



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

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РОССИЙСКОГО НИОБИЕВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ МАРОК ФЕРРОСПЛАВОВ

Заякин О.В., Леонтьев Л.И., Жучков В.И., Михайлова Л.Ю., Сычев А.В.

07- 08 декабря 2021 г., Москва

Nb ниобий

Долгое время тантал и ниобий считались одним и тем же элементом. Лишь в 1844 году немецкий химик Генрих Розе установил, что это отличный от тантала элемент и переименовал его в «ниобий» в честь дочери Тантала Ниобы, чем подчеркнул сходство между элементами



Ниобий



Оксид ниобия
 Nb_2O_5



Феррониобий - ферросплав, содержащий около 60-70 % ниобия (или ниобия и тантала)



Колумбит $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$

Состояние вопроса:

Среди главных проблем ферросплавного производства России все большее значение приобретает обеспеченность рудным сырьем. Одним из наиболее стратегически важных элементов металлургического производства является ниобий.

Потребление феррониобия российскими сталеплавильщиками увеличилось до 4-6,5 тыс. т /год.

Однако его собственное производство в РФ составляет всего ~ 500 т/год из-за отсутствия современных, экономически выгодных, технологических решений по переработке сырья из имеющихся в наличии отечественных ниобиевых месторождений.

Объекты добычи:

Основными мировыми производителями ниобия являются: Бразилия и Канада.

Россия по величине запасов ниобия занимает 2-е место в мире после Бразилии. Разведаны крупные районы месторождений ниобия в Иркутской (Белозиминское, Большетагнинское, Среднезиминское, Зашихинское) и Читинской областях - Катугинское, в Красноярском крае (Татарское, Чуктуконское) и Дальневосточном ФО (Томторское) и др. 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)

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:

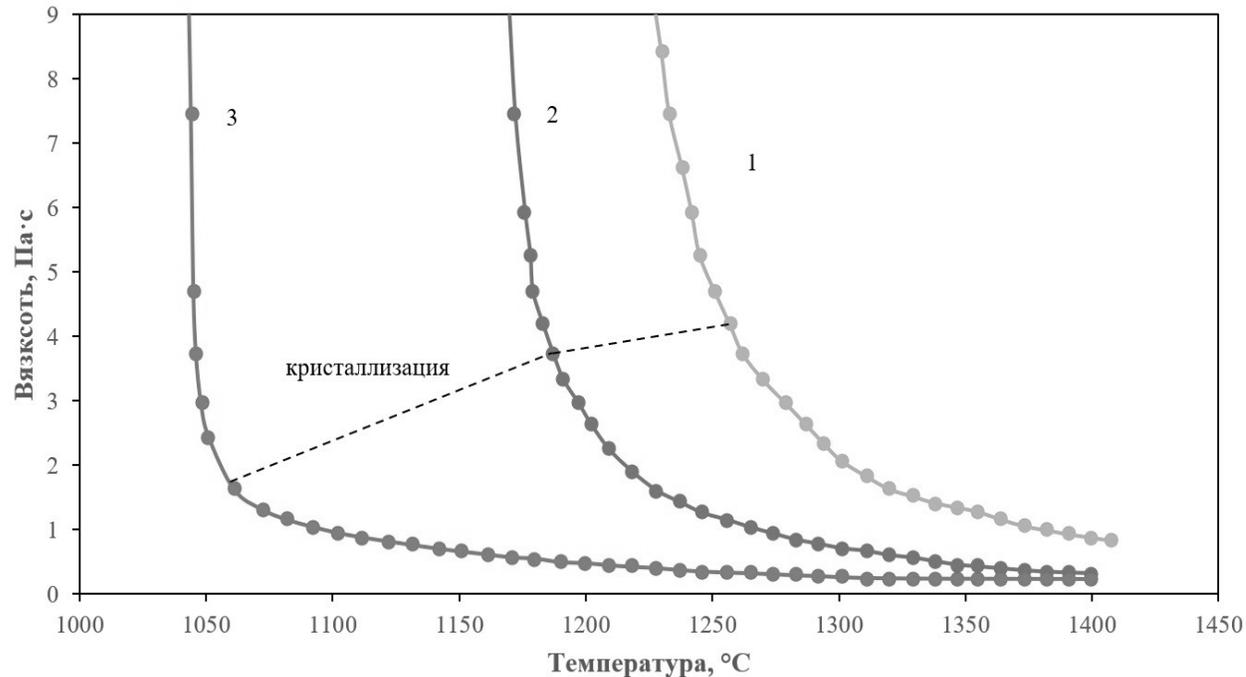
- **пентаоксиды (Nb_2O_5).**
- **пентахлориды (NbCl_5).**
- **комплексные фториды (K_2NbF_7);**
- **феррониобий.**

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.

