



白云鄂博尾矿库及其资源利用研究概况

秦玉芳, 马莹, 李娜

(包头稀土研究院白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

摘要: 本文围绕白云鄂博尾矿库, 从尾矿库基本情况, 尾矿资源特性, 尾矿资源利用研究进展等方面进行综述, 以期今后白云鄂博尾矿资源的更好利用奠定基础。

关键词: 白云鄂博尾矿; 尾矿库; 资源特性; 利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.06.018

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 06-0100-10

白云鄂博尾矿库是我国最大的一座平地型尾矿库, 是包钢选矿厂重要的生产、安全、环保设施, 是包钢选矿厂主要的生产供水基地, 是包钢事故备用水源地, 是国家重要的稀土、铌等战略资源储备库^[1]。包钢尾矿库占地面积多达十多平方公里, 基本没有防渗漏和防飞扬设施, 尾矿的长期堆存势必会对周围环境造成污染^[2-3]。

尾矿库中的尾矿主要为前期生产抛弃的尾渣和近年来选矿后的尾矿, 其中含有大量稀土、萤石、铁和铌等可利用的矿物组分, 包钢选矿厂自投产以来, 至今, 进入尾矿库中的稀土氧化物已达千万吨。由于选铁后稀土的相对富集, 尾矿中稀土的平均品位 (REO) 在 7% 左右, 与原矿品位相当, 除此以外, 尾矿中还含有大量的铁矿物、铌矿物、萤石等有价矿物^[4-5], 品位相对原矿均有所提高 (除铁矿物外), 白云鄂博尾矿价值相当可观^[6-8]。随着尾矿利用技术的进一步研究和攻克, 这些堆积如山的尾矿必将成为我国资源新的宝藏。

研究如何经济、合理、有效地回收利用白云

鄂博尾矿中的有用资源, 不仅能解决白云鄂博尾矿库尾矿综合利用难题, 产生巨大的经济效益, 同时亦能有效缓解资源和环境压力。

1 尾矿库概况

1.1 尾矿库对周边环境影响 - 污染性

尾矿库对环境的影响主要表现为尾矿废水及尾矿粉尘对周围环境的污染。尾矿水基本上封闭循环使用, 库外尾矿废水主要来自坝体, 坝基及库底的渗流, 该渗透废水进入尾矿库下游的潜水层, 该潜水层不能饮用, 其污染因子主要是 F^- , SO_4^{2-} , Cl^- , COD 等。尾矿渗透水对坝下游土壤的污染范围约有 20 km²。该渗透水抬高了地下水位, 加重了土壤盐碱化, 导致土壤水溶氟、全氟的污染, 继而导致牧草的氟污染。

尾矿颗粒比较细, 尾矿冲积摊裸露面积大, 又处于干旱多风地带, 每遇刮风, 尾矿细粒被迁移至库外, 不仅资源受到损失, 而且污染了环境, 稀土元素在土壤环境中会逐渐累积。郭伟等^[9]研

收稿日期: 2020-08-27

基金项目: 内蒙古自治区科技创新引导项目 (KCBJ2018077)

作者简介: 秦玉芳 (1986-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为矿产资源综合利用。

通讯作者: 马莹 (1967-), 女, 教授级高工, 电话: 0472-5179158 (E-mail: btmaying@163.com)。

究发现内蒙古白云鄂博尾矿库边缘 50 m 以内的区域中土壤稀土含量最高可达全国土壤背景值的上百倍,受西北风影响,下风向东南方位污染最为严重。稀土元素可通过食物链富集于人体内,且不属于人体必要的生命元素,长期低剂量摄入稀土对人体各器官、内分泌和免疫功能等具有毒性,导致多种毒害和病变^[10]。白云鄂博尾矿区周边土壤应以预防为主,通过降低尘粉扩散来减少污染^[11]。

1.2 尾矿资源-资源性

1.2.1 尾矿资源量

白云鄂博矿开发利用早期,有 28% 左右的铁未被回收而流失于尾矿中,加之稀土选矿的回收率持续低下,且萤石与铌等有用矿物亦一直未被

回收。现今,白云鄂博尾矿库已然成为一个高含稀土、萤石、并含有铁、铌等多种有用矿物且经过破碎、磨矿的可供二次利用的重要资源。

尾矿库于 2014 年年底闭库,根据内蒙古自治区第五地质矿产勘查开发院 2013 年 12 月编制的《白云鄂博铁矿尾矿库铁稀土多金属矿资源储量核实报告》,截至 2013 年 11 月 30 日,该尾矿库的尾矿资源储量为 19,712.49 万 t,其中稀土品位 (REO) 为 7.01%,按此含量计算,尾矿库中存有稀土氧化物 1381.85 万 t;铁品位 (TFe) 为 15.88%,共含有 TFe3130.34 万 t;铌品位 (Nb_2O_5) 0.138%,含有铌 Nb_2O_5 27.2 万 t;萤石品位 (CaF_2)22.28%,共有萤石 4391.94 万 t。主要资源含量情况见表 1。

