

我国铌矿资源概况及选矿技术进展

尹兆波, 高利坤, 饶兵

昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD955 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)01-0115-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.01.013

摘要 我国铌矿资源储量丰富, 但矿石品位低, 且共伴生有多种有价金属, 可供经济开采的铌矿资源稀缺, 对外依存度超过 90%。分析了全球铌资源概况及供需关系, 简要阐述了铌的性质、用途、分布特征以及矿床类型, 归纳总结了重选工艺、磁选工艺、浮选工艺、焙烧—浸出工艺以及联合工艺等铌矿选矿工艺研究进展, 并对其进行了对比分析。最后, 展望了选铌工艺的研究方向, 并提出了保障我国铌资源稳定供应的对策。

关键词 铌; 重选; 浮选; 工艺

铌(Nb)是一种银白色稀有金属, 具有化学稳定性高、抗酸碱性强、延展性及热电传导性良好等特性^[1-4]。近一个世纪以来, 铌作为重要的合金元素一直被广泛应用于钢铁工业。添加适量的铌元素到钢材中可以显著增强其强度, 优化力学性能并提高抗腐蚀能力^[5]。铌在高温环境下的电子发射特性表现出色, 热中子捕获的截面积较小, 因此, 它是一种理想的建设原子能反应堆的材料。铌的超导特性也十分优秀, 医疗设备行业已经大量地运用铌钛和铌锡合金^[6]。铌是现代尖端电子设备、钢铁军工、航天工业、医疗设备制造以及核能等领域不可或缺的关键金属原材料^[6-11]。尤其是在高强度低合金钢(HSLA)制造中, 铌的应用占据了总产量的约 90%^[12]。由于其优异的特性及不可替代, 被视为至关重要的战略金属资源^[13]。

随着社会经济持续发展, 我国对铌资源的需求量不断增加, 由于铌的自给能力不足, 不得不从海外购买大量的铌矿资源。我国铌矿对外依存度高达 99%, 超过 80% 的铌矿来自巴西, 铌矿的供应链高度依赖海上运输, 安全风险极大。为了提高我国的矿产资源保障能力, 分析全球铌资源概况及供需关系, 并研究选铌工艺发展方向具有重要意义。

1 铌矿床及主要矿物

铌原生矿床在世界上天然分布数量稀少, 地壳中的平均丰度为 20 mg/kg^[14]。铌的主要资源与不同等级

的岩浆岩矿床有关, 如碱性至过碱性花岗岩、伟晶岩、正长岩和风化壳型碳酸岩, 形成时期可追溯至太古代和元古代^[15]。铌矿床的岩石类型可分为三种: 碳酸岩和相关岩石(烧绿石, 富含 Nb), 碱性至过碱性花岗岩和正长岩(富含 Ta、Nb 和稀土元素), 以及锂、铯和钽(LCT)家族的花岗岩和伟晶岩^[16]。在自然界中, 含铌矿物通过风化和沉积过程而富集形成, 含铌矿物与其相关的岩石矿床紧密联系。硅酸盐类矿物十分稀少, 大多数为氧化型矿物^[15]。烧绿石和铌铁矿被广泛认为是铌的主要来源, 世界上大多数已确定的含铌矿物都以烧绿石的形式存在于碳酸岩(含有超过 50% 体积碳酸盐矿物的火成岩)矿床中^[17]。

铌和钽是一组地球化学元素对, 它们在某些含稀有元素的矿石中, 如铀、钍、稀土、钽、钨以及常见的元素锡、钙、铁、锰的晶体特征非常接近, 这就导致了它们之间的类质同象现象, 从而形成了超过 130 种不同的铌矿物。在铌铁矿 [(Fe, Mn)Nb₂O₆]、钽铁矿 [(Fe, Mn)Ta₂O₆] 及其中间体铁锰铌铁矿/钽铁矿的矿物结构中, 其化学组成因铌、钽、锰及铁的替代和共存而发生变化^[18]。铌钽矿物的种类繁多, 除铌—钽铁矿系列矿物外, 还有一系列其他重要的含铌—钽氧化物的副矿物, 如烧绿石、重钽铁矿、细晶石及锡钽锰矿等, 这些矿物赋存于钠长石带和细晶岩—伟晶岩—云英岩中, 沉积在富含锡石的伟晶岩体和石英脉的变质沉积

收稿日期: 2023-10-18

作者简介: 尹兆波(1998—), 男, 山西太原人, 在读硕士研究生, 研究方向为资源综合利用, E-mail: 2934737162@qq.com。

通信作者: 高利坤(1973—), 男, 云南曲靖人, 博士, 教授, 主要从事选矿工艺及理论、资源综合利用、矿物材料等方向研究, E-mail: 20030032@kust.edu.cn。

岩中^[19]。除此之外,在一些特殊类型的岩石中铌铁金红石、褐钇铌矿、铈铌钙钛矿等也比较常见^[20],表 1 为常见主要铌矿物。由于铌矿的种类众多且矿物组成复杂,在工业生产中进行分离和提纯是一个难题,

这也使得许多矿物的利用价值受到了限制。烧绿石、铌铁矿、易解石、铌铁金红石、褐钇铌矿及黑稀金矿等含铌矿物具有工业利用价值,铌和钽铌矿物群是唯一有可能用于开发提取铌金属的矿物群^[21]。

表 1 常见主要铌矿物

Table 1 Main mineral of common niobium ores

矿物名称	化学式	Nb ₂ O ₅ 含量/%	成因产状
铌铁矿	(Fe,Mn)(Nb,Ta) ₂ O ₆	78.72	组成花岗伟晶岩的一种副矿物,碳酸岩中很少见,砂矿中的一种碎屑矿物
钽铁矿	(Fe,Mn)(Nb,Ta) ₂ O ₆	2~40	花岗伟晶岩形成初期的成分,一种附属矿物
烧绿石	(Na,Ca) ₂ Nb ₂ O ₆ (O,OH,F)	75.12	产于基性岩、伟晶岩或碳酸岩中
易解石	(Ce,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	23.8~32.5	主要产于碱性岩及与碱性岩有关的矿床中
重钽铁矿	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	1.33	产于花岗伟晶岩中的罕见钽矿物
钽锰矿	(Ta,Nb,Sn,Mn,Fe) ₄ O ₈	8.30	花岗伟晶岩的主要组分,也发现于冲击矿床碎屑中
锡锰钽矿	(Ta,Nb,Sn,Mn,Fe) ₂ O ₂	8.37	只发现于花岗伟晶岩中,矿物形成条件狭窄
褐钇铌矿	Y(Nb,Ta)O ₄	33.64~47	产于花岗岩、花岗伟晶岩中
铈铌钙钛矿	(Ce,La,Na,Ca,Sr)(Ti,Nb)O ₃	16.15	产于碱性岩及伟晶岩中
钠铌矿	NaNbO ₃	81.09	产于碱性岩与碳酸岩的接触带
黑稀金矿	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ti,Ta) ₂ O ₆	47.43	产于花岗伟晶岩中
铌铁金红石	Fe _x (Nb,Ta) _{2-x} 4Ti _{1-x} O ₂	27.9	常产于花岗伟晶岩、正长伟晶岩和碳酸岩中

数据来源:英国地质调查局(BGS),2011。

铌的赋存状态因铌矿床种类不同而存在差异:在花岗(伟晶)岩铌钽矿床中,铌以铌钽铁矿、铌钽锰矿、褐钇铌矿、黑稀金矿及铌铁金红石等独立矿物形式赋存,以类质同象的形式赋存于锡石等其他矿物中;在与碱性碳酸岩有关的铌矿中,铌以独立矿物形式存在于易解石、铈铌钙钛矿、钠铌矿和铌铁金红石等矿物中,也以类质同象和(微)细粒包裹体形式存在于其他铁矿物和硅酸盐矿物中;在风化壳型铌矿中,以超微细颗粒形式赋存于烧绿石中及其他泥质成分中^[22]。