- 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.

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



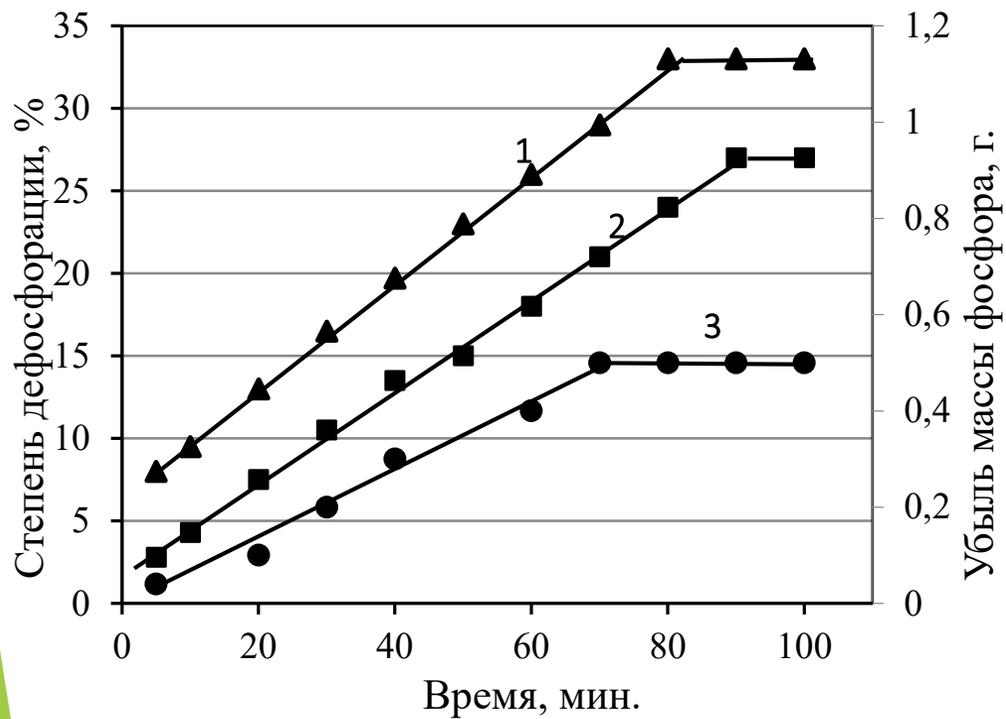
Более вязкие в жидком состоянии шлаки, не кристаллизуясь застывают в стекло (кривые 1 и 2). Материалы с повышенным содержанием пентаоксида ниобия более подвижные, кристаллизуются хорошо. Низкая вязкость шлаков необходима для полной коагуляции металлических частиц в сплав.

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

- 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 %)
- 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.

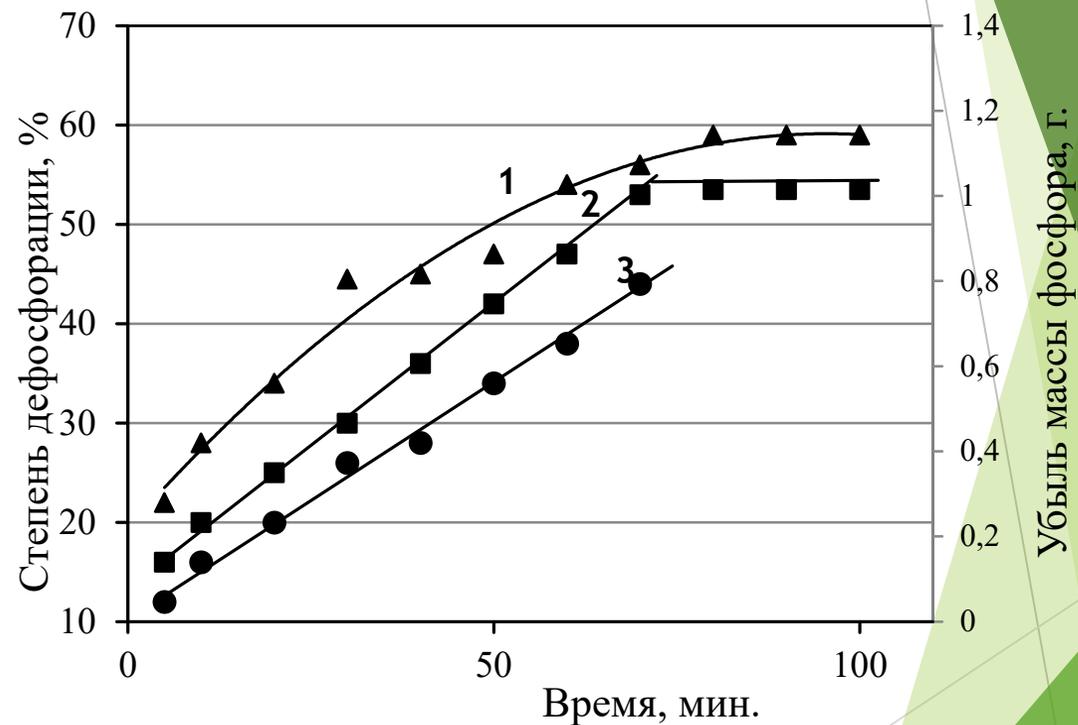
Кинетика испарения фосфора из сплава с 10 % Si
 ($\Delta[P]$ - убыль массы фосфора):

1 – температура 1600 °C; 2 – 1500 °C; 3 – 1400 °C

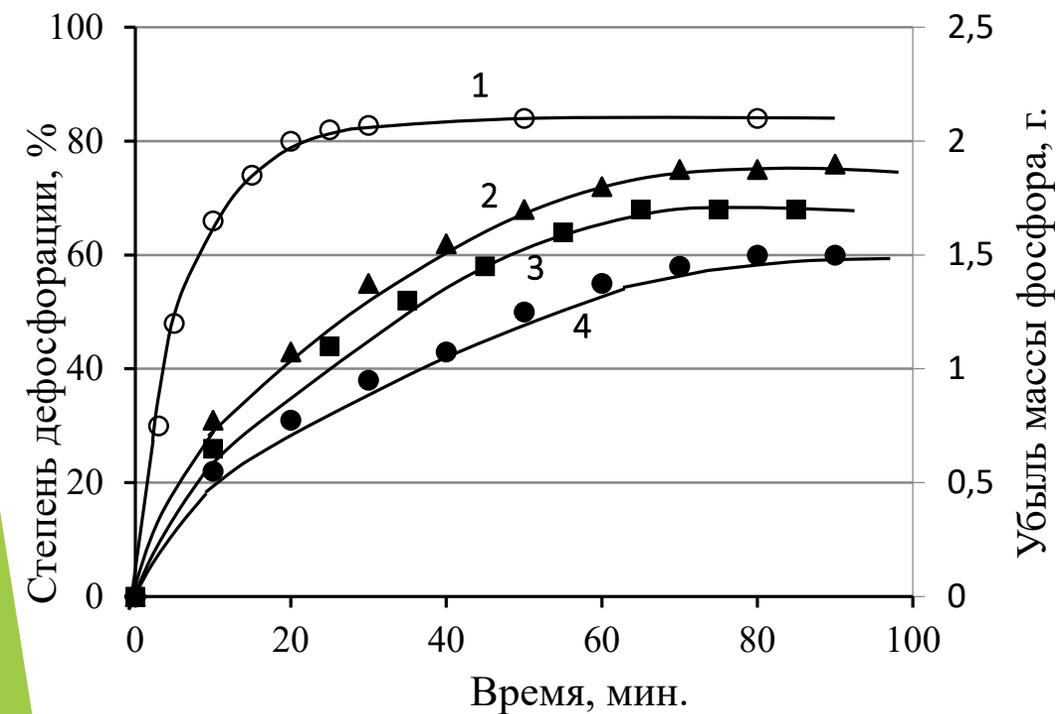


Кинетика испарения фосфора из сплава с 20 % Si
 (ΔP – убыль массы фосфора):

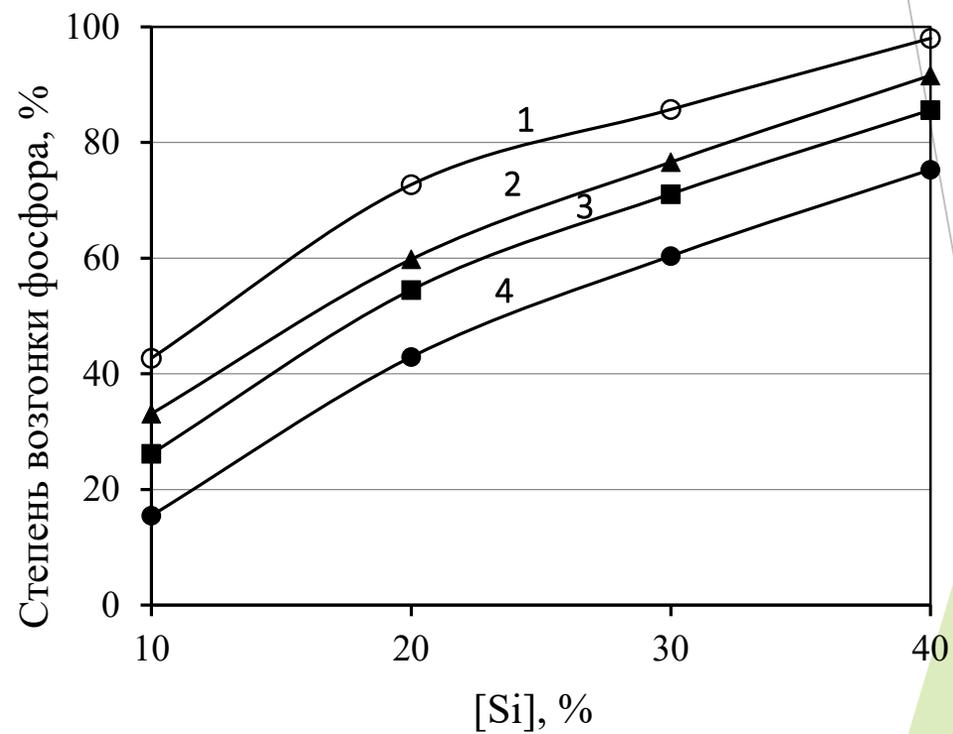
1 – температура 1600 °C; 2 – 1500 °C; 3 – 1400 °C



Кинетика испарения фосфора из сплава с 30 % Si ($\Delta[P]$ -
убыль массы фосфора):
1 – температура 1600 °С; 2 – 1500 °С; 3 – 1400 °С



Кинетика испарения фосфора из сплава с 20 % Si
(ΔP – убыль массы фосфора):
1 – температура 1600 °С; 2 – 1500 °С; 3 – 1400 °С



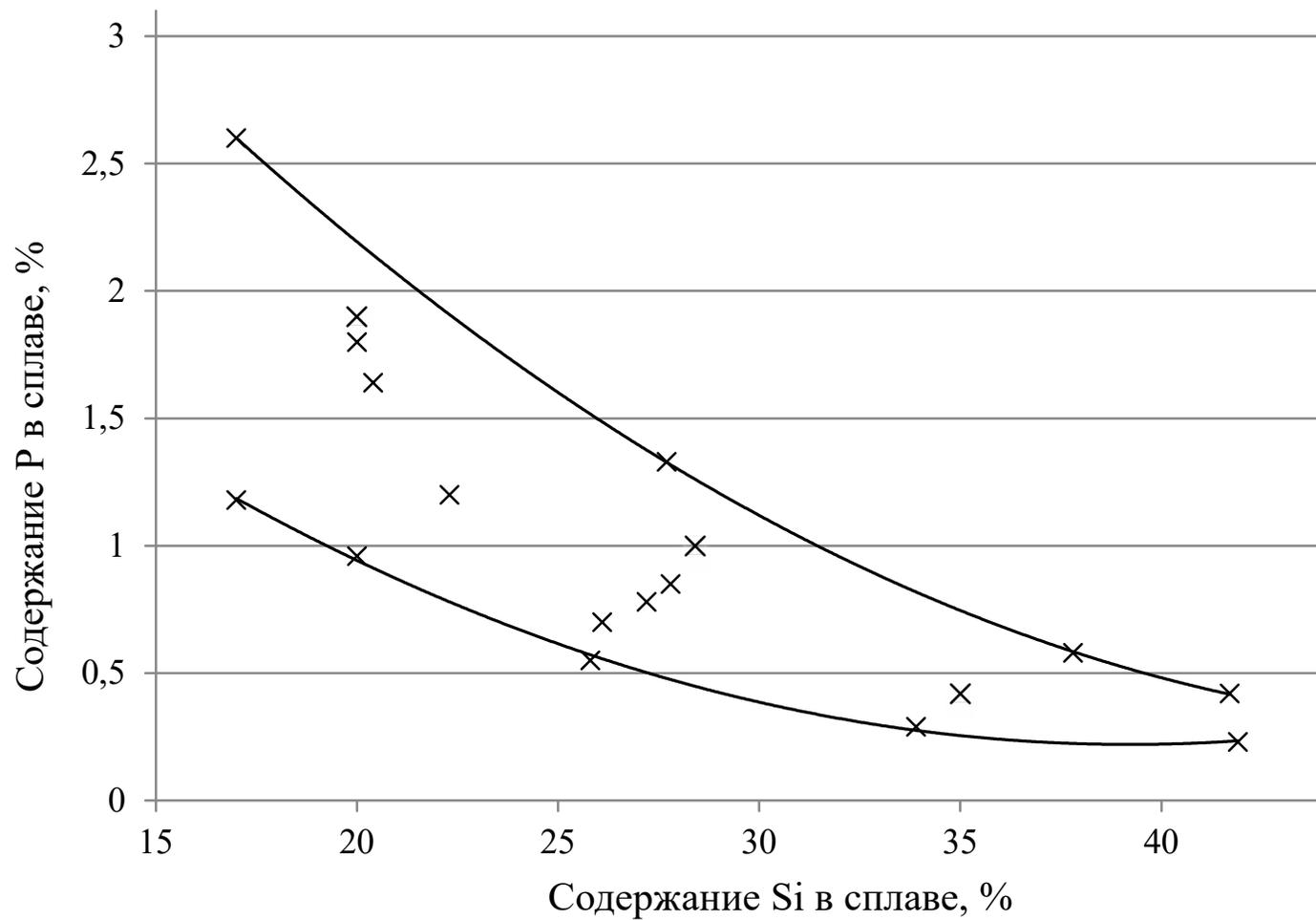
- ❑ В современных условиях отечественная ниобиевая продукция (в виде пентаоксида ниобия) производится только ОАО «Соликамский магниевый завод» из лопаритовых концентратов ООО «Ловозерского ГОКа» (теперь АО «Севредмет», Мурманская обл.). Запасы ниобия в этом месторождении составляют 0,6 млн т Nb_2O_5 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**
- Современное состояние производителей ниобиевой продукции**

Производители	Производство	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

- ❑ Изучали влияние технологических параметров плавки на возгонку фосфора и восстановление ниобия
- ❑ Эксперименты проводили на одноэлектродной электропечи с проводящей подиной мощностью 55-80 кВА.
- ❑ Шихта состояла из кварцита (97,5 % SiO_2), полукокса (53,0 % C; 27,0 % Ac ; 7,0 % Vr ; 8,6 % W^a) и ниобиевого концентрата (12,9 % Nb_2O_5 ; 7,7 % P; 26,2 % Fe_2O_3 ; 26,4 % CaO; 9,0 % SiO_2)

- ✓ В первой серии плавок:
 - Получаемый металл содержал 42-43 % Si, < 0,5 % P, до 8 % Nb, извлечение в сплав ниобия составляло 50 %, фосфора 3,3 %, отношение $\text{Nb/P} > 20$.
 - Применение мелкого (до 3 мм) концентрата приводило к понижению газопроницаемости шихты, потерям мелких фракций концентрата, снижающим извлечение ниобия.
- ✓ Во второй серии плавок:
 - Применяли частично дефосфорированный ниобиевый шлак (8,1 % Nb_2O_5 ; 0,8 % P; 42,4 % SiO_2).
 - Извлечение ниобия увеличилось до 70 %, содержание в сплаве фосфора снизилось до $\leq 0,2$ %, а отношение Nb/P составило $26 \div 36$.

Зависимость содержания фосфора от количества кремния в сплаве



Технологическая схема переработки ниобиевых концентратов с дефосфорацией методом возгонки состояла из 2-х стадий:

- На первой стадии проводилось селективное восстановление железа и частично фосфора;
- На второй – карботермический бесшлаковый процесс с возгонкой фосфора и выплавкой ферросиликониобия из полученных шлаков

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 %.

Таким образом, предлагается усовершенствованная схема получения ниобийсодержащих ферросплавов, заключающаяся в применении для плавки полупродукта ниобиевого концентрата, содержащего пониженную концентрацию оксидов ниобия и повышенную фосфора, и позволяющая проводить процесс выплавки с дефосфорацией и получением комплексного ферросплава с пониженным количеством ниобия, повышенным кремния (алюминия), который может более эффективно использоваться для микролегирования стали ниобием.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!