表 1 白云鄂博尾矿库资源储量
Table 1 List of resources and reserves of Bayan Obo tailings pond

储量级别 *	尾矿量 / 万 t	铁 (TFe)		稀土氧化物 (REO)		铌金属氧化物 (Nb_2O_5)		氟化钙 (CaF_2)	
		尾矿量 / 万吨	品位 /%	金属氧化 物量 / 万 t	品位 /%	金属氧化 物量 / 万 t	品位 /%	氟化物量 / 万 t	品位 /%
122b	17661.27	17661.27	15.88	1238.06	7.01	24.37	0.138	3934.93	22.28
333	2051.22	2051.22	15.88	143.79	7.01	2.83	0.138	457.01	22.28
合计	19712.49	19712.49	15.88	1381.85	7.01	27.20	0.138	4391.94	22.28

注: * 根据《固体矿产资源 / 储量分类》(GB/T 17766-1999), 122b 是指控制的经济基础储量, 333 是指推断的内蕴经济资源量。

1.2.2 尾矿可资源化利用特性

尾矿库主要接收的是选铁尾矿、选稀土尾矿,白云鄂博矿可分为氧化矿与磁矿,氧化矿经选铁后的尾矿一部分直接排尾矿库,一部分用来选稀土,选完稀土的尾矿排尾矿库。磁矿经选铁后尾矿直接排入尾矿库,大量稀土、萤石、铌等资源也随之堆置于尾矿库中。

尾矿资源具有以下特点: (1) 经过破碎、磨矿: 排入尾矿库的尾矿是来自白云鄂博原矿选铁和选稀土以后的尾矿,已经经过破碎及磨矿环节,再利用时无需破碎; (2) 尾矿成分复杂,有价元素种类、数量丰富: 相对于白云鄂博原矿,尾矿中除铁含量有大幅度降低外,其余元素均相对富集,富含稀土、萤石、铌、铁、磷等多种有用矿物; (3)

选别难度较大: 由于尾矿在尾矿库内存置时间长、排入尾矿库中的尾矿和废水成分复杂,经受长期风化、水浸、氧化及残余药剂污染,矿物表面的物理化学性质已发生变化,给各矿物分选造成一定困难。

2 尾矿资源利用研究进展

白云鄂博尾矿库中蕴藏着丰富的铁、稀土、萤石、铌、钽等宝贵资源,且经选矿富集后尾矿中各资源(除铁外)的品位均有所提升,其价值相当可观。如果任其堆存,定会导致这部分宝贵资源的浪费,而且对生态环境还会造成极大的威胁。为了保护白云鄂博稀土资源,充分回收尾矿中的有价资源,提高白云鄂博资源的综合利用率,

近年来,对于白云鄂博尾矿的利用有一些研究报道。

2.1 选矿回收

2.1.1 工艺矿物学性质研究

近年来,白云鄂博尾矿库备受外界关注,稀土又是该尾矿中最重要的资源。为合理利用该资源,付强等^[12]采用先进技术手段对白云鄂博尾矿中稀土的赋存状态进行研究。结果表明,矿样中稀土有 72.34% 赋存于以氟碳铈矿为主的氟碳酸盐中,26.52% 分布于独居石矿物中,还有 1.15% 分布于易解石及烧绿石矿物中。稀土矿物粒度偏细,大部分分布在 $-45\text{ }\mu\text{m}$,与萤石、磷灰石、霓石及磁铁矿等嵌布关系非常密切。

王绍华等^[13]对白云鄂博尾矿库尾矿中铈、稀土的赋存状态进行研究。结果表明,尾矿中的稀土矿物主要是氟碳铈矿和独居石,比例约为 2:1;铈主要以独立矿物形式存在,其次以类质同象形式和微细包裹体存在于铁矿物、萤石、重晶石、稀土矿物、碳酸盐及硅酸盐矿物中。

白云鄂博矿虽然已经过选铁,尾矿中铁品位依然较高,一般为 16% 左右。为查清尾矿中铁的赋存状态,进而回收利用铁资源,付强等^[14]对尾矿中铁的赋存状态开展了详细研究。结果表明,尾矿中的铁矿物主要为赤铁矿,另有少量磁铁矿和微量褐铁矿,铁在这三种矿物中的占有率达到 66.83%;赤铁矿与磁铁矿的粒度主要分布于细粒级别中,其单体解离度分别为 65.53% 和 49.34%,其连生体主以富连生体居多。