2 国内外铌矿资源概况

2.1 全球铌矿资源

截至 2022 年底,全世界铌储量(以金属计算)超过 1 700 万 t^[23],其中巴西储量 1 600 万 t,加拿大储量 160 万 t;2022 年全球铌矿产量 7.8 万 t,其中巴西产量 7.1 万 t,加拿大产量 6 500 t,表 2 为 2022 年世界各国铌矿储量及产量。大型碱性碳酸岩型铌矿床是巴西与加拿大铌矿开采的重点对象,这两个国家对铌矿的市场拥有极大的控制权。预计未来这两个国家将仍然是铌矿的主要供应地,巴西的铌产量约占全球产量的 89%,处于世界领先地位,紧随其后的是加拿大,仅占 8%。

烧绿石和铌铁矿约占铌矿总产量的 99% 以上,全球烧绿石产量几乎全部来自巴西的 CBMM 公司和

Anglo American 公司以及加拿大的 Magris Resources 公司,这几个公司分别拥有全球最大的三个高品位铌矿,占据了显著的资源优势^[24],可以满足全球今后几十年的铌矿资源需求^[12]。CBMM 的 Araxá 铌矿资源储量 4.62 亿 t, Nb₂O₅ 平均品位 2.48%,选铌工艺为破碎—磨矿—磁选除铁—脱泥—浮选—铌精矿。Magris Resources 的 Niobec 铌矿资源储量 6.3 亿 t, Nb₂O₅ 平均品位 0.42%,矿石经破碎—磨矿分级—脱泥—磁选除去磁性矿物—浮选—精矿脱硫—浸出除去磷酸盐—过滤干燥得到 Nb₂O₅ 含量为 58% 的铌精矿,回收率 58%^[17,25]。

目前,巴西 CBMM 公司、中国洛阳钼业(2016 年收购了 Anglo American 公司 Catalao 铌矿)和加拿大

表 2 2022 年世界各国铌矿储量及产量

Table 2 World niobium ore reserves and production in 2022

国家	储量/t	储量占比/%	产量/t	产量占比/%
巴西	16 000 000	89.84	71 000	89.93
加拿大	1 600 000	8.98	6 500	8.23
美国	210 000	1.18	—	—
刚果(金)	—	—	600	0.76
俄罗斯	—	—	450	0.57
卢旺达	—	—	210	0.27
其他国家	—	—	190	0.24
合计	17 810 000	100.00	78 950	100.00

注:数据来源于美国地质调查局(USGS),2023。

Magris Resources 公司在全球铌矿生产中占据主导地位, 铌矿市场份额分别为 75%~85%、8%~12% 和 8%~10%。近五年来铌的供应风险及经济重要性急剧增加^[15], 研究全球的铌资源概况及供需关系, 对于优化国内铌的生产和供给有着重要意义。

2.2 中国铌矿资源

我国是世界上铌矿资源较丰富的国家之一, 但绝大多数资源品位都未达到 0.02%, 铌资源总体上仍然供不应求。我国的铌矿多与稀土、钽、钨和锡等多金属元素共生, 铌矿床类型主要包括碱性岩-碳酸岩、碱性岩、花岗岩、花岗伟晶岩、残坡积冲积砂矿、玄武岩古风化壳-沉积和基性-超基性煌斑岩风化壳等类型^[24]。我国铌矿主要分布在内蒙古和湖北两省(区), 内蒙古白云鄂博、扎鲁特旗巴尔哲和湖北竹山庙垭是我国三大铌资源矿区^[26-27]。新疆可可托海矿区是我国开发时间较早的含稀有金属的矿山, 因达到设计开采深度, 现已闭坑; 福建南平矿区由于资源匮乏且勘探进度缓慢于 2014 年停产^[27]。

我国白云鄂博矿床有丰富的铌资源, 远景储量 660 万 t, 工业储量 157 万 t。由于铌品位低, 矿物相复杂, 铌矿物可选性差, 传统选矿方法难以有效富集得到可利用的铌产物, 大量的铌被排放到尾矿库中, 形成二次资源堆放^[28]。白云鄂博的铌资源一直未能实现选矿工业化回收利用, 在选矿过程中综合回收铌是白云鄂博选矿技术需要突破的难关。在选稀土作业中 Nb₂O₅ 主要进入尾矿中, 稀土选矿尾矿可成为回收铌的重要原料之一。1998 年, 包钢矿山研究院从中贫氧化矿稀土选矿尾矿中回收铌, 选铌工艺为尾矿一次浮选粗选—三次浮选精选, 铌精矿 Nb₂O₅ 品位为 4.90%, 回收率 28.25%^[29]。虽然所得产品的铌品位有一定提高, 但铌的回收率较低, 尚未达到工业应用的要求。

湖北竹山庙垭富含铌的稀土矿, 是我国大型碳酸岩型铌、氟碳铈型稀土矿床, 含铌氧化物(Nb₂O₅)达 93 万 t, 矿体厚大集中, 拥有可回收利用稀土矿物多、有害杂质含量低的资源优势^[30]。铌的主要矿物为铌铁金红石, 含铌高的铌铁矿含量很低, 选矿很难获取优质的铌精矿, 而使用冶炼技术处理量庞大, 成本过高, 目前的技术水平无法实现有效的回收。

江西宜春钽铌矿是我国主要的钽铌锂原材料生产基地, 其矿石类型为花岗岩, 富含钽、铌、锂、铷、铯等多种稀有金属。含铌的有用矿物为富锰钽铌铁矿、细晶石、含钽锡石, 石英和长石为主要的脉石矿物, 综合利用价值高。生产工艺为洗矿、三段一闭路破碎、一段磨矿以及原生泥单独入选, 采用湿式磁选—重选联合工艺直接获得一部分合格的钽铌精矿, 重选尾矿转入二段球磨利用螺旋溜槽和摇床联合重选获得另一部分钽铌精矿^[31-32]。最终获得的钽铌精矿

(TaNb)₂O₅ 品位 46%~50%、回收率 46%~48%。

2.3 供需分析

我国是当前世界第一大铌资源消费国, 超过 90% 的铌产品应用于钢铁行业。从我国铌铁进口情况来看(图 1 为 2015—2021 年我国铌铁进口量及进口额统计), 2015—2019 年我国铌铁进口量持续增长, 2020 年有所下降, 但在 2021 年又迅速增加。随着我国钢铁工业对铌资源的需求持续上升, 预计 2025 年铌的需求量将达到 3.3~5.2 万 t, 而到 2030 年可能增加至 4.0~7.1 万 t^[33]。然而, 我国铌矿资源储量有限, 为 29.25 万 t(表 3), 且主要集中在内蒙古及江西等地。因此, 铌产品供给严重不足, 无法满足工业需求, 导致对进口贸易需求量大, 严重依赖国外资源, 这使得铌的供应安全面临严峻挑战^[33]。

我们应鼓励中国企业在全球范围内寻找和开发

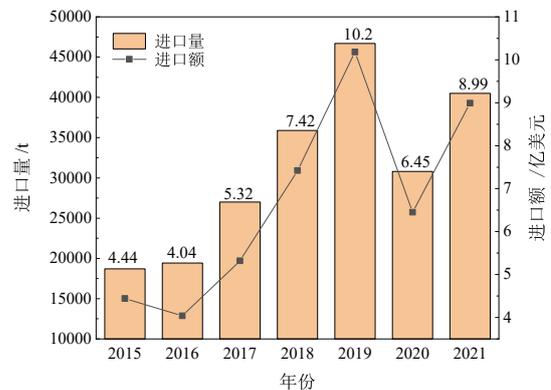


图 1 2015 年—2021 年我国铌铁进口量及进口额统计(数据来源: 中国海关, 华经产业研究院)

Fig. 1 Statistics on the import volume and import value of ferro-niobium in China from 2015 to 2021

表 3 2022 年我国铌钽矿资源储量

Table 3 Proven resources of niobium-tantalum ore in China from 2022

地区	铌钽矿及铌钽氧化物/t		存量占比/%	
	2021年	2022年	2021年	2022年
内蒙古	245 608.08	230 414.99	79.38	78.76
江西	39 986.50	39 420.89	12.92	13.48
四川	10 332.04	12 713.96	3.34	4.35
广西	7 472.57	7 472.57	2.41	2.55
湖南	2 372.70	614.60	0.77	0.21
福建	1 537.45	255.48	0.49	0.09
云南	980.65	1 083.79	0.32	0.37
广东	615.28	0.00	0.20	0.00
河南	312.92	312.92	0.10	0.11
新疆	208.70	251.38	0.07	0.08
全国	309 426.89	292 540.58	100.00	100.00

数据来源: 自然资源部数据库, 全国矿产资源储量统计表(公开), 2023。

铌矿资源,以扩大国内铌资源储备。同时也要推动国内铌相关行业发展,增强铌资源提取及二次资源综合利用的科学技术研究,并对我国的铌矿进行适度管理,以避免过度开采低质量的铌矿,从而降低市场风险抵抗能力,甚至导致矿山环境遭受不可挽回的破坏^[25]。另一方面,积极参与“一带一路”倡议,拓展海外市场,持续增加我国铌资源的海外权益,以确保我国铌资源供应长久稳定。

3 选矿技术

矿物性质及类型、物理化学性质、元素组成、杂质的去除和金属的相互分离决定了矿物资源中高纯度铌的生产技术^[34-35]。加工和回收高纯度铌是一个冗长而复杂的过程,铌难以选别的原因主要有以下几个方面:矿石中含铌矿物种类多,分布广;矿床规模小,矿石品位低,一般为0.002%~0.008%;赋存状态差,性质较为复杂;嵌布粒度细而分散,矿物之间嵌布关系复杂;矿物之间的物理化学性质相似,可选性差异小;多金属伴生,矿石中存在大量的杂质元素和脉石矿物等^[24,36-40]。基于上述这些因素的影响,铌矿物难以选别。

在过去的几十年里,金属铌的回收一直是工艺矿物学、选矿和冶金等学科研究的重要领域^[41-43]。一般情况下,选铌工艺优先采用重选除去较多的脉石矿物,获得低品位混合粗精矿;然后精选分离出多种有用矿物,精选工艺根据矿石的矿物组成和元素赋存状态的不同而采用不同的分离方法^[44-45]。对于具有高回收价值的复杂铌粗精矿,常采用重选、磁选和浮选联合工艺或化学选矿等方法实现矿物的综合回收^[46-48]。由于含铌矿物不同的特性且各铌矿品位存在差异,因此需要采用不同的选矿方法,通过选冶技术相结合改变矿物的特性,将多种含铌矿物定向调控,转化成具有单一特征且易于分离的含铌矿物,这对未来利用选矿方法获得高品位铌精矿大有裨益^[49]。

3.1 重选工艺

铌矿物属于重矿物(密度大于 2.9 g/cm^3 的矿物),大部分铌矿物密度大于 4.5 g/cm^3 ,脉石矿物基本为硅酸盐矿物(密度 $2\sim 3\text{ g/cm}^3$),密度相对较小。生产过程中,铌矿物极易发生过粉碎而生成大量细泥,细泥中的铌含量为10%~20%,难以回收,造成了资源的大量浪费。因此,回收细泥中的铌并加以充分利用,是当前铌矿选矿亟需解决的问题。粗选预富集常常采用重选工艺,重选常用的设备有摇床、螺旋溜槽和水力分级机等,结合阶段磨矿防止矿物出现过磨现象^[50]。

李新冬等人^[51]采用螺旋溜槽一次粗选一次扫选、摇床两次精选的工艺流程,从低品位原生钽铌矿细泥中回收钽铌,所得钽铌精矿产率0.019%、 $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ 品位29.10%、回收率可达41.44%。粗选阶段通过高

效螺旋溜槽抛弃大量尾矿,减少了精选处理量,有利于后续粗精矿品位的进一步提高。

超重力技术是强化多相流传递及反应过程的新技术,基本原理是利用超重力条件下多相流体系的独特流动行为,强化相与相之间的相对速度和相互接触,从而实现高效的传质传热过程和化学反应过程^[52]。超重力场是在高温离心机中实现的,通过形成离心力场的作用而达到。超重力技术是一种优秀的铌矿物预富集方法,在多相分离方面具有很大的优势,已经成功地应用于从各种矿渣中分离有价元素富集相。LAN等人^[53]在超重力下对铁-铌-稀土伴生尾矿进行低温还原和铁渣分离,铁转化为金属态,铌和稀土富集到渣相中。通过超重力将铌从渣中分离出来, Nb_2O_5 的回收率高达97.53%,在超重力场中进行富Nb/REEs相与液相的固液分离,分离样品中 Nb_2O_5 的质量分数和回收率分别为24.98%和60.11%。这一工艺简化了萃取过程,优化了随后的浸出/溶解,并减少了下游湿法冶金萃取中的工艺步骤和物料消耗。

重选工艺在处理铌矿细泥方面具有很好的应用前景,可以有效回收细泥中的铌,实现铌矿物的预富集。超重力技术作为一种新技术,该技术可以改善铌矿物的分离与提取,适用于处理低品位矿物,特别是超低品位尾矿,为超低品位含铌矿物的富集与回收提供了新的思路。

3.2 浮选工艺

浮选也是选别铌矿物的重要方法之一,浮选工艺的可行性取决于捕收剂与调整剂的选择,合适的浮选药剂可以改变矿物的疏水性和选择性,以实现铌矿物的有效选别^[54]。

3.2.1 捕收剂

铌矿物浮选捕收剂包括脂肪酸类、膦酸类、羟肟酸类、膦酸类以及胺类等。不同类别的捕收剂与矿物的作用机理不同。目前,脂肪酸类捕收剂与铌矿物的作用机理研究较少;膦酸类捕收剂毒性较大,其制备和使用过程对环境污染严重,工业上已经逐渐禁止使用;膦酸类捕收剂对钽铁矿、钽铁金红石、钽钙矿和烧绿石等矿物具有较好的选择性,但制备和使用过程严重污染环境,限制了其在工业上的应用;胺类阳离子捕收剂选择性差,不能从碳酸岩型矿石中直接浮选烧绿石,对矿泥敏感,对水质要求高,需要在强酸性条件下浮选,设备腐蚀严重^[26,55]。因此,为了提高烧绿石等铌矿物的回收率,需要设计更具选择性的捕收剂并简化浮选流程。

刘爽等人^[56]针对竹山庙垭矿区单一铌矿石的选矿实验进行研究,以DB-11(常用药剂的改性药剂)为捕收剂,通过酸洗—浮选工艺,得到 Nb_2O_5 品位为

30.19%、回收率 65.04% 的铌精矿, 工艺简单易操作, 且技术指标较好。为找到浮选烧绿石合适药剂, NI 等人^[57]对单矿物进行了阴离子捕收剂(膦酸和羟膦酸)和抑制剂的实验, 羟膦酸能在自然 pH 值下浮选烧绿石, 回收率超过 90%, 使用偏磷酸钠从碳酸盐脉石中分离烧绿石, 偏磷酸钠能选择性地抑制方解石。在用量小于 2 000 g/t 羟膦酸和 1 000 g/t 偏磷酸钠的情况下, 组合药剂可以从矿石给料中回收超过 90% 的铌氧化物。实验结果表明, 羟膦酸是浮选铌矿物的优良捕收剂。LIU 等人^[58]研究了辛基羟膦酸(OHA)和油酸钠对烧绿石的浮选行为, 实验结果表明, 在相同的 pH 值和捕收剂浓度下, 对于-20 μm 及-38+20 μm 粒级的铌矿物, 辛基羟膦酸的捕收能力优于油酸钠。X 射线光电子能谱分析表明, 辛基羟膦酸对烧绿石的化学亲和力高于油酸钠, 这有助于细粒级铌矿物的回收。

羟膦酸类捕收剂在铌矿物浮选中能有效地实现含 Ca²⁺、Ba²⁺ 的矿物与铌矿物的分离, 对铁离子的螯合作用强, 需要配合使用高选择性的铁氧化物抑制剂, 捕收剂用量大, 药剂成本高^[26]。因此, 羟膦酸类捕收剂在强化高选择性的同时, 增强捕收能力、优化制备工艺、降低药剂成本是羟膦酸类捕收剂未来的发展方向^[55]。

3.2.2 调整剂

铌矿石组成复杂、矿物嵌布粒度细且工艺性质与其他矿物差别小, 故浮选时需添加铌矿物的活化剂和脉石矿物的抑制剂来提高浮选选择性。铌矿物的活化剂研究较少, 主要为硝酸铅。抑制剂主要为羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、六偏磷酸钠、木素磺酸盐、单宁和氟硅酸钠等^[26]。

任峰等人^[59]研究了 5 种抑制剂对铌铁金红石、赤铁矿和萤石的抑制作用, 结果表明, 焦磷酸钠、水玻璃、六偏磷酸钠、淀粉对铌铁金红石和赤铁矿的抑制作用均强于对萤石, 羧甲基纤维素没有选择性。对铌铁金红石的选择性抑制效果顺序为焦磷酸钠>水玻璃>六偏磷酸钠>淀粉>羧甲基纤维素。六偏磷酸钠在羟膦酸浮选碳酸岩型铌矿物体系中具有选择性抑制作用, 在水中可解离出六偏磷酸根阴离子, 与溶液中或矿物表面晶格中的多价金属离子形成可溶性络合物, 具有很强的活性^[60]。络合物吸附在矿物表面, 增大了矿物表面电负性, 导致颗粒在浮选矿浆中更加分散, 降低夹带。浮选铌矿时, 适量的六偏磷酸钠能降低钠长石、微斜长石等脉石矿物的可浮性, 提高粗精矿品位, 过量的六偏磷酸钠也能同时抑制铌矿物。

调整剂在铌矿物浮选过程中起着至关重要的作用, 选择合适的调整剂可以增强铌矿物与脉石矿物之间的表面物理化学性质差异, 从而提高浮选效率, 脉石矿物的抑制剂将成为铌矿浮选调整剂的重点研究方向^[55]。

在浮选工艺中, 注入微米及纳米气泡可有效回收

超细矿物颗粒, 这一方法为微细粒铌矿物的回收提供了新的方向。CAPPONI 等人^[61]在矿浆调节阶段, 利用离心多相泵形成的微米及纳米气泡, 使其附着在浮选柱常规空化管产生的较粗大的气泡上, 显著提高了从低品位给料中浮选超细铌矿物的回收率及精矿品位, 获得的精矿 Nb₂O₅ 品位 13.1%, 回收率 57.9%。在这些“多尺寸气泡”存在的情况下, 气泡的表面通量和含气量的增加, 提高了含焦绿石有价超细颗粒的浮选回收率, 使用多种尺寸气泡的联合体克服了烧绿石极细颗粒捕获率低的问题。

在铌矿浮选药剂领域, 高选择性、低毒或无毒、低成本和绿色无污染等特性将成为主要研究方向。除了药剂本身的性能外, 药剂成本也是影响铌矿浮选的一个关键因素。研发新型浮选药剂, 优化制备过程, 降低药剂成本, 将实现铌矿浮选的有效选别^[55]。

3.3 磁选工艺

磁选根据矿物之间的比磁化系数差异进行分选。磁铁矿等矿物具有强磁性, 而钽铁矿、铌铁矿和褐钇铌矿具有弱磁性, 因此需利用强磁选法使之从非磁性矿物中分离出来^[50]。

根据白云鄂博尾矿库尾矿中稀土、铌矿物和铁、萤石等脉石矿物的比磁化系数差异, 王介良等人^[62]采用永磁磁选—电磁磁选—超导磁选的梯级磁选工艺, 对微弱磁性的稀土、铌矿物进行预富集。结果表明: 永磁磁选和电磁磁选可有效脱除给矿中的含铁杂质矿物, 铌在超导磁选精矿中富集, 超导磁选精矿中 Nb₂O₅ 品位达到 0.205%, 综合回收率为 72.82%。萤石等非磁性脉石矿物进入超导磁选尾矿中, 梯级磁选尾矿中 Nb₂O₅ 品位降至 0.049%, 富集效果明显。张琦等人^[6]针对某低品位铌钽矿开展了磁选预分选实验, 在磨矿 16 min(-0.074 mm 占 98.02%)、磁场磁感应强度 1 800 kA/m 的最佳条件下获得铌钽粗精矿, Nb₂O₅ 品位为 0.89%, 回收率为 94.02%, 富集比 78.11。

磁选工艺能够抛除绝大多数非磁性的易浮脉石矿物, 获得铌粗精矿, 可以对铌有效富集, 优化后续浮选给料的铌品位。此工艺对于解决矿物种类多、成分复杂, 铌浮选回收难度大等问题具有积极作用, 为后续铌的浮选回收提供良好的给料条件。

3.4 碱性焙烧—浸出工艺

由于矿石中存在许多杂质, 如难熔金属氧化物、稀土和放射性元素, 因此金属提取过程复杂。在大多数情况下, 含 Nb 的矿石浸出和溶解需要氟化物的存在, 使用氢氟酸(HF)或 HF 和 H₂SO₄ 无机酸混合溶液可以从铌矿物中湿法浸出得到 Nb₂O₅。然而, HF 的高挥发性、腐蚀性和毒性、生态不友好, 导致 Nb 提取复杂、设备维护成本高, 并且会对环境和人身健康造成严重危害^[63]。因此, 许多学者研究了用不含氟化物的

方法来处理铌矿石。湿法浸出工艺广泛应用于提取工业所需的金属化合物,使用有机酸或无机酸分离提纯铌金属,寻找危害更小的创新型环境友好方法具有重要的价值^[64]。

焙烧是在低于物料熔化温度下完成某种化学反应的过程,绝大部分物料始终以固体状态存在,焙烧的温度应保证物料不明显熔化为宜。焙烧的目的是通过矿物与焙烧介质的化合反应来改变其化学组成等,使所产物料能适应满足后续冶金工艺(如冶炼或浸出等)的要求。

某些碱性介质以及温和的无机酸可以在铌的提取和回收中加以利用^[17,65-67]。SHIKIKA 等人^[66]以 Numbi 矿床(南基伍,刚果民主共和国)的含铌铌铁矿为研究对象,采用碱性焙烧的方法,在粒度范围-75+45 μm、碱矿比为 3:1、焙烧温度为 550 °C、焙烧时间为 1 h 的条件下,Nb₂O₅ 的回收率可达 87%。BAPTISE 等人^[68]使用 KOH 辅助焙烧,进行了无氟对比研究,对尼日利亚和卢旺达的铌钽精矿浸出,用碳酸胍提取混合氧化物形式的铌和钽。在最佳条件下(250 °C,熔剂与精矿质量比 1:1,1 h),促进了铌钽矿物的溶解,溶解率超过 90%,回收的无定形(Nb-Ta)-胍沉淀物在 900 °C 下焙烧 1 h,焙烧产生的 Nb₂O₅-Ta₂O₅ 混合氧化物纯度大于 99%。乔晓明等人^[69]采用氟化焙烧—硫酸浸出法从提铌后的浸出渣中回收铌,在硫酸浓度为 12 mol/L、浸出时间 2 h、浸出温度为 80 °C、液固比为 15:1 的条件下,铌的浸出率达到 80%。ZHANG 等人^[70]将白云鄂博尾矿与 NaCl、Ca(OH)₂ 和煤以 100:10:20:5 的质量比混合,混合物在 800 °C 下焙烧 2 h,然后依次在盐酸和浓硫酸中浸出。焙烧矿先用 6 mol/L 的盐酸浸出,酸矿比为 10:1,于 90 °C 浸出 2 h,铌在盐酸中的浸出率为 40.41%。在 300 °C 的条件下,浸出渣用浓硫酸浸出,酸矿比为 8:1,浸出时间为 1 h,铌的总浸出率可达 92.08%。为了提高白云鄂博铌铁矿的利用率,SUN 等人^[65]提出了一种从铌铁矿中提取铌、钽和铁的新工艺。最佳条件为:焙烧温度 550 °C,NaOH 与铌铁矿的摩尔比为 2.6,焙烧时间 120 min,浸出液固比 4.0,浸出温度 90 °C,H₂SO₄ 质量浓度 60%,浸出时间 2 h,铌的最大回收率达 96.68%。该研究结果不仅有助于铌和钽资源的有效利用,也为未来的工业应用提供了基础。

碱性焙烧—浸出工艺成功避免了传统氢氟酸浸出法产生的环境污染,是替代 HF 湿法浸出铌矿物的潜在工艺,可以有效地提高除铌矿物之外其他有用矿物的利用率,降低了铌的损失率,为铌的可持续提取提供了新思路。

3.5 联合工艺

随着工业的发展,对铌的需求不断增加,低品位

铌矿的开发受到鼓励。我国大量的铌和稀土元素以多金属矿的形式存在,此类资源中稀土和铌含量低、矿物嵌布粒度细、单体难解离,导致稀土和铌难以回收,多种工艺联合分选铌矿将成为未来铌矿选别的重点研究方向。

3.5.1 硫酸化焙烧—浸出联合工艺

WANG 等人^[71]以陕西略阳安林沟地区含 Nb₂O₅ 0.24%、稀土 0.78% 的钾长石选矿尾矿为研究对象,采用硫酸焙烧法分解钾长石选矿尾矿,用水浸出分解样品。通过 HF 酸沉淀以稀土氟化物沉淀的形式回收稀土,并获得纯度为 60.51% 的氟化稀土。用甲基异丁基酮(MIBK)萃取回收铌,铌的萃取率可达 99.59%,氨水沉淀焙烧得到含量为 87.61% 的 Nb₂O₅ 产品,稀土总回收率可达 70.6%,铌总回收率可达 76.31%,可有效回收钾长石尾矿中的稀土和铌。

3.5.2 重选—磁选—浮选联合工艺

刘志超等人^[72]以华阳川铌钽铅多金属矿为研究对象,采用重选使有用矿物得到初步富集,然后分别通过浮选和磁选回收铅和铁,得到了放射性和品位均合格的铅精矿和铁精矿,最后采用苯甲羟肟酸作为捕收剂直接浮选铌钽铀矿,获得了高富集比和高回收率的铌钽精矿。通过预先筛分、阶段磨矿等方式减少矿石泥化,提高了有价金属的重选回收率,Nb₂O₅ 品位从 0.017% 提高到 0.695%,铌回收率为 72.55%。四川某锂多金属矿石中,铌(Nb₂O₅)作为伴生组分含量低于 0.022%,程仁举等人^[73]采用 EM-PN5 混合浮选捕收剂,尽可能使可浮性较好的铌矿物富集在锂辉石精矿中,铌矿物与锂辉石采用强磁选分离,强磁选精矿中所夹杂的锂辉石,可利用二者的密度差进一步提纯铌精矿。采用浮选—弱磁选—强磁选—重选工艺,获得了 Nb₂O₅ 品位为 20.61%、回收率为 54.90% 的铌精矿。

3.5.3 磁选—重选联合工艺

李宏等人^[74]为实现某地花岗岩型独立铀矿中伴生金属的资源化利用,采用磁选优先回收铌铁矿—磁选精矿重选回收钽铌的选矿工艺,在磨矿细度为 -0.074 mm 占 61.81% 的条件下,经弱磁选除铁—强磁选—两段摇床重选得到含 50 400 g/t Nb₂O₅ 的钽铌精矿,铌回收率为 38.11%。

3.5.4 浮选—磁选联合工艺

为了提高白云鄂博主东矿资源的综合利用率,刘文丽等^[75]对稀土浮选尾矿进行了回收铌实验。采用混合浮选—混合浮选尾矿预选—高梯度磁选—强磁精选工艺流程,可获得 Nb₂O₅ 品位 1.69%、回收率

28.57% 的铌粗精矿, 为选别高品位铌精矿奠定了良好的基础。根据不同矿物比磁化系数的差异, 采用多段磁选作业, 浮选—磁选联合选别, 逐段实现除杂、抛尾, 剔除影响铌矿物选别的杂质矿物, 达到有效富集铌矿物的目的。混合浮选充分利用萤石等杂质矿物可浮性好的特征, 通过合适的药剂制度, 有效降低了易浮矿物在混合尾矿中的含量, 降低了其对铌矿物富集的影响。

3.5.5 还原焙烧—磁选工艺

ZHANG 等人^[76]在 1 100 °C 下还原焙烧—磁选从白云鄂博稀土铌铁矿中富集铌, 铌以氧化物的形式存在, 通过铁的磁性分离而富集。碳热还原磁选法从烧绿石矿中富集碳化铌。在碳热还原过程中, 烧绿石矿石中的铌被还原成 NbC。碳化物聚集在金属铁颗粒周围并溶解在其中, 使得铌碳化物能够通过金属铁载体的磁分离而富集。在焦炭用量为 6%、还原温度为 1 400 °C、还原时间为 120 min 的最佳条件下, 经湿式磁选可获得 Nb₂O₅ 品位为 4.18% 的磁选精矿, 铌

的回收率为 70.5%。

当多金属矿中的各有价元素的品位都低于边界品位时, 任何单一元素都不具有经济开发的价值, 联合工艺可以有效实现多金属矿的全资源化利用。通过联合重选、磁选、浮选、焙烧和浸出等工艺, 设计合理的工艺流程, 从而实现低品位多金属矿的综合利用。

3.6 各工艺对比

目前, 单一的传统选铌工艺难以适应复杂的铌矿资源, 国内外研究较多的是通过化学方法或者联合工艺回收铌钽铁矿及烧绿石等含铌矿物。酸法浸出不仅对环境造成二次污染, 后续产生的酸废液也难以回收处理。随着铌综合利用水平的提高, 越来越多的学者专注于这一领域的研究, 无氟工艺的研究使得酸法浸出对于环境的危害大大降低。虽然酸法浸出还存在一些不足, 但是通过重选、磁选和浮选等工艺实现铌的预富集, 废酸浓缩等方法可降低酸浸对生态环境造成伤害, 表 4 为各种选铌工艺对比分析。

表 4 各种选铌工艺对比分析^[39]

Table 4 Comparative analysis of various niobium mineral processes

选矿方法	工艺	优缺点
重选	粒度粗可采用跳汰机、螺旋选矿机或旋转螺旋粗选, 粗精矿进入摇床精选; 粒度细可采用螺旋溜槽或摇床粗选, 粗精矿用皮带溜槽和矿泥摇床进行精选	优点: 相较于其他方法投资少, 成本低。 缺点: (1) 磨矿阶段过磨, 矿物粒度变细影响选别。 (2) 摇床时, 物料会出现分级, 解离矿物无法完全回收。 (3) 对于矿泥的选别效率低。 (4) 选别过程产生的微细颗粒及溢流矿泥流失会导致铌的损失
磁选	钽铌矿、铌铁矿、铌铁金红石、电气石等含铌矿物具有磁性, 比磁化系数因其含铁量不同而变化, 在不同磁场强度下, 分离矿物	优点: (1) 可高效分离比磁化系数差异较大的铌矿物及脉石矿物。 (2) 可对矿物预先分选, 实现金属铌的富集。 缺点: 工艺单一, 对于非磁性矿物缺乏选别效果
浮选	添加捕收剂可选择性地改变矿物的疏水性, 添加铌矿物的活化剂和脉石矿物的抑制剂来提高可浮性	优点: 浮重联合处理矿泥效果好, 可有效减少精矿在矿泥中的损失。 缺点: 浮选的选别指标高, 对药剂要求高、消耗大, 生产成本高
碱性焙烧—浸出	用碱辅助焙烧, 以氢氟酸、硫酸、盐酸等无机酸或某些有机酸作为浸出剂, 对含铌矿物酸法浸出	优点: (1) 酸法浸出的高浸出率, 可高效提取铌。 (2) 酸浸液可以循环利用, 一定程度上减少对环境的污染。 缺点: (1) 酸浸产生的酸废液有毒有害, 会造成环境污染, 危害人体健康。(2) 后续的酸浸出液难以清洁高效地回收处理
联合工艺	采用重磁浮等选矿工艺及冶金工艺联合选别	优点: 可实现多金属矿的资源综合利用, 将矿产资源吃干榨尽。 缺点: 工艺流程复杂, 需要较大的资金支持

4 结论

(1) 传统的重选及磁选方法更多地被用于铌矿的预先处理和脱泥, 为后续工艺提供铌粗精矿。

(2) 在浮选工艺中, 有毒有害的浮选药剂早已淘汰, 开发更具性价比且拥有更高选择性的捕收剂将是未来的发展方向。

(3) 对于难处理及多金属伴生铌矿, 焙烧—酸浸工艺为铌的提取提供了新的思路。

(4) 利用联合工艺流程, 创新选冶技术, 将不同的选矿方法相结合, 有利于实现铌的综合利用。多工艺路线实现清洁高效的资源综合利用, 将会成为科研学者们的研究重点及未来的发展趋势。

选矿工业正在寻求更加创新和环保的方法来提取铌, 并实现铌资源的综合利用。这需要研究人员不断开发新的选矿技术并优化工艺流程, 以满足不断增长的铌资源需求并保护环境。

参考文献:

- [1] 王佳蓉, 俞初安, 李志丹. 三头六臂的“铌”兄“钽”弟—走近稀有金属“铌钽”[J]. 自然资源科普与文化, 2020, 23(2): 14-18.
WANG J Y, YU R A, LI Z D. "Niobium" brother and "Tantalum" brother with three heads and six arms—approaching the rare metal "niobium tantalum"[J]. Scientific and Cultural Popularization of Natural Resources, 2020, 23(2): 14-18.
- [2] 王汾连, 赵太平, 陈伟. 铌钽矿研究进展和攀西地区铌钽矿成因初探[J]. 矿床地质, 2012, 31(2): 293-308.
WANG F L, ZHAO T P, CHEN W. Advances in study of Nb-Ta ore deposits in Panxi area and tentative discussion on genesis of these ore deposits[J]. Mineral Deposits, 2012, 31(2): 293-308.
- [3] 刘翔, 周芳春, 黄志彪, 等. 湖南平江县仁里超大型伟晶岩型铌钽多金属矿床的发现及其意义[J]. 大地构造与成矿学, 2018, 42(2): 235-243.
LIU X, ZHOU F C, HUANG Z B, et al. Discovery of Renli superlarge pegmatite-type Nb-Ta polymetallic deposit in Pingjiang, Hunan Province and its significances[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2018, 42(2): 235-243.
- [4] 吴师金, 刘庭忠, 周瑜, 等. 坦桑尼亚潘达地区某铌矿工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2): 122-127.
WU S J, LIU T Z, ZHOU Y, et al. Study on the process mineralogy of Niobium in the colombite ore in Mpanda, Tanzania[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2): 122-127.
- [5] 刘辉, 白伟, 夏明星, 等. 铌合金及其抗氧化涂层研究进展[J]. 中国铝业, 2022, 46(6): 9-13.
LIU H, BAI W, XIA M X, et al. Research progress of niobium alloys and oxidation resistance coatings[J]. China Molybdenum Industry, 2022, 46(6): 9-13.
- [6] 张琦, 李智力, 刘爽, 等. 某低品位铌钽矿磁选试验研究[J]. 有色矿冶, 2020, 36(6): 22-26+40.
ZHANG Q, LI Z L, LIU S, et al. Experimental study on magnetic separation of Nb-Ta ore[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2020, 36(6): 22-26+40.
- [7] 魏均启, 朱丹, 王芳, 等. 湖北断峰山铌钽矿矿物学特征和铌钽赋存状态[J]. 矿物学报, 2021, 41(3): 319-326.
WEI J Q, ZHU D, WANG F, et al. Mineralogical characteristics and occurrence state of Niobium and Tantalum in the Duanfengshan Nb-Ta deposit in Hubei Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021, 41(3): 319-326.
- [8] 谭东波, 李东永, 肖益林. “孪生元素”铌-钽的地球化学特性和研究进展[J]. 地球科学, 2018, 43(1): 317-332.
TAN D B, LI D Y, XIAO Y L. Geochemical characteristics of niobium and tantalum: a review of twin element[J]. Earth Science, 2018, 43(1): 317-332.
- [9] 王登红, 孙艳, 代鸿章, 等. 我国“三稀矿产”的资源特征及开发利用研究[J]. 中国工程科学, 2019, 21(1): 119-127.
WANG D H, SUN Y, DAI H Z, et al. Characteristics and exploitation of rare earth, rare metal and rare-scattered element minerals in China[J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(1): 119-127.
- [10] SNEHASIS D, S. M, SAMYUKTHA G, et al. Process development for the separation of niobium and tantalum from fluoride medium using trioctyl amine and application of Taguchi's method to optimize solvent extraction parameters[J]. Hydrometallurgy, 2021, 199: 105522-105530.
- [11] SUN L Q, ZHANG X K, WANG L N, et al. Separation and extraction of niobium from H₂SO₄ solution containing titanium and iron impurities[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 295: 121207-121218.
- [12] 欧强. 中国铌资源需求趋势分析及供应风险研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
OU Q. Demand analysis and supply risk of niobium resources in China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [13] DEBLONDE J G, BENGIO D, BELTRAMI D, et al. A fluoride-free liquid-liquid extraction process for the recovery and separation of niobium and tantalum from alkaline leach solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 634-643.
- [14] DEBLONDE J G, CHAGNES A, WEIGEL V, et al. Direct precipitation of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 345-350.
- [15] K D R, RIAN J, ALBA G, et al. Extractive metallurgy of columbite-tantalite ore: A detailed review[J]. Minerals Engineering, 2022, 190: 107917-107934.
- [16] MELCHER F, GRAUPNER T, GÄBLER H, et al. Mineralogical and chemical evolution of tantalum-(niobium-tin) mineralisation in pegmatites and granites. Part 2: Worldwide examples (excluding Africa) and an overview of global metallogenetic patterns[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 89: 946-987.
- [17] SHIKIKA A., SETHURAJAN M., MUVUNDJA F., et al. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium[J]. Hydrometallurgy, 2020, 198: 105496-105512.
- [18] FERNANDES T O D, PEREIRA C S D, LUIS A L. Acid leaching and thermal treatments in the obtaining of mixed oxides of Nb and Ta from ferrocolumbite[J]. Minerals Engineering, 2020, 147: 106157-106163.
- [19] P. A. A. S. H. M. V. G., et al. Textural and mineral-chemistry constraints on columbite-group minerals in the Penouta deposit: evidence from magmatic and fluid-related processes[J]. Mineralogical Magazine, 2018, 82(S1): S199-S222.
- [20] 王汝成, 车旭东, 鄢斌, 等. 中国铌钽锆铪资源[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3763-3777.
WANG R C, CHE X D, WU B, et al. Critical mineral resources of Nb, Ta, Zr, and Hf in China[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3763-3777.
- [21] TA T, M N, JA V, et al. Dissolution and quantification of tantalum-containing compounds: comparison with niobium[J]. South African Journal of Chemistry, 2011, 64: 173-178.
- [22] 刘阳. 黔西北峨眉山玄武岩顶部风化壳中铌的赋存状态及富集机制初探[D]. 贵阳: 贵州大学, 2023.
LIU Y. Occurrence and enrichment mechanism of niobium in weathering crust of Emeishan basalt in Northwest Guizhou[D]. Guiyang: Guizhou University, 2023.
- [23] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106-111.
ZHAI M G, WU F Y, HU R Z, et al. Critical metal mineral resources: current research status and scientific issues[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2): 106-111.
- [24] 王敏, 周家喜, 周美夫, 等. 云南普雄风化淋积型铌稀土矿床中铌的赋存状态和富集规律初探[J]. 大地构造与成矿学, 2022, 46(6): 1057-1074.
WANG M, ZHOU J X, ZHOU M F, et al. A preliminary study of the occurrence and enrichment of Nb in the Puxiong regolith-hosted Nb-REE deposit, Yunnan Province, China[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2022, 46(6): 1057-1074.
- [25] 曹飞, 杨卉芑, 张亮, 等. 全球钽铌矿产资源开发利用现状及趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 56-67+89.
CAO F, YANG H P, ZHANG L, et al. Current situation and trend

- analysis of global tantalum and niobium mineral resources[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(5): 56–67+89.
- [26] 黎洁, 谢贤, 吕晋芳, 等. 铌矿资源概述及选矿技术研究进展[J]. *金属矿山*, 2021(2): 120–126.
LI J, XIE X, LV J F, et al. Overview of niobium resources and research progress in mineral processing technology[J]. *Metal Mine*, 2021(2): 120–126.
- [27] 张银. 中国铌资源需求预测及供应安全战略研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
ZHANG Y. Study on demand forecast and supply security strategy of niobium resources in China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [28] 郭财胜, 李梅, 柳召刚, 等. 白云鄂博稀土、铌资源综合利用现状及新思路[J]. *稀土*, 2014, 35(1): 96–100.
GUO C S, LI M, LIU Z G, et al. Present status and new ideas on utilization of Bayan Obo Rare Earth and Niobium resource[J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(1): 96–100.
- [29] 段建军, 姜立峰, 贾艳. 白云鄂博矿选铌的工艺研究[J]. *包钢科技*, 2009, 35(S1): 28–31.
DUAN J J, JIANG L F, JIA Y. Research on the niobium mineral concentration process for Bayan Obo ore[J]. *Science & Technology of Baotou Steel*, 2009, 35(S1): 28–31.
- [30] 徐世权, 曾海鹏, 张宏. 竹山庙垭稀土矿的选冶联合工艺技术[J]. *中国矿山工程*, 2017, 46(5): 8–13.
XU S Q, ZENG H P, ZHANG H. Beneficiation–metallurgy combination technology of Zhushan Miaoya rare earths mine[J]. *China Mine Engineering*, 2017, 46(5): 8–13.
- [31] 彭永华, 刘彪文. 宜春钽铌矿综合利用矿产资源的实践[J]. *现代矿业*, 2008(8): 87–89.
PENG Y H, LIU B W. Practice of comprehensive utilization of mineral resources in Yichun tantalum niobium mine[J]. *Modern Mining*, 2008(8): 87–89.
- [32] 程征, 伍喜庆, 杨平伟. 我国钽铌矿物资源概况及选矿技术现状与发展[C]//第六届全国尾矿库安全运行与尾矿综合利用技术高峰论坛论文集, 2014: 161–167.
CHENG Z, WU X Q, YANG P W. Overview of tantalum and niobium mineral resources and status and development of mineral processing technology in China[C]//Proceedings of the 6th National tailings pond safe operation and Tailing Comprehensive Utilization Technology Summit Forum, 2014: 161–167.
- [33] 李天骄, 刘新茹, 刘越颖, 等. 基于恒等式原理的中国钢铁工业铌资源需求预测研究[J]. *地球学报*, 2023, 44(2): 286–296.
LI T J, LIU X R, LIU Y Q, et al. Demand forecast research of Niobium resources in China's iron and steel industry based on the principle of identity[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2023, 44(2): 286–296.
- [34] M. N, F. K, T. T, et al. Primary beneficiation of tantalite using magnetic separation and acid leaching[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2014, 21(12): 1153–1159.
- [35] GEBREYOHANNES G B, ALBERTO R D V, YIMAM A, et al. Alternative beneficiation of tantalite and removal of radioactive oxides from Ethiopian Kenticha pegmatite–spodumene ores[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2017, 24(7): 727–735.
- [36] 程建忠, 车丽萍. 中国稀土资源开采现状及发展趋势[J]. *稀土*, 2010, 31(2): 65–69,85.
CHENG J Z, CHE L P. Current mining situation and potential development of rare earth in China[J]. *Chinese Rare Earths*, 2010, 31(2): 65–69,85.
- [37] 熊玉旺. 云南某钽铌矿中钽、铌的赋存状态研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2014(1): 1–4+20.
XIONG Y W. Research on the occurrence state of tantalum, niobium in a Ta–Nb ore of Yunnan[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2014(1): 1–4+20.
- [38] ALABI O O, YARO A S, DUNGKA T G, et al. Comparative beneficiation study of Gyel Columbite Ore using double stage (magnetic–to–magnetic and magnetic–to–gravity) separation techniques[J]. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2016, 4(2): 181–193.
- [39] 缪贺成. 白云鄂博东矿霓石型矿石工艺矿物学及铌的分选试验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2022.
MIU H C. Study on process mineralogy and niobium beneficiation from Bayan Obo east aegirine–type ore[D]. Baotou: Inner Mongolia university of science and technology, 2022.
- [40] REN Y S, YANG X Y, YANG X M, et al. Mineralogical study on the distribution regularity of niobium in various types of ores in the giant Bayan Obo Fe–REE–Nb deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 161: 105602–105619.
- [41] LIU M D, YOU Z X, PENG Z W, et al. Enrichment of rare earth and niobium from a REE–Nb–Fe associated ore via reductive roasting followed by magnetic separation[J]. *JOM*, 2016, 68(2): 567–576.
- [42] GIBSON C, KELEBEK S, AGHAMIRIAN M. Niobium oxide mineral flotation: a review of relevant literature and the current state of industrial operations[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 137: 82–97.
- [43] YUAN Z T, LU J W, WU H F, et al. Mineralogical characterization and comprehensive utilization of micro–fine tantalum–niobium ores from Songzi[J]. *Rare Metals*, 2015, 34(4): 282–290.
- [44] 李美荣, 孟庆波, 梁冬云, 等. 江西某钽铌矿矿物学特性及钽铌赋存状态研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021(6): 17–26.
LI M R, MENG Q B, LIANG D Y, et al. Study on mineralogical characteristics and occurrence of tantalum and niobium in a Tantalum–Niobium ore in Jiangxi[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2021(6): 17–26.
- [45] 钱志博, 朱阳戈, 孙志健, 等. 某复杂多金属矿低尾化综合回收利用技术研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2022(1): 54–61+67.
QIAN Z B, ZHU Y G, SUN Z J, et al. Research on comprehensive recovery and utilization technology of low tailings in a complex polymetallic ore[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2022(1): 54–61+67.
- [46] 王焱波. 广东省某矿区钽铌矿床矿石及矿物学特征浅析[J]. *矿业工程*, 2017, 15(3): 3–4.
WANG Y B. Analysis of mineral ores and mineralogical characteristics of niobium–tantalum deposit in a mine in Guangdong Province[J]. *Mining Engineering*, 2017, 15(3): 3–4.
- [47] LIU F, CHE X D, HU H, et al. New Nb–Ta mineralization age of the Dajishan W–Nb–Ta deposit in Jiangxi Province, South China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2019, 93(2): 485–486.
- [48] WU K, ZHANG J Y, LIU G, et al. An easy way to quantify the adhesion energy of nanostructured Cu/X (X= Cr, Ta, Mo, Nb, Zr) multilayer films adherent to polyimide substrates[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2016, 29(2): 181–187.
- [49] 冉孟杰, 任国兴, 肖松文, 等. 白云鄂博铌资源提取研究进展[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2022, 50(5): 12–18.
RAN M J, REN G X, XIAO S W, et al. Research progress on the extraction of Niobium resources in Bayan Obo[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2022, 50(5): 12–18.

- [50] 张琦. 低品位铌钽矿联合选矿工艺[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.
ZHANG Q. Combined beneficiation process of low-grade niobium-tantalum ore[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2022.
- [51] 李新冬, 黄万抚, 肖尧华, 等. 从原生铌钽矿细泥中回收铌钽的选矿工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(3): 5-7.
LI X D, HUANG W F, XIAO Y H, et al. Beneficiation process for tantalum and niobium recovery from primary slime of Tantalum-Niobium ore[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2012, 40(3): 5-7.
- [52] 陈建峰, 邹海魁, 初广文, 等. 超重力技术及其工业化应用[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2012(1): 6-10+5.
CHEN J F, ZOU H K, CHU G W, et al. High gravity technology and its industrial application[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2012(1): 6-10+5.
- [53] LAN X, GAO J T, WANG Z W, et al. Separation of niobium and rare earths from Fe-Nb-RE associated ultra-low-grade tailings using super gravity[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 314: 123589-123597.
- [54] HASSAN R E, MUTELET F, ABDEL-KHALEK A N, et al. Beneficiation and separation of Egyptian Tantalite Ore[J]. Key Engineering Materials, 2020, 835: 208-213.
- [55] 许海峰, 周瑜林, 卢翔, 等. 铌矿浮选药剂研究进展[J]. 矿冶工程, 2022, 42(6): 50-56.
XU H F, ZHOU Y L, LU X, et al. Research progress of niobium ore flotation reagents[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(6): 50-56.
- [56] 刘爽, 林璠, 鲁力, 等. 湖北省某矿区含铌矿石选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2014(6): 35-38.
LIU S, LIN F, LU L, et al. Experimental research on the mineral processing technology for one Niobium ore in Hubei[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014(6): 35-38.
- [57] NI X, PARRENT M, CAO M L, et al. Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores[J]. Minerals Engineering, 2012, 36-38: 111-118.
- [58] LIU M X, LI H, JIANG T, et al. Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate[J]. Minerals Engineering, 2019, 132: 191-201.
- [59] 任焱, 纪绯绯, 宋桂兰. 五种抑制剂对铌铁金红石、赤铁矿和萤石的抑制作用比较[J]. 有色金属工程, 2005(3): 73-75,85.
REN H, JI F F, SONG G L. Depression effects of five depressants on ilmenorutile, hematite and fluorite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2005(3): 73-75,85.
- [60] NI X, LIU Q. Adsorption behaviour of sodium hexametaphosphate on pyrochlore and calcite[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2013, 52(4): 473-478.
- [61] CAPPONI F., AZEVEDO A., OLIVEIRA H., et al. Column rougher flotation of fine niobium-bearing particles assisted with micro and nanobubbles[J]. Minerals Engineering, 2023, 199: 108119-108122.
- [62] 王介良, 孙韩庭, 赵增武, 等. 白云鄂博矿梯级磁选富集微弱磁性稀土和铌[J/OL]. 中国稀土学报: 1-14.[2024-02-22].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20231025.1638.006.html>.
WANG J L, SUN H T, ZHAO Z W, et al. Enrichment behavior of weak magnetic Rare Earth and Niobium in Bayan Obo ore through cascade magnetic separation[J/OL]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths: 1-14.[2024-02-22].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20231025.1638.006.html>.
- [63] NZEHN S, POPOOLAA. P. I, ADELEKE A A, et al. Factors and challenges in the recovery of niobium and tantalum from mineral deposits, recommendations for future development—A review[J]. Materials Today:Proceedings, 2022, 65(P3): 2184-2191.
- [64] DE O T F, TENÓRIO J A S, ESPINOSA D C R. An overview on recent separation and purification strategies for recovery of Nb and Ta from primary and secondary ore sources[J]. Minerals Engineering, 2023, 201: 108224-108238.
- [65] SUN L Q, YU H D, MENG F C, et al. Recovery of niobium and titanium from ilmenorutile by NaOH roasting-H₂SO₄ leaching process[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 2575-2583.
- [66] SHIKIKA A., MUVUNDJA F., MUGUMAODERHA M. C., et al. Extraction of Nb and Ta from a coltan ore from South Kivu in the DRC by alkaline roasting—thermodynamic and kinetic aspects[J]. Minerals Engineering, 2021, 163: 106751-106761.
- [67] GHAMBI S, SERGIO S, VITALIS C, et al. An investigation on hydrofluoric (HF) acid-free extraction for niobium oxide (Nb₂O₅) and tantalum oxide (Ta₂O₅) from columbite/tantalite concentrates using alkali reductive roasting[J]. Minerals Engineering, 2021, 173: 107183-107193.
- [68] HABINSHUTIJ B, MUNGANYINKA J P, HIMANSHU T, et al. Fluoride-free, simple, and environmentally friendly extraction of mixed oxides of niobium and tantalum from the Nigerian and Rwandan columbite-tantalite concentrates[J]. Minerals Engineering, 2023, 201: 108201-108212.
- [69] 乔晓明, 李梅, 张栋梁, 等. 从提钽浸出渣中回收铌的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(3): 44-47.
QIAO X M, LI M, ZHANG D L, et al. Study on recovery of niobium from scandium bearing acid-leaching-residue[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(3): 44-47.
- [70] ZHANG B, XUE X X, YANG H. A novel process for recovery of scandium, rare earth and niobium from Bayan Obo tailings: NaCl-Ca(OH)₂-coal roasting and acid leaching[J]. Minerals Engineering, 2022, 178: 107401-107410.
- [71] WANG W, LIU L, LIU H Z, et al. Recovery of rare earths and niobium from a potash feldspar ore beneficiation tailings[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(10): 105136-105143.
- [72] 刘志超, 李春风, 贾秀敏, 等. 华阳川铀钽铅低品位多金属矿选矿综合回收技术研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 132-137.
LIU Z C, LI C F, JIA X M, et al. Study on comprehensive recovery technology of Hua yangchuan low grade U-Nb-Pb polymetallic ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 132-137.
- [73] 程仁举, 李成秀, 刘星, 等. 四川某锂多金属矿石选矿试验[J]. 金属矿山, 2017, 495(9): 111-114.
CHENG R J, LI C X, LIU X, et al. Experimental research on comprehensive utilization of lithium polymetallic ore in Sichuan Province[J]. Metal Mine, 2017, 495(9): 111-114.
- [74] 李宏, 孙金龙, 谭秀民, 等. 某含钨花岗岩矿石中伴生铌钽的综合回收试验研究[J]. 金属矿山, 2022(11): 126-133.
LI H, SUN J L, TAN X M, et al. Research study on comprehensive recovery for associated tantalum-niobium-lithium from a rubidium-bearing granite ore[J]. Metal Mine, 2022(11): 126-133.
- [75] 刘文丽, 杜文秀, 陈宏超, 等. 白云鄂博矿稀土浮选尾矿回收铌试验[J]. 现代矿业, 2023, 39(1): 148-151+155.

LIU W L, DU W X, CHEN H C, et al. Recovery of niobium from rare earth flotation tailings of Bayan Obo mine[J]. *Modern Mining*, 2023, 39(1): 148–151+155.

[76] ZHANG S H, RAO M J, XIAO R D, et al. Beneficiation of Nb and Ti

carbides from pyrochlore ore via carbothermic reduction followed by magnetic separation[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 180: 107492–107499.

Overview of Niobium Resources and Progress in Mineral Processing Technology in China

YIN Zhaobo, GAO Likun, RAO Bing

School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: Abundant niobium ore resources are found in China, but they are often characterized by low ore grades and associations with various valuable metals. Economically viable niobium ore resources are considered scarce, and niobium's external dependence in the country exceeds 90%. An analysis of the global niobium resource overview and supply–demand relationships was undertaken. The nature, applications, distribution characteristics, and deposit types of niobium were briefly expounded upon. The progress in niobium ore beneficiation processes, including gravity separation, magnetic separation, flotation, roasting–leaching, and combined processes, was summarized with comparative analysis. Lastly, future research directions in niobium ore processing were outlined, along with strategies for ensuring a stable supply of niobium resources in China.

Keywords: niobium; gravity separation; magnetic separation; process

引用格式: 尹兆波, 高利坤, 饶兵. 我国铌矿资源概况及选矿技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 2024, 44(1): 115–125.

YIN Zhaobo, GAO Likun, RAO Bing. Overview of niobium resources and progress in mineral processing technology in china[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(1): 115–125.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn