



**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)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

### **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
<b>Российские месторождения</b>				
<b>Ловозерское</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,2-0,4; Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,018-0,027; TR <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,9-1,4.	Ti, Sr, Th	Лопаритовый	Химический редкоземельно-тантал-ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационно-гидрометаллургический)
<b>Белозиминское</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,4-1,0; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 10-16	TR, Ta, Fe	Апатит-пирохлор-колумбитовый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный)
<b>Томторское</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 4-8; TR <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 6-12; Y <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,5-0,65;	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Монацит-Sr-Ba-, Pb-пирохлоровый	Химико-металлургический редкоземельно-ниобиевый (сортировочный, флотационно-гидрометаллургический)
<b>Чуктуконское</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1,0-3,0	TR, Ta, P, Fe	Sr-, Ba-пирохлоровый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный)
<b>Татарское</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,4-0,8	P, Fe, вермикулит	Пирохлоровый, колумбит-пирохлоровый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный, гидрометаллургический)
<b>Большетагнинское</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,3-1,2	P, микроклин	Пирохлоровый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный, гидрометаллургический)
<b>Катугинское</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,2-0,4; Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,012-0,025; ZrO <sub>5</sub> = 1,5-1,6; TR <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 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)
<b>Зарубежные месторождения</b>				
<b>Араша (Бразилия)</b>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 1,0-3,0	TR, Ta, P, Fe	Sr-, Ba-пирохлоровый	Металлургический ниобиевый (сортировочный, гравитационно-флотационный)

## **ОСНОВНЫМИ МИНЕРАЛАМИ НИОБИЯ ЯВЛЯЮТСЯ:**

- **Пирохлор** (40–80 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ );
- **Колумбит** (50–78 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ),
- **Лопарит** (6–8 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

**Кроме этого, ниобий извлекается из шлаков переработки оловянных концентратов.**

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

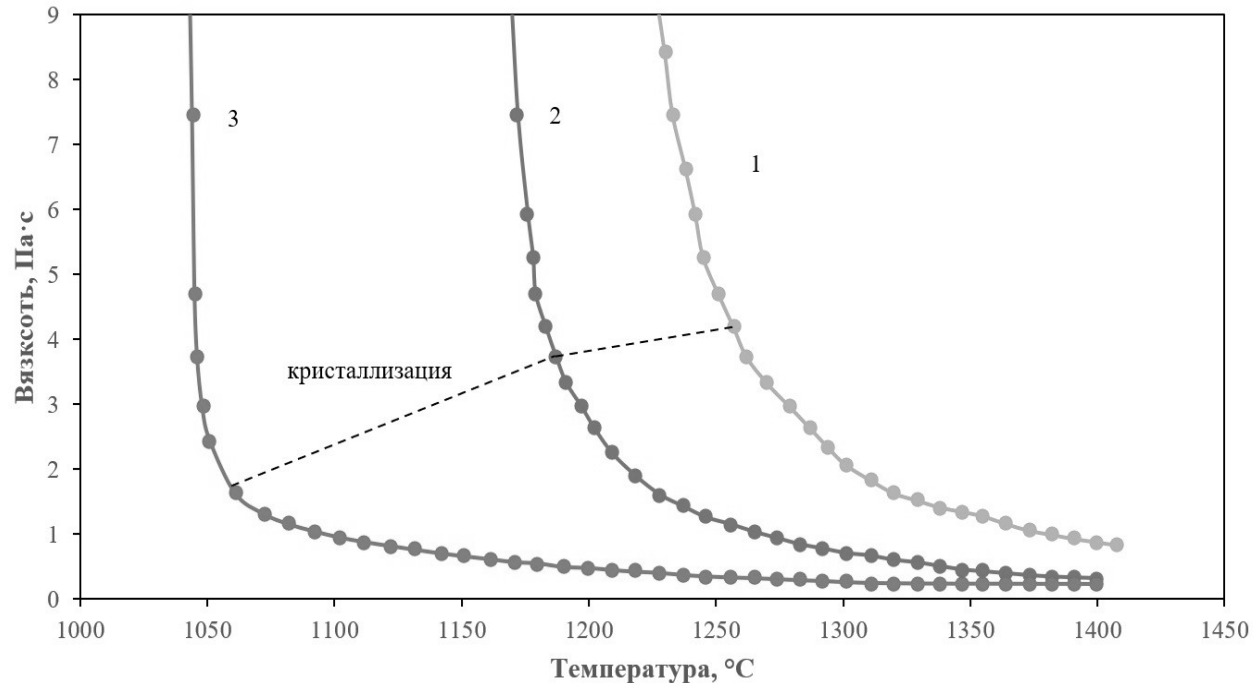
- **пентаоксиды ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).**
- **пентахлориды ( $\text{NbCl}_5$ ).**
- **комплексные фториды ( $\text{K}_2\text{NbF}_7$ );**
- **феррониобий.**

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 <sub>2</sub>	CaO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	34,33	40,72	<b>15,39</b>	5,24	4,32	1,19	1260
2	29,39	36,78	<b>25,75</b>	4,66	3,42	1,25	1190
3	23,55	29,78	<b>40,15</b>	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.

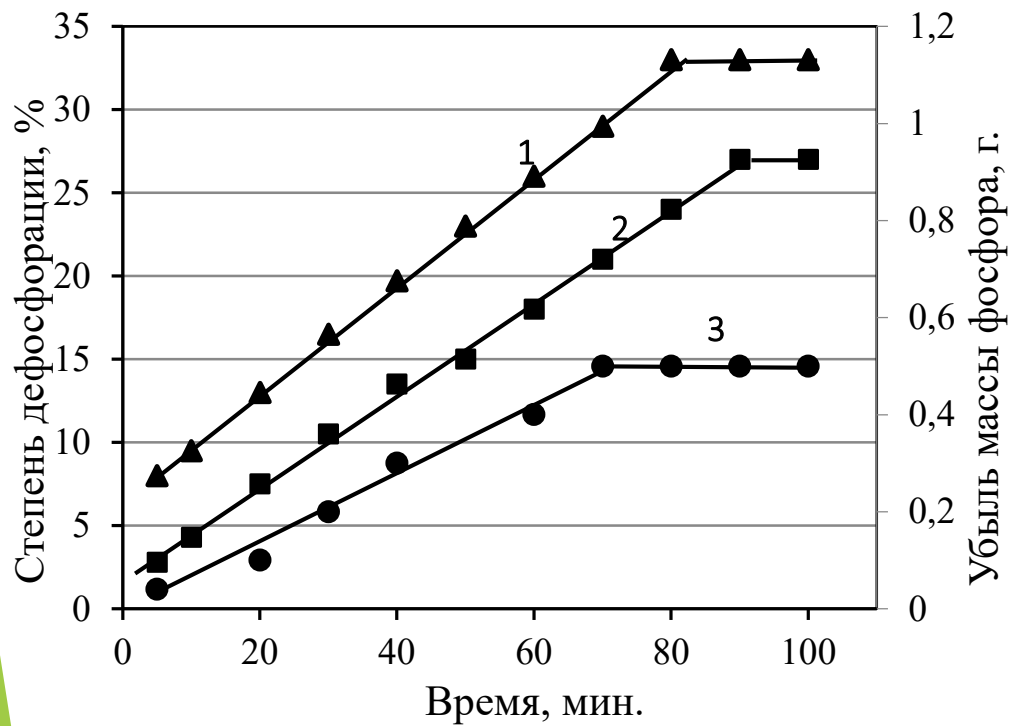
Зависимость вязкости оксидных расплавов системы Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры и концентрации Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- 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.



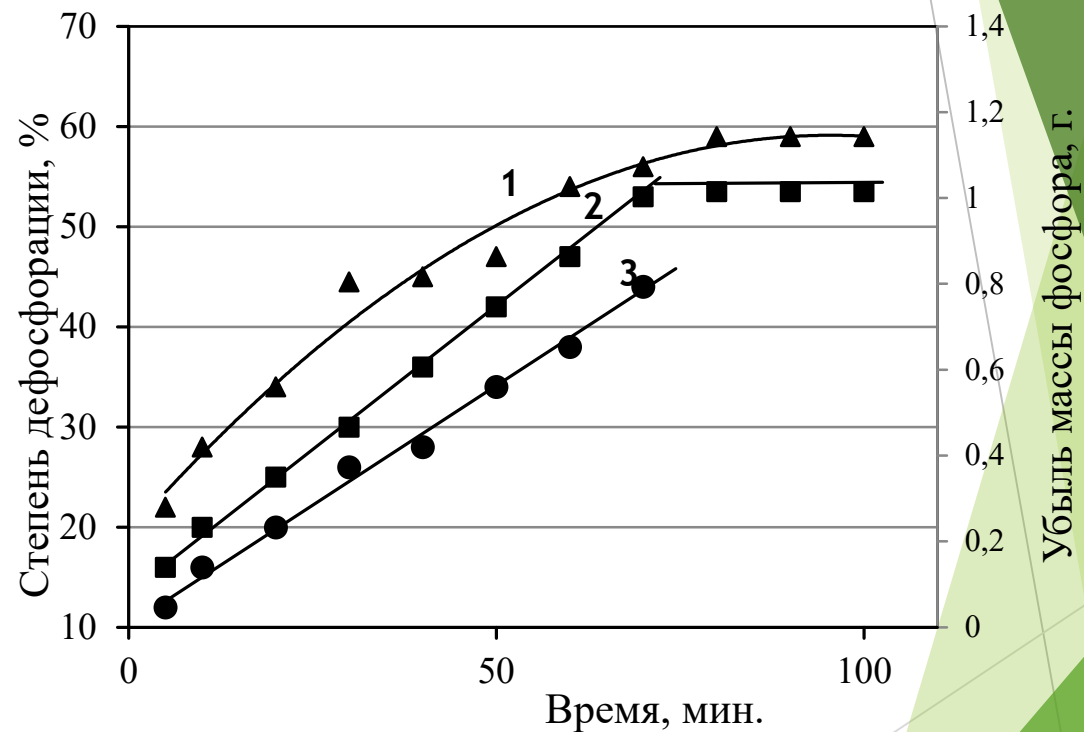
Кинетика испарения фосфора из сплава с 10 % Si  
 ( $\Delta[P]$ - убыль массы фосфора):

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

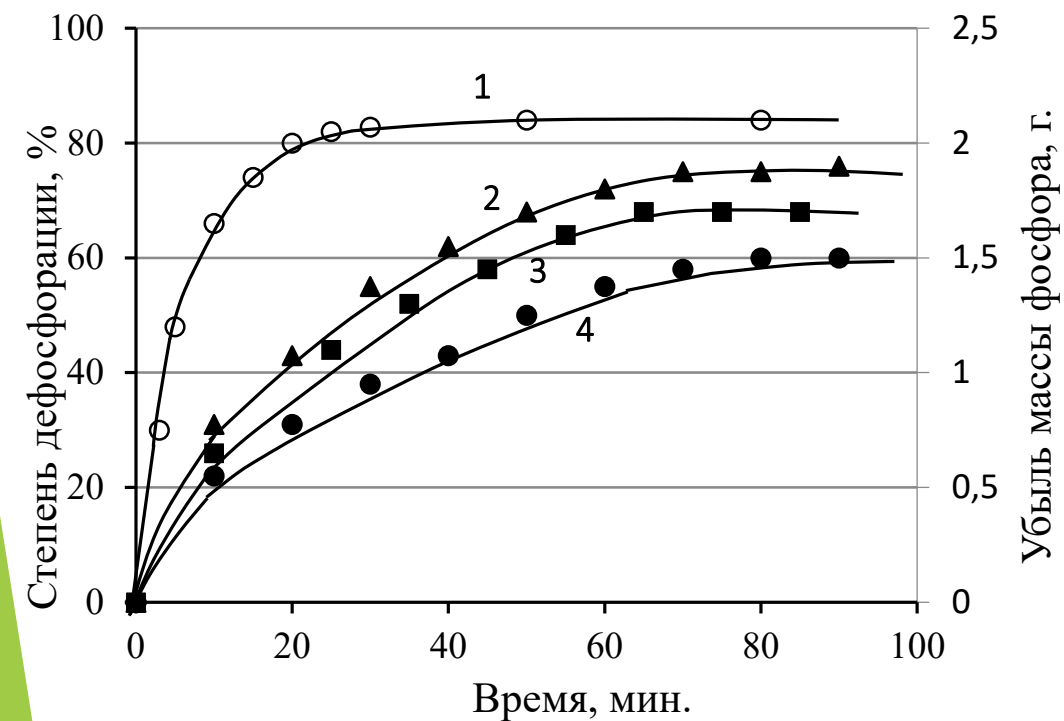


Кинетика испарения фосфора из сплава с 20 % Si  
 ( $\Delta P$  – убыль массы фосфора):

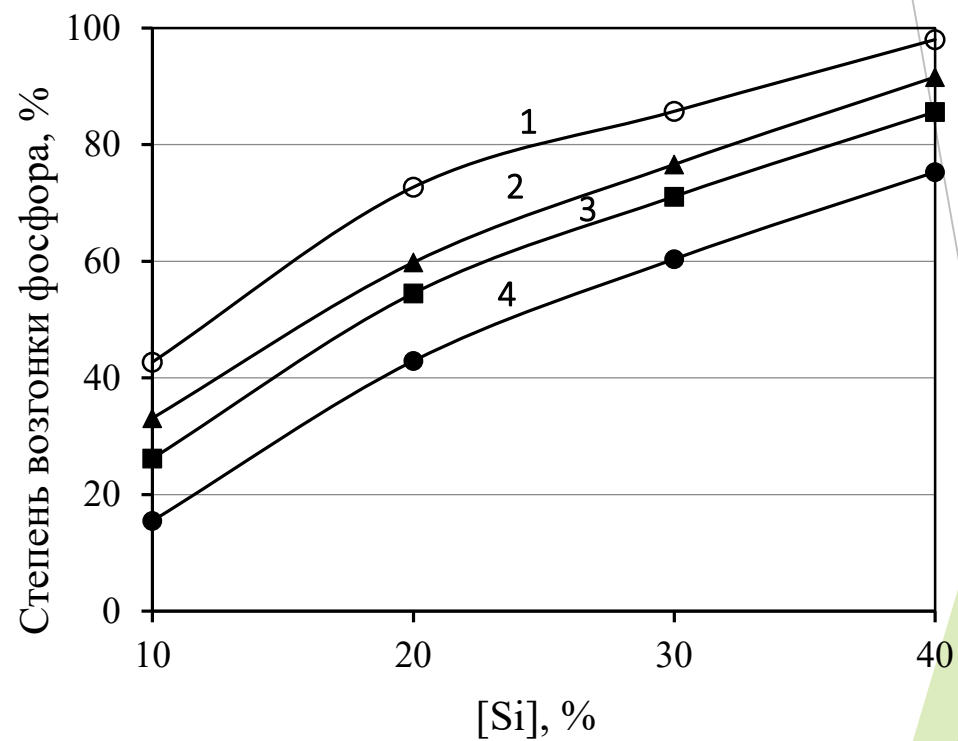
1 – температура 1600 °C; 2 – 1500 °C; 3 – 1400 °C



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  
( $\Delta P$  – убыль массы фосфора):  
1 – температура 1600 °С; 2 – 1500 °С; 3 – 1400 °С



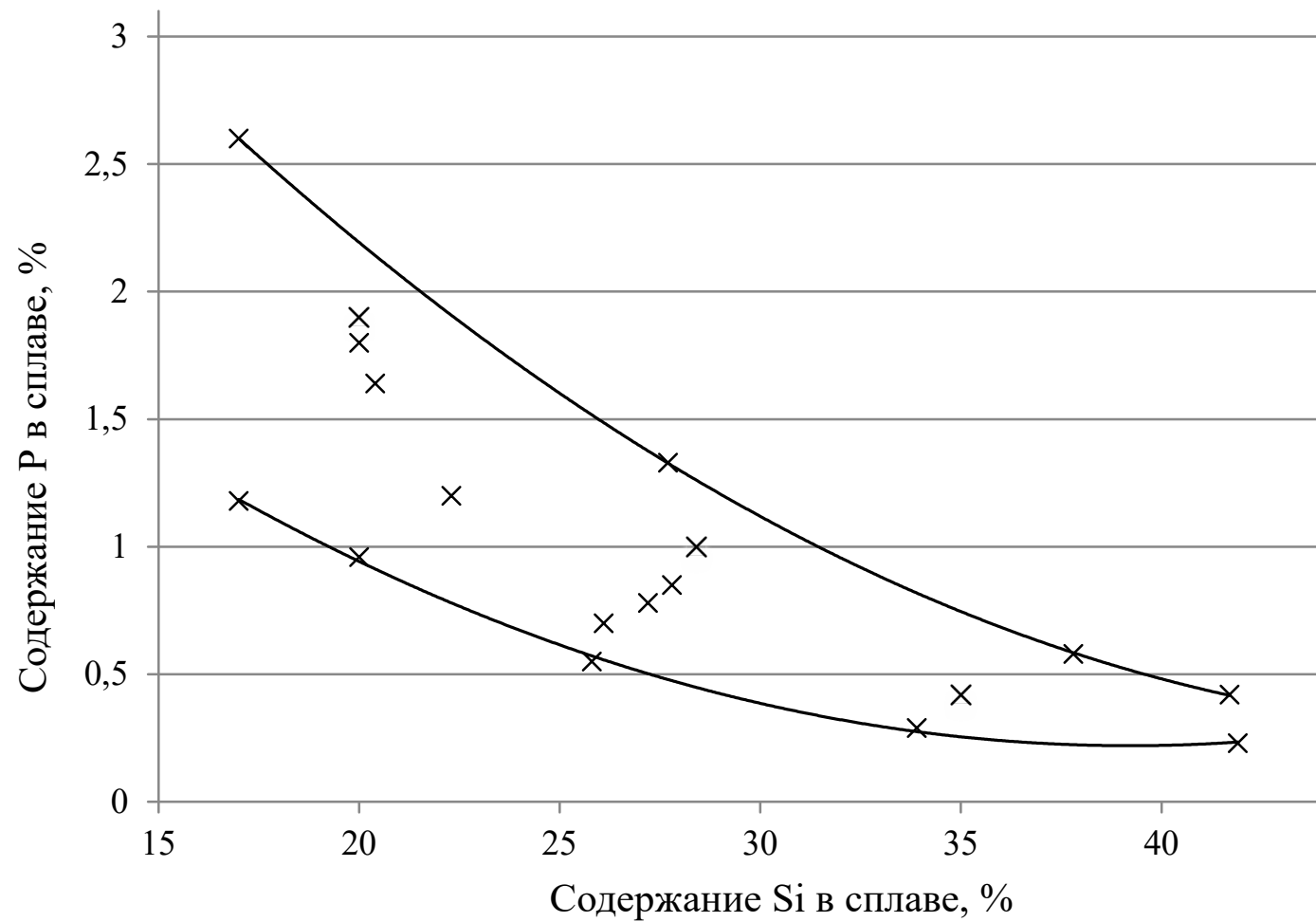
- ❑ В современных условиях отечественная ниобиевая продукция (в виде пентаоксида ниобия) производится только ОАО «Соликамский магниевый завод» из лопаритовых концентратов ООО «Ловозерского ГОКа» (теперь АО «Севредмет», Мурманская обл.). Запасы ниобия в этом месторождении составляют 0,6 млн т  $Nb_2O_5$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

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

- ❑ 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 %  $\text{SiO}_2$ ), полукокса (53,0 % C; 27,0 %  $\text{Ac}$ ; 7,0 %  $\text{Vr}$ ; 8,6 %  $\text{W}^a$ ) и ниобиевого концентрата (12,9 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 7,7 % P; 26,2 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 26,4 % CaO; 9,0 %  $\text{SiO}_2$ )

- ✓ 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 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 0,8 % P; 42,4 %  $\text{SiO}_2$ ).
  - Извлечение ниобия увеличилось до 70 %, содержание в сплаве фосфора снизилось до  $\leq 0,2$  %, а отношение  $\text{Nb/P}$  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!**