为合理利用尾矿中的萤石资源,黄小宾等^[15]对该尾矿进行工艺矿物学研究。结果表明,稀土尾矿中萤石含量为 26.6%,萤石矿物的单体解离度为 76.50%,萤石与铁矿物、碳酸盐矿物、硅酸盐矿物以及稀土矿物大量连生。

郑强等^[16]对白云鄂博尾矿中铁、稀土、萤石、铈、钍、钍的工艺矿物学性质进行研究。结果表

明,尾矿的矿物组成及其复杂,嵌布粒度微细。尾矿中稀土矿物为氟碳铈矿和独居石,铁元素主要赋存于赤铁矿中,氟元素主要赋存在萤石中,这三种矿物解离度较高,分别为 87.28%, 89.15%, 96.70%。铈元素主要赋存在烧绿石、铈铁矿、铈铁金红石、钛铁金红石等铈矿物中,钍元素主要分散在硅酸盐矿物中,钍元素主要以类质同象的形式赋存于稀土矿物中。

2.1.2 选矿回收

因白云鄂博尾矿库潜在的巨大价值,富含大量稀土、铁、铈、萤石等可回收利用资源,并且由于已经过破碎和磨矿,对回收某些有用矿物而言,其选矿成本会大大降低。近年来,对于从白云鄂博尾矿中选矿回收有用矿物已经有不少报道。

2.1.2.1 铁回收

赵瑞超等^[17]利用高梯度磁选设备对白云鄂博尾矿(TFe=18%)进行了选铁试验研究,在粗选磁场强度 0.8 T、精选磁场强度 0.3 T、矿浆流速 4.167 cm/s、矿浆浓度 20% 的条件下,获得的铁精矿品位为 46.06%、回收率为 53.8%。

王建英等^[18]根据白云鄂博尾矿在 N_2 环境下升温-降温过程中磁化率的变化,确定尾矿经磁化焙烧、弱磁选回收铁的可行性。在该工艺最优条件下得到的铁精矿中的 TFe 由 17% 提高到 61.5%,回收率为 76.8%。

闫毅等^[19]研究了从尾矿中回收铁选矿工艺,试样经一次粗选一次精选弱磁选,获得了弱磁选精矿;弱磁选尾矿经高梯度强磁选-正浮选,正浮选精矿与弱磁精矿合并后为最终精矿,其铁品位为 64.45%、回收率为 58.47%。

杨合等^[20]采用“煤基直接还原-弱磁选”对尾矿进行了铁的回收试验。结果,磁选产品 TFe 品位达到 82.36%,回收率 82.91%,稀土、铈均在磁选尾渣中富集。

2.1.2.2 稀土回收

早在1982年,包头稀土研究院科研人员采用高效稀土捕收剂从总尾矿中回收稀土,稀土精矿品位不仅可以达到60%,而且可以达到68%的特级稀土精矿^[1]。1985年,稀土研究院联合包钢科技处、包钢选矿厂对尾矿坝取来的5 t尾矿进行了选矿小型试验研究。采用水玻璃、H205等药剂组合,经一次粗选、三次精选,获得了品位60.44%、回收率61.23%的高品位稀土精矿和品位27.42%、回收率16.25%的低品位稀土精矿^[21]。

姚志明等^[22]采用浮选工艺回收试样中的稀土矿物,以水玻璃和草酸为调整剂、8#药为捕收剂、2#油为起泡剂,采用1粗3精1扫、中矿顺序返回流程处理试样,可获得REO品位22.23%、回收率72.21%的稀土精矿。

2002年,张文华^[23]采用重选-浮选联合流程和单一浮选流程来富集尾矿库中的稀土。首先对矿泥进行摇床分选试验,去除55%的矿泥,获得重选精矿,对重选精矿进行浮选,稀土品位由原来的7%提高到47.3%。当采用单一浮选流程时,通过一粗一扫二次精选流程,稀土精矿品位可达43.8%,回收率为59.72%。

张永等^[24]采用混合浮选-优选浮选-磁选(浮选)工艺流程处理尾矿库的尾矿,稀土精矿品位达到60%以上,回收率达到87%,同时得到萤石富集物。

李梅等^[25]对白云鄂博尾矿进行了浮选稀土的试验研究。在磨矿细度-74 μm 97%的条件下,采用“一次粗选、三次精选、三次扫选”的闭路浮选流程从白云鄂博尾矿中回收稀土,获得了稀土品位为52.35%、回收率91.28%的稀土精矿。

2.1.2.3 萤石回收

李梅等^[26]以白云鄂博尾矿浮选回收稀土后的尾矿为原料,进行了浮选回收萤石的工艺研究,采用的工艺为:以苛化淀粉和水玻璃的组合药剂作抑制剂进行一段浮选,然后分级磨矿,最后以

酸化水玻璃作抑制剂进行两段浮选,可获得 CaF_2 品位95.37%、回收率68.27%的萤石精矿。

黄小宾^[27]采用两段选矿试验,一段浮选试验时在捕收剂油酸钠,组合抑制剂水玻璃及HY-1,浮选矿浆的pH值是8,采用“1粗3精”浮选工艺流程进行闭路试验。可得到萤石的品位为82.95%,萤石的回收率为80.95%的萤石精矿。对一段浮选精矿磨矿细度-25 μm 82.40%后再进行二段选矿,二段选矿采用“1粗1精-强磁”的工艺流程进行选矿试验。最终得到了精矿的品位(CaF_2)95.32%,回收率44.18%的萤石精矿。

宋常青^[28]对包钢强磁尾矿选稀土后的尾矿中的萤石进行选矿试验研究,采用混合浮选-混合精矿再磨再选-强磁选工艺流程,获得的萤石精矿品位(CaF_2)95.56%,回收率42.81%。

钱淑慧等^[29]使用新型抑制剂,经稀土浮选-混合浮选-混合泡沫再磨-萤石浮选-强磁除杂工艺,得到了含 CaF_2 为95.62%、 SiO_2 为0.69%、 CaCO_3 为0.34%,回收率为59.46%的萤石精矿。

2.1.2.4 综合回收

上述研究结果仅仅能够回收铁、稀土、萤石某一种组分,而对于尾矿中其他组分则不可避免地进行又一次抛弃,形成了资源的又一次浪费。为了一次性回收尾矿资源中各有用元素,避免反复倒选的问题,对于白云鄂博尾矿中有价资源综合利用已有一些报道。

李梅^[30]从白云鄂博尾矿中优先浮选稀土工艺,并对尾矿进行了浮选回收萤石的试验研究。在较优的浮选药剂制度下,采用“一次粗选、三次精选、三次扫选”的闭路浮选流程获得了稀土品位为2.35%、回收率91.28%的稀土精矿;浮选萤石采用的工艺为:以苛化淀粉和水玻璃的组合药剂作抑制剂进行一段浮选,然后分级、磨矿,最后以酸化水玻璃作抑制剂进行二段浮选。可获得萤石精矿品位(CaF_2)95.37%、作业回收率

68.27%。

张悦等^[31]采用“铁、稀土、铌与萤石强磁选-稀土、萤石分别浮选-铌铁还原焙烧-弱磁选”工艺对尾矿中 4 种有价值组分进行综合回收,优化后的联合流程工艺条件下,得到 4 种精矿产品:铁(TFe)、稀土(REO)、铌(Nb_2O_5)和萤石(CaF_2)的品位分别为 74.79%, 30.12%, 0.2410% 和 80.08%,回收率分别为 80.04%, 36.91%, 49.82% 和 75.67%。并利用多种手段揭示了各有价矿物在不同选别阶段的选别行为和耦合关系^[32]。

王鑫^[33]对尾矿进行了不同磁浮工艺综合回收稀土、铁、铌和萤石的试验,并研究了弱磁-浮选-强磁工艺和弱磁-强磁-浮选-焙烧-弱磁工艺对 4 种有价值成分回收率的影响,结果表明,弱磁-强磁-浮选-焙烧-弱磁工艺更适合于高效回收稀土尾矿中的四种有价值成分,得到铁、稀土、铌和萤石粗精矿的回收率分别为 61.55%, 57.33%, 47.96% 和 56.14%,实现了尾矿中有价成分的综合高效回收。

王建英等^[34]以药剂氧化石蜡皂作为脱氟捕收剂,以新型药剂 JN、BYQ 作为选铌捕收剂,采用反、正浮选一粗四精工艺流程,获得了 Nb_2O_5 品位 2.55%,回收率 36.76% 的铌精矿。

2.2 化学法提取回收有价值元素

东北大学王之昌教授团队在氯化法处理白云鄂博尾矿方面做了较多工作,于 2005 年开始从事利用化学方法从白云鄂博总尾矿中富集、提取稀土、铌、钽、钍的研究工作:首次在低温($400 \sim 500^\circ\text{C}$)下(低于尾矿中稀土的氯化温度)通过碳热氯化反应^[35-37]使尾矿中的铁、铌、钙、钡、镁等元素氯化而除去,提高了尾矿的稀土品位;以 SiCl_4 为脱氟剂的加碳氯化处理尾矿后,其中的铁、钙、钡、镁、钾、锰等元素大部分都以氯化物除去,从而提高了尾矿中稀土的品位,氯化后的水不溶物以 SiCl_4 作为脱氟剂进行二次氯化,稀土回收率达 92%^[38];研究了尾矿在低温下的碳热氯化反应,以

SiCl_4 为脱氟剂,对尾矿进行二次碳热氯化反应钽与钼的氯化效果较好,其氯化率均达到了 80%,用磷酸三丁酯(TBP)从氯化的水洗液萃取分离钽,钽的萃取率能达到 85% 以上,钽和钼的萃取率为 40% 和 55%^[39];采用焙烧-氯化法分离富集稀土及回收铌,在 600°C 下稀土氯化率超过 80%,铌的氯化率超过 80%^[40]。

李梅等^[41]以白云鄂博尾矿作为研究对象,通过先浓酸浸出-助剂焙烧-酸浸的工艺路线,研究了白云鄂博尾矿浸出钽的工艺条件。钽的浸出率可达 90%,酸浸渣中铌的品位可达 3% 以上,回收率大于 40%。

苏正夫等^[42]采用 CaCl_2 - NaCl -碳粉混合焙烧-热浓盐酸浸出工艺,有效地将从尾矿中分离出来,浸出液采用铁粉还原-萃取-多级洗夹带-多级洗钽-反萃工艺,制备出的粗氧化钽产品氧化钽含量大于 25%。

李春龙等^[43]进行了硫酸体系的高压浸出、P204 体系萃取浸出液、洗涤有机相、反萃优溶分离铌钽、P350 体系提纯粗钽液、精钽液草酸沉淀、草酸钽煅烧等试验。并获得了 99.9% 的氧化钽和 99.9% 的氧化铌。

郑强等^[44-45]研究了 C - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH 体系焙烧白云鄂博尾矿的反应过程,考察了不同工艺条件对尾矿中稀土矿分解和赤铁矿还原的影响。在最优工艺条件下,赤铁矿可以被有效地还原为磁铁矿,磁选获得 70.01%,回收率 98.19% 的铁精粉,同时,稀土矿物分解成稀土氧化物,稀土浸出率达 98.39%。

Bao 等^[46]采用 CaCl_2 -碳高温活化焙烧-盐酸浸出工艺从白云鄂博尾矿中分离 Sc_2O_3 ,在较优工艺条件下钽浸出率高达 90% 以上,该工艺已获得发明专利。进一步从热力学角度研究 CaCl_2 -碳高温活化焙烧白云鄂博尾矿回收 Sc_2O_3 的理论可行性^[47]。

为实现白云鄂博尾矿中铁、铌、稀土、钽等

有价元素的分离和回收,张波^[48]通过热力学分析与高温模拟试验,探讨了不同温度和还原剂条件下尾矿中金属氧化物选择性还原的热力学条件以及铁、铌、钽、稀土等元素的迁移、分离、富集行为规律,以硅为还原剂可以实现铁氧化物和铌氧化物的选择性还原,冶炼得到铌品位在10%以上的铌铁合金及含钽的稀土富渣。

李梅等^[49]通过考察不同试剂和条件对白云鄂博尾矿中钽的浸出率的影响,对钽的提取工艺进行了研究,通过不同体系酸直接浸出试验、焙烧后盐酸浸出试验、加入不同焙烧剂焙烧后盐酸浸出试验等方法,对原料中的钽进行浸出,确定较佳工艺的优最条件,钽的浸出率高于99%。

马升峰^[50]对稀选尾矿活化分解-HCl浸出钽的工艺进行了研究,通过对活化剂用量、焙烧时间和焙烧温度等工艺条件的研究,确定了较佳钽提取浸出工艺:活化剂用量60%,焙烧温度950℃,焙烧时间1.5 h,盐酸浓度6 mol/L,酸浸时间6 h时,钽的浸出率大于99%。

靳磊^[51]以氯气为氯化剂、活性炭为还原剂,碳热氯化分离铌及其他金属。通过热力学分析了包钢尾矿氯化反应的可行性,根据氯化反应产物熔沸点的不同,通过冷凝与蒸馏,初步实现了尾矿中Nb与Fe、Si等其他元素的分离。铌的氯化率为99.47%,铌的收得率为30%。

Zhang Bo^[52]等采用湿法冶金法从白云鄂博尾矿中分离回收稀土和铌。首先,通过250℃硫酸焙烧和60℃浸出,可以有效地将多金属矿物中的稀土和铌提取到浸出液中。浸出液经过除杂,沉淀得到稀土产品(REO)大于88.65%和铌产品(Nb₂O₅)60.67%,回收率分别为90%和78%。

Xiu-Lan Yu^[53]等对从白云鄂博尾矿中回收稀土、铌、钽进行了研究。尾矿在823 K和873 K之间经过2 h碳热氯化反应,回收了76%~93%的稀土,铌65%~78%,钽72%~92%,铁84%~

91%,氟81%~94%。通过Fe₂O₃的选择性氧化,从低挥发性、超高氯化铁混合物中有效地分离出铌。随后,结合现有的技术,从混合氯化物中分离出稀土和钽。

2.3 尾矿用于制备功能材料

开展尾矿整体利用的研究是矿山实现少尾和无尾化过程最有效的途径,利用白云鄂博尾矿开发高附加值、多功能新材料,做到尾矿利用全资源化、无害化。近年来,国内开始了利用白云鄂博尾矿制备催化、吸附等材料的研究。

2003年,云月厚以白云鄂博选铁尾矿为原料制备吸波材料。在富含铁及多种稀土元素的尾矿中加入2%的磁性及电性介质,经过650℃热处理后,较大吸收量达21 dB,13 dB带宽2.4 GHz^[54]。

内蒙古大学^[55]将稀土尾矿直接制备稀土基掺杂型复合氧化物催化材料,所得掺杂型稀土基复合氧化物催化材料,经系统评价,其在燃料电池阴极氧还原反应领域中具有较好的氧化还原电催化性能。

内蒙古大学^[56]利用建筑垃圾和稀土尾矿烧制成多孔陶粒,并通过碱性水热的方法对其进行沸石化处理,稀土尾矿的添加可显著降低建筑垃圾陶粒的烧结温度,沸石化陶粒具有较大的比表面积,对重金属铅废水具有良好的去除效果,对阴离子磷酸根也有一定去除效果。

内蒙古科技大学^[57]研究白云鄂博尾矿对半焦脱硝的催化性能和作用机理,分别研究单体解离矿相中的赤铁矿和氟碳铈矿的催化脱硝作用,以及赤铁矿-氟碳铈矿连生体矿相的催化脱硝作用,具有催化活性的主要矿物有赤铁矿单体、氟碳铈矿单体以及赤铁矿-氟碳铈矿连生体矿相,并验证了连生体矿相的催化活性高于单体矿相的催化活性。

3 结 语

大量尾矿已成为制约矿山可持续发展,危害矿区及周边生态环境的重要因素,对其综合利用

已成为经济发展和环境保护的双重选择。白云鄂博稀土尾矿作为一种利用价值巨大的二次资源,对其进行综合回收利用不但可使原来资源接近枯竭的矿山重新成为新的资源基地,而且可开辟新型矿物材料及高新材料的科研领域。应加强产学研合作,从尾矿资源特点和条件出发,以资源化、无害化为原则,围绕开发高附加值、多功能新材料作为技术攻关的核心,加强新技术新工艺的开发与应用。这样,白云鄂博尾矿资源才能真正实现高效无废利用,在减少资源浪费的同时,保护和改善生态环境、提高资源利用率,必将产生重大的社会 and 经济效益。

参考文献:

- [1] 张国忠. 白云鄂博矿冶工艺学(上)[M]. 包头:包头钢铁公司科学技术处,1995.
- Zhang G Zh. Technology of mining and metallurgy in Bayan Obo Mine (Part 1)[M]. Baotou: Science and Technology Department of Baotou Iron and Steel Company,1995.
- [2] 郑春丽,张志彬,刘启容,等. 稀土尾矿库区土壤中稀土形态分布规律研究[J]. 稀土,2016,37(2):73-80.
- Zheng Ch L, Zhang Zh B, Liu Q R, et al. Study on the morphology and distribution of rare earth in soil of rare earth tailings pond area [J] Rare Earth,2016, 37(2):73-80.
- [3] 李卫平,孟晔,刘徽,等. 稀土尾矿库周边地下水中稀土元素含量测定与分布规律的研究[J]. 稀土,2020,41(2):63-70.
- Li W P, Meng Y, Liu H, et al. Determination and distribution of rare earth elements in groundwater around a rare earth tailings pond [J]. Rare earths, 2020, 41 (2) : 63-70.
- [4] Jordens A, Cheng Y, Waters K. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals[J]. Minerals Engineering,2013,41(10):97.
- [5] Lai X, Yang X. Geochemical characteristics of the Bayan Obo giant REE-Nb-Fe deposit: constraints on its genesis[J]. Journal of South American Earth Sciences,2013,41(4):99.
- [6] 余永富. 我国稀土矿选矿技术及其发展[J]. 中国矿业大学学报,2001,30(6):537-543.
- Yu Y F. Rare earth mineral processing technology and its development in China [J]. Journal of China university of mining and technology,2001,30(6):537-543.
- [7] 贾艳. 白云鄂博氧化矿选矿技术研究现状及发展方向[J]. 包钢科技,2009,35(2):1-5.
- Jia Y. Research status and development direction of ore dressing technology in bayan obo oxidation mine [J]. Baotou steel science and technology,2009,35(2):1-5.
- [8] 程建忠,侯运炳,车丽萍. 白云鄂博矿床稀土资源的合理开发及综合利用[J]. 稀土,2007(1):70-75.
- Cheng J Zh, Hou Y B, Che L P. Rational Development and comprehensive utilization of rare earth resources in Baiyun Obo deposit [J]. Rare Earth,2007(1):70-75.
- [9] 郭伟,付瑞英,赵仁鑫,等. 内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征[J]. 环境科学,2013,34(5):1895-1900.
- Guo W, Fu R Y, Zhao R X, et al. The status and distribution characteristics of soil rare earth pollution in And around The Baotou Baiyun Obo mining area, Inner Mongolia [J]. Environmental science,2013,34(5):1895-1900.
- [10] 陈祖义. 稀土的环境行为,生物学毒效应与农业应用稀土潜在的危害性[A]. 见:中国稀土学会.第十二届全国稀土元素分析化学学术报告暨研讨会论文集(上)[C]. 北京:中国稀土学会,2007.227-229.
- Chen Z Y. Environmental behavior of rare earths, biological toxic Effect and potential harm of agricultural application of rare earths [A]. See: Chinese Society of Rare Earths. Proceedings of the 12th National Rare Earth Element Analytical Chemistry Academic Report and Symposium (I)[C]. Beijing: Chinese Society of Rare Earths, 2007.227-229.
- [11] 王学锋,许春雪,顾雪,等. 典型稀土矿区周边土壤中稀土元素含量及赋存形态研究[J]. 岩矿测试,2019,38(2):137-146.
- Wang X F, Xu Ch X, Gu X, et al. Study on the content and occurrence form of rare earth elements in soil around a typical rare earth mining area [J]. Rock ore test,2019,38(2):137-146.
- [12] 付强,金建文,李磊,等. 白云鄂博尾矿中稀土的赋存状态研究[J]. 稀土,2017,38(5):103-110.
- Fu Q, Jin J W, Li L, et al. Study on the occurrence state of rare earth in the tailings of Bayan Obo mine [J]. Rare Earth 2017, 38(5):103-110.
- [13] 王绍华,杨占峰,王振江. 白云鄂博尾矿中铌、稀土的赋存状态研究[J]. 有色金属工程,2019,9(11):60-66.
- Wang Sh H, Yang Zh F, Wang Zh J. Research on the occurrence state of niobium and rare earth in Bayan Obo tailings [J]. Nonferrous metal engineering,2019,9(11):60-66.
- [14] 付强,金建文,李磊. 白云鄂博尾矿库中铁的赋存状态

- 研究[J]. 矿冶, 2017, 26(3): 94-98.
- Fu Q, Jin J W, Li L. Research on the occurrence state of iron in the bayan obo tailings pond [J]. Mining & metallurgy, 2017, 26(3): 94-98.
- [15] 黄小宾, 杨占峰, 王振江, 等. 白云鄂博深部稀土尾矿的工艺矿物学[J]. 有色金属: 选矿部分, 2019 (4): 6-15.
- Huang X B, Yang Zh F, Wang Zh J, et al. Process mineralogy of rare earth tailings deep in bayan obo [J]. Nonferrous metals :mineral processing, 2019 (4): 6-15.
- [16] 郑强, 边雪, 吴文远. 白云鄂博稀土尾矿的工艺矿物学研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2017, 38(8): 1107-1111.
- Zheng Q, Bian X, Wu W Y. Study on process mineralogy of rare earth tailings in bayan obo mine [J]. Journal of Northeastern University :natural science edition, 2017, 38(8): 1107-1111.
- [17] 赵瑞超, 张邦文, 李保卫. 白云鄂博稀土浮选尾矿选铁试验研究[J]. 矿产综合利用, 2008(4): 34-38.
- Zhao R Ch, Zhang B W, Li B W. Experimental study on iron concentration of rare earth flotation tailings in Baiyun Obo [J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2008(4): 34-38.
- [18] 王建英, 杜继宇, 张雪峰. 从白云鄂博稀土尾矿回收铁的新工艺[J]. 中国稀土学报, 2017 (35): 413-417.
- Wang J Y, Du J Y, Zhang X F. New technology for recovering iron from rare earth tailings from Bayan Obo mine [J]. Chinese journal of rare earth metals, 2017 (35): 413-417.
- [19] 闫毅, 李梅, 高凯, 等. 从白云鄂博尾矿中回收铁的选矿试验[J]. 金属矿山, 2017(4): 25-28.
- Yan Y, Li M, Gao K, et al. Ore dressing test for recovering iron from the tailings of Bayan Obo mine [J]. Metal Mine, 2017(4): 25-28.
- [20] 杨合, 荣宜, 薛向欣. 包头稀土尾矿回收铁的直接还原研究[J]. 中国稀土学报, 2012 (30): 470-475.
- Yang H, Rong Y, Xue X X. Study on direct reduction of recovered iron from Baotou rare earth tailings [J]. Chinese Journal of Rare Earth Minerals, 2012 (30): 470-475.
- [21] 田俊德, 刘跃. 从包钢选矿厂选铁尾矿中回收稀土研究概况与生产实践[J]. 稀土, 1999, 20(5): 54-58.
- Tian J D, Liu Y. Research situation and Production Practice of Rare earth Recovery from iron tailings in Baotou Steel Concentrator [J]. Rare Earth, 1999, 20(5): 54-58.
- [22] 姚志明, 宋传兵, 张齐. 从白云鄂博尾矿中浮选回收稀土[J]. 金属矿山, 2014 (32): 39-42.
- Yao Zh M, Song Ch B, Zhang Q. Recovery of rare earth from the tailings of Bayan Obo Mine by flotation [J]. Metal Mines, 2014 (32): 39-42.
- [23] 张文华, 郑煜, 秦永启. 包钢选矿厂尾矿的稀土选矿[J]. 湿法冶金, 2002, 21(3): 36-38.
- Zhang W H, Zheng Y, Qin Y Q. Rare earth dressing of tailings in Baotou Steel Concentrator [J]. Hydrometallurgy, 2002, 21(3): 36-38.
- [24] 张永, 马鹏起, 车丽萍, 等. 包钢尾矿回收稀土的试验研究[J]. 稀土, 2010, 31(2): 93-96.
- Zhang Y, Ma P Q, Che L P, et al. Experimental study on recovery of rare earth from tailings of baotou steel [J]. Rare earth, 2010, 31(2): 93-96.
- [25] 李梅, 张栋梁, 柳召刚, 等. 白云鄂博尾矿优先浮选稀土的试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2014(5): 58-61.
- Li M, Zhang D L, Liu Zh G, et al. Experimental study on preferential flotation of rare earth from Baiyun Obo tailings [J]. Non-ferrous Metals :Mineral processing, 2014(5): 58-61.
- [26] 李梅, 高凯, 柳召刚, 等. 白云鄂博尾矿萤石浮选工艺研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2014(6): 55-58.
- Li M, Gao K, Liu Zh G, et al. Research on fluorite flotation of tailings from Baiyun Obo mine [J]. Non-ferrous Metals: Mineral processing, 2014 (6): 55-58.
- [27] 黄小宾. 白云鄂博稀土尾矿萤石提质降杂试验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.
- Huang X B. Experimental study on fluorite extraction and impurities reduction from rare earth tailings in Bayan Obo mine [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2019.
- [28] 宋常青. 白云鄂博氧化矿尾矿中萤石资源回收试验研究[C]. 中国稀土资源综合利用与环境保护研讨会. 2012.
- Song Ch Q. Experimental study on recovery of fluorite resources from oxidized tailings in Bayan Obo mine [C]. Symposium on Comprehensive Utilization of Rare Earth Resources and Environmental Protection in China. 2012.
- [29] 钱淑慧, 李宏静, 高俊德. 白云鄂博氧化矿尾矿中萤石资源回收试验[J]. 现代矿业, 2014 (9): 47-51.
- Qian Sh H, Li H J, Gao J D. Fluorite resource recovery test in oxidized tailings of Bayan Obo mine [J]. Modern Mining Industry, 2014 (9): 47-51.
- [30] 李梅, 韩朝, 高凯等. 白云鄂博尾矿综合回收稀土、萤石的工艺研究[C]. 2014年全国选矿前沿技术大会论文集 2014年.
- Li M, Han Ch, Gao K, et al. Research on the comprehensive recovery process of rare earth and fluorite from Bayan Obo Tailings[C]. Proceedings of the 2014 National Advanced Technology Conference on Mineral Processing 2014.

- [31] 张悦. 白云鄂博稀止尾矿多组分综合回收工艺及耦合关系研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- Zhang Y. Study on multi-component comprehensive recovery technology and coupling relationship of Baiyun Obo Xizhi tailings [D]. Beijing University of Science and Technology Beijing, 2016.
- [32] 张悦, 林海, 董颖博, 等. 白云鄂博地区尾矿中铁、铌、稀土、萤石综合回收研究 [J]. 稀有金属, 2017, 741:799-809.
- Zhang Y, Lin H, Dong Y B, et al. Study on comprehensive recovery of iron, Niobium, rare earth and fluorite from tailings in Baiyