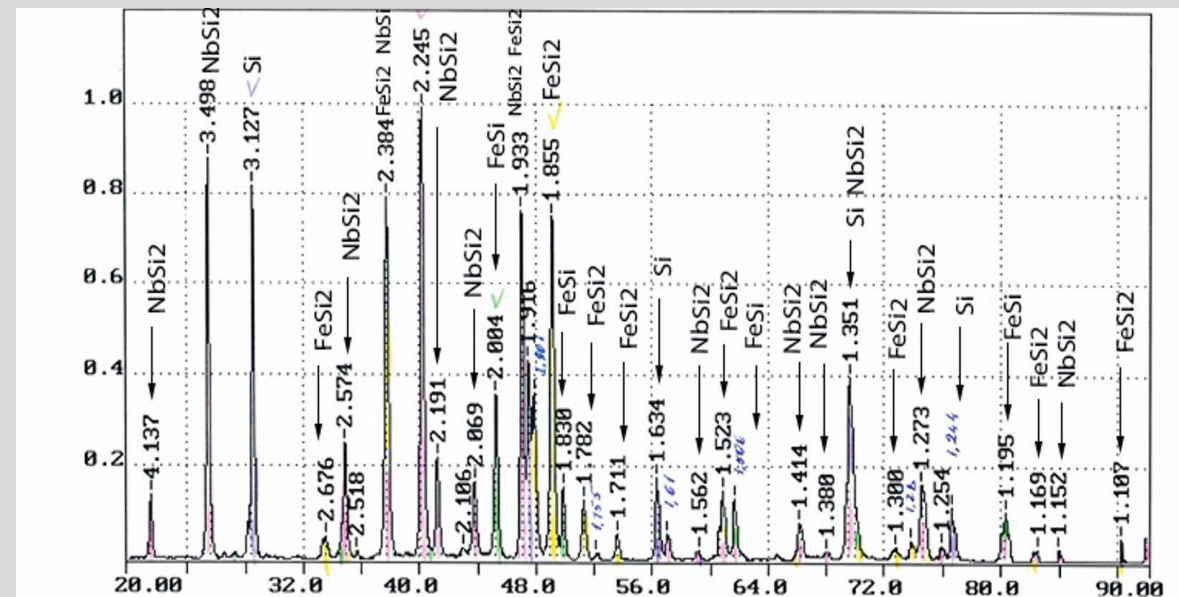


Рис.8. Дифрактограмма сплава 2 (таблица 7)

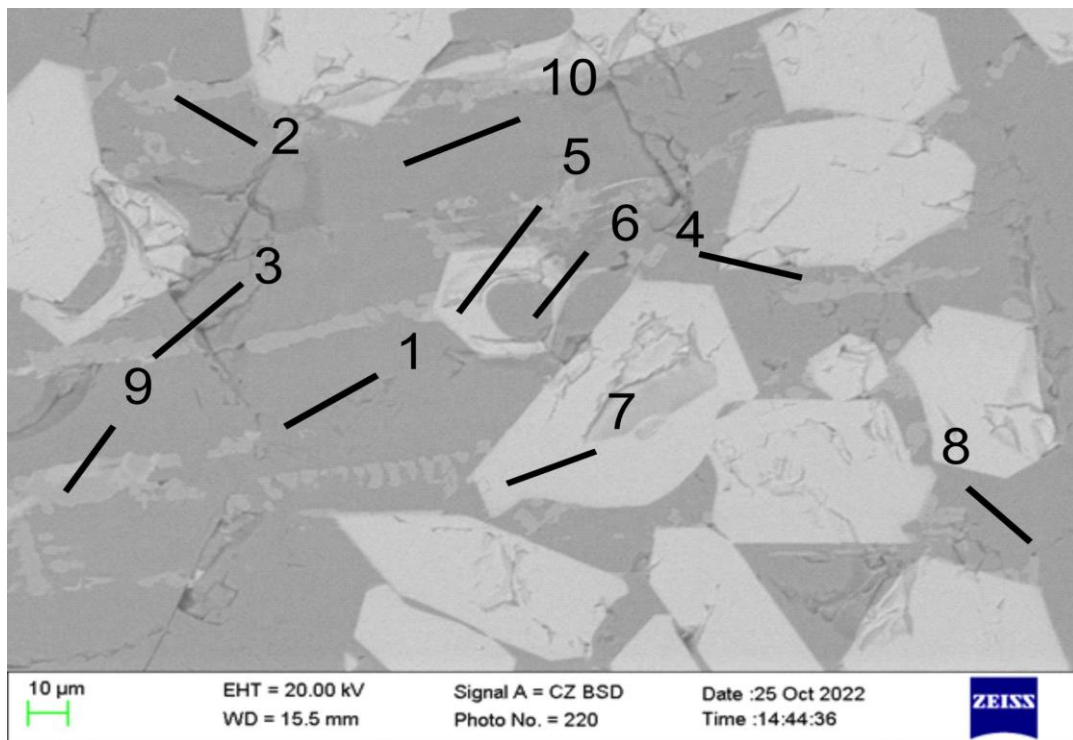


Рис.9. Микрорентгеноспектральный анализ сплава 2 (табл. 7)

Таблица 8. Химия металла в отдельных точках образца сплава №2 (таблица 7)

Элемент г, атм, %	Точка									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	-	10,73	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	69,95	45,53	58,4	59,95	64,32	63,61	65,19	62,44	59,6	69,27
P	30,05	6,84	3,02	2,38	-	4,57	-	5,73	-	-
Ti	-	4,4	2,13	1,91	1,49	2,72	1,19	4,29	1,56	-
Fe	-	32,51	36,45	34,1	6,29	27,48	-	27,54	35,57	30,73
Nb	-	-	-	1,65	27,9	1,62	33,63	-	3,27	-

➤ В четвертой серии экспериментов для образцов №2 и 3 (табл.2) в качестве восстановителя использовали ферросилиций марки ФС75 для определения влияния флюсующих добавок в виде CaO на межфазное распределение ниобия. Образец №2 характеризуется основностью 2, а № 3 - основностью 3. Температура эксперимента составляла 1600 °С, время выдержки 20 минут. Показано, что увеличение основности оксидного материала с 1,25 до 2 способствует увеличению степени извлечения ниобия в металл с 89,7 до 95 %, а дальнейшее повышение основности до 4, наоборот приводит к снижению извлечения ниобия до 92 %, что связано с образованием устойчивых соединений - ниобатов кальция.

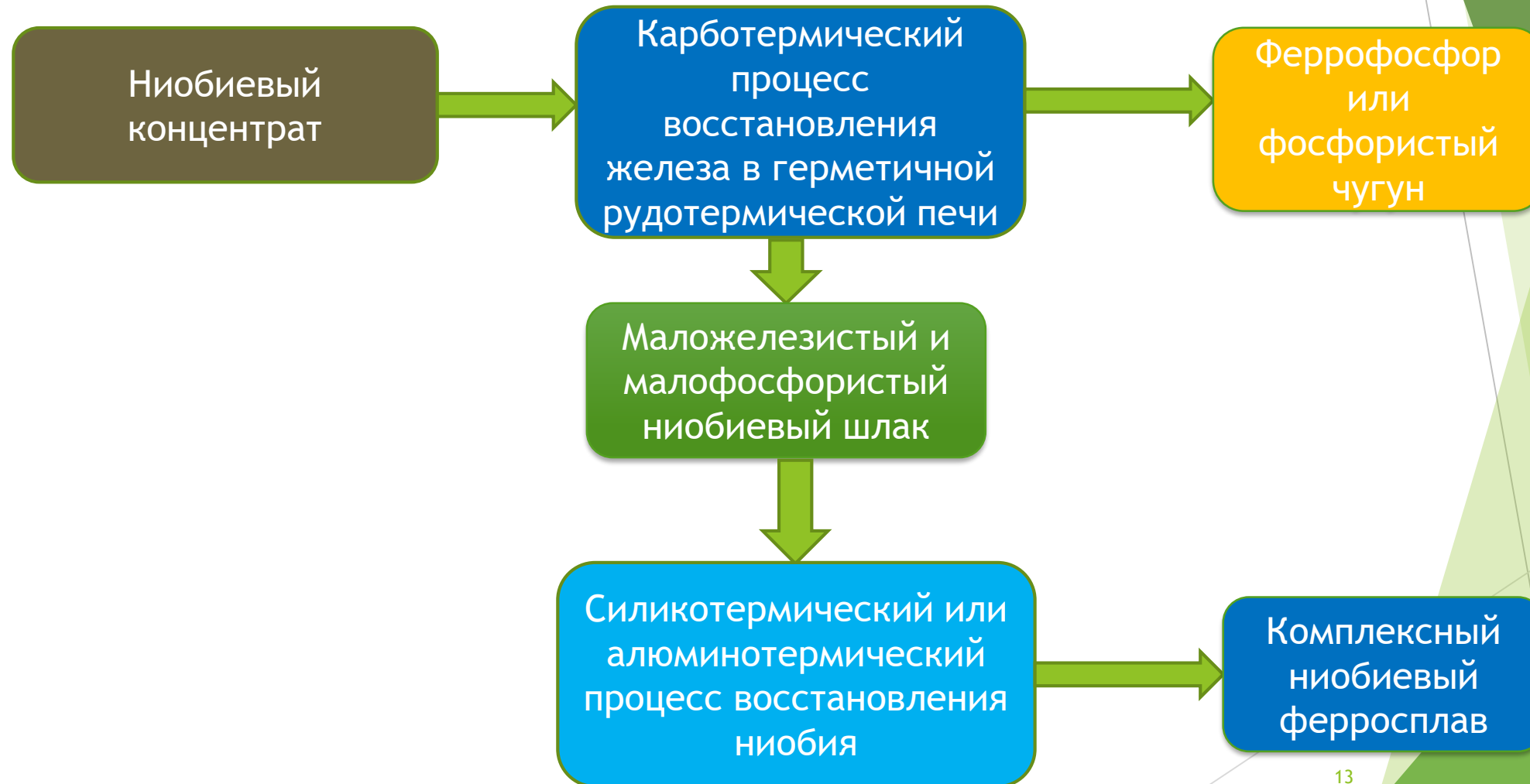
ВЫВОДЫ:

Определены оптимальные физико-химические условия для протекания металлотермических процессов восстановления ниобия с получение нового комплексного ниобиевого сплава с повышенным содержанием кремния 30-40 % с введением флюсующего материала в виде CaO для достижения основности оксидного расплава $CaO/SiO_2 \sim 2$, в качестве восстановителя предлагается использовать ферросилиций марки ФС75, процесс проводить в высокотемпературной области (~1600 °С), что обеспечивает высокую степень извлечения ниобия в металлическую фазу (до 95 %) и дополнительную дефосфорацию на 30-35 %.

На основании проведенного аналитического обзора, теоретических и экспериментальных исследований был сделан вывод о том, что для получения комплексных ниобийсодержащих сплавов с глубокой дефосфорацией можно применять: карбо-, алюмино- и силикотермию.

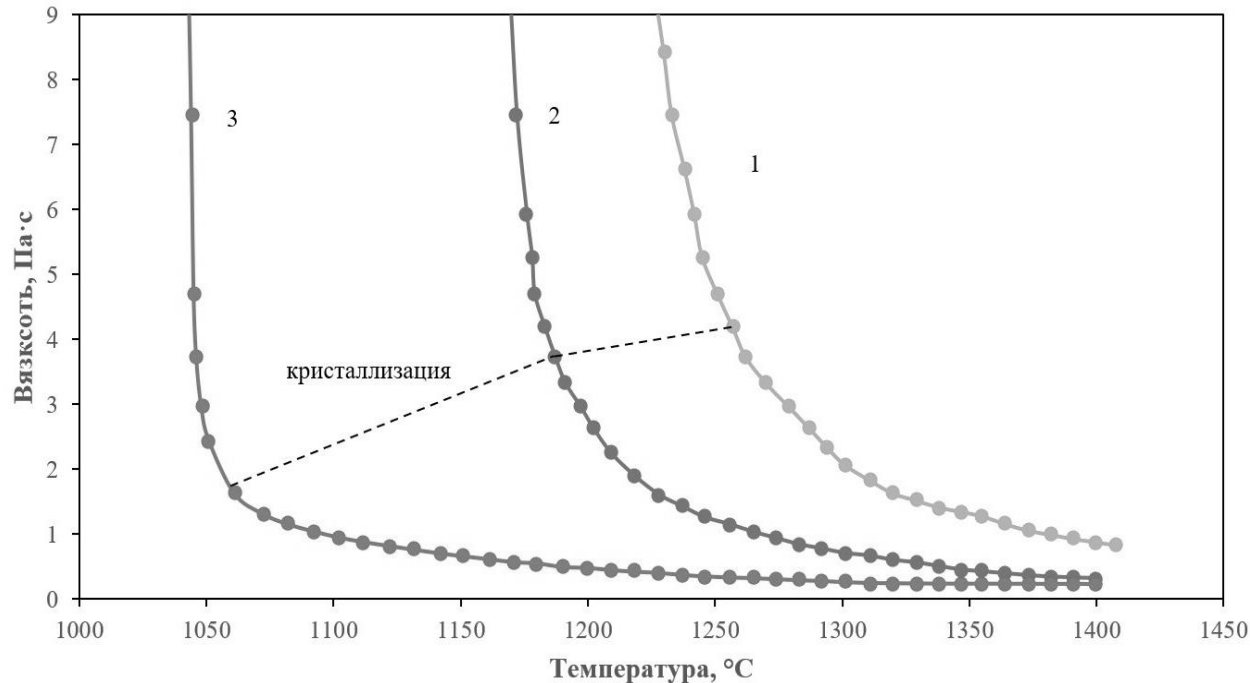
- Карботермия дает возможность вести плавки в мощных руднотермических печах; производить при получении высококремнистого сплава (до 25-35 % Si) глубокую дефосфорацию, не получая в сплаве тугоплавких карбидов ниобия; иметь достаточно высокую степень извлечения ниобия; проводить пироселекцию.
- Алюминотермия наиболее пригодна для получения сплавов со значительным содержанием алюминия, позволяя иметь высокое извлечение ниобия и самые дешевые и простые плавильные агрегаты.
- Силикотермия может применяться при получении высококремнистых сплавов периодическим процессом с наведением шлаков любого состава и основности, что позволяет проводить глубокую дефосфорацию.

Технологическая схема переработки ниобиевого концентрата



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

№ образца	Химический состав, мас. %					Основность	Температура кристаллизации, °С
	SiO ₂	CaO	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃		
1	34,33	40,72	15,39	5,24	4,32	1,19	1260
2	29,39	36,78	25,75	4,66	3,42	1,25	1190
3	23,55	29,78	40,15	3,60	2,92	1,26	1060



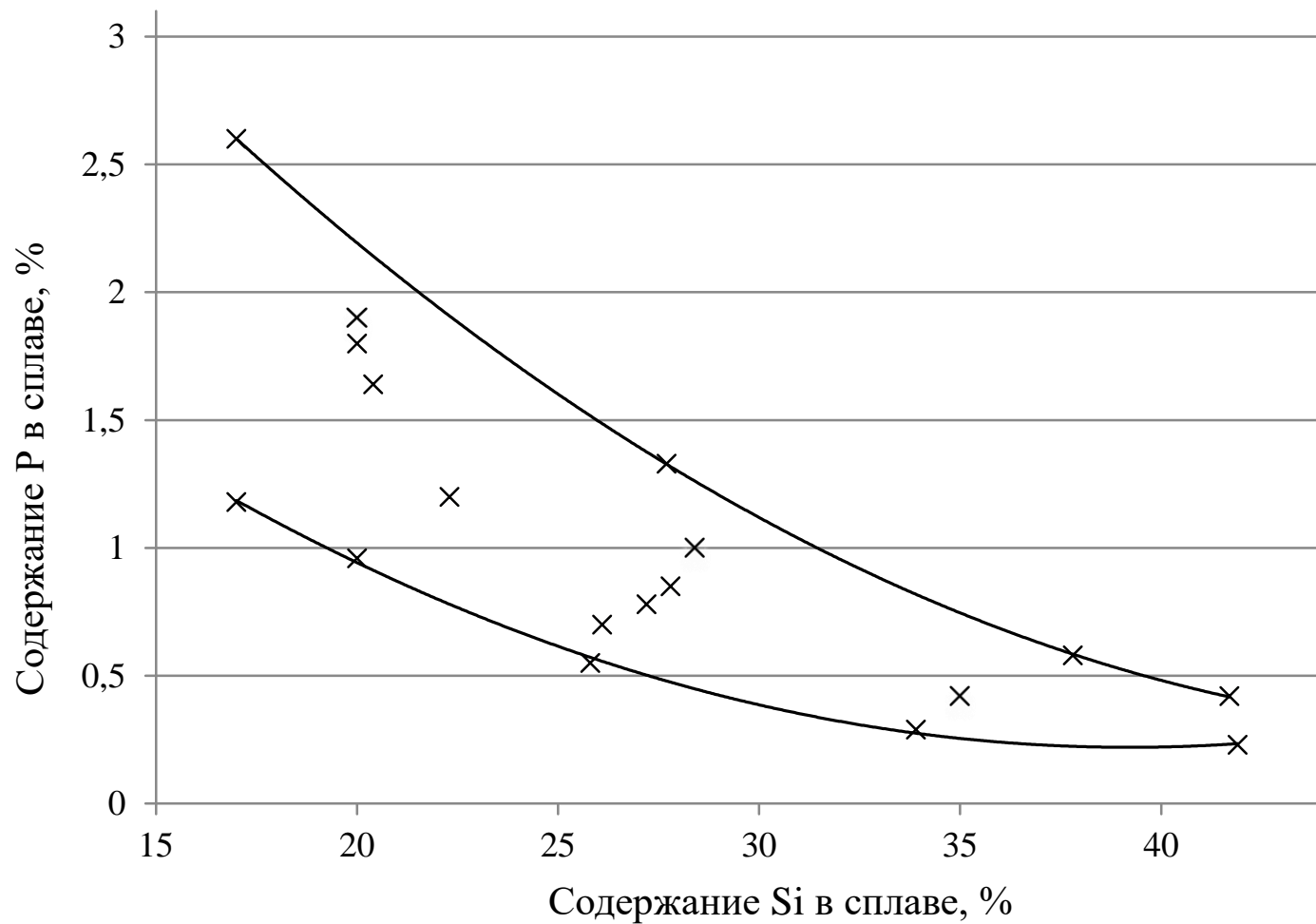
Более вязкие в жидком состоянии шлаки, не кристаллизуясь застывают в стекло (кривые 1 и 2) . Материалы с повышенным содержанием пентаоксида ниобия более подвижные, кристаллизуются хорошо. Низкая вязкость шлаков необходима для полной коагуляции металлических частиц в сплав.

Зависимость вязкости оксидных расплавов системы Nb₂O₅-SiO₂-CaO-TiO₂-Al₂O₃ от температуры и концентрации Nb₂O₅.

Изучение процесса дефосфорации ниобиевых концентратов и ферросплавов

- Дефосфорацию концентратов руд Белозиминского месторождения проводили методом ВОЗГОНКИ. Аналогичный метод применяют при карботермическом получении желтого фосфора в герметичных электропечах. Процесс состоит из высокотемпературного взаимодействия фосфорита $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, углерода и кварцита с получением паров фосфора, CO и расплава $6\text{CaO}\cdot n\text{SiO}_2$. Пары фосфора отводятся из рабочего пространства печи, конденсируются в специальной ловушке и образуют жёлтый (белый) фосфор. Восстанавливаются также находящиеся в фосфоритах железо и марганец, образуя феррофосфор.
- Для определения перспективных направлений дефосфорации ниобийсодержащих ферросплавов рассматривается возможность получения комплексных ферросплавов на основе сплавов системы Fe-Si, в связи с чем, изучено влияние кремния на степень удаления фосфора в газовую фазу из более простой металлической системы Fe-Si-P с высоким содержанием фосфора (10-12,5 %) при переменной концентрации кремния (10-40 %)

Зависимость содержания фосфора от количества кремния в сплаве



Промышленные испытания

Промышленные плавки по дефосфорации были проведены в печи с мощностью трансформатора 1200 кВА на Аксуском заводе ферросплавов.

В качестве сырья применялись ниобиевый концентрат: $\text{Nb}_2\text{O}_5=25,2\%$; $\text{P}=8,8\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=20,7\%$; $\text{CaO}=23,1\%$; $\text{SiO}_2=7,0\%$, кварцит ($97,5\% \text{SiO}_2$), кокс ($68-73\% \text{C}$).

Основные результаты

- НА ПЕРВОЙ СТАДИИ: в шлак перешло $45\% \text{P}$ и $96\% \text{Nb}$. Шлак содержал $29,6\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $5,1\% \text{P}$, металл – $1,1\% \text{Nb}$; $17,4\% \text{P}$. В результате получен частично дефосфорированный, обогащенный и окислованный шлак для дальнейшей переработки и феррофосфорниобиевый сплав, который можно использовать для легирования чугуна и стали.
- НА ВТОРОЙ СТАДИИ: извлечение ниобия в сплав составило 97% . Усредненный состав сплава – $16,5\% \text{Nb}$; $0,4\% \text{P}$; $40,6\% \text{Si}$; остальное – железо. Дефосфорация путем перевода фосфора в газовую фазу составила 90% , в сплаве отношение $\text{Nb/P} = 38$.

ВЫВОДЫ:

- ❖ Оптимальная возможность дефосфорации методом возгонки ниобиевых концентратов состоит из 2-х стадий:
 1. На первой стадии проводится селективное восстановление железа и частично фосфора;
 2. На второй – карботермический бесшлаковый процесс с возгонкой фосфора и выплавкой ферросиликониобия из полученных шлаков.
- ❖ Возможность дефосфорации методом возгонки при восстановительной карботермической плавке с получением ферросиликониобия, %: Nb = 8-16, 25-35 Si и 0,3-0,4 P.
- ❖ Переход ниобия в сплав составит ~ 94-97 %.

В качестве альтернативы принятому производству феррониобия нами предложена схема получения комплексных ниобиевых ферросплавов, позволяющая отказаться от последних переделов многостадийной схемы обогащения рудного сырья и использовать непосредственно черновые концентраты с низким содержанием ниобия и высоким - попутных элементов взамен чистовых концентратов и пентаоксида ниобия. Предлагаемый способ позволяет комплексно использовать элементы минерального сырья, сократить химический передел, исключает использование больших объемов химических реагентов, тем самым способствуя улучшению экологической обстановки.

ул. Абулкаева | 101

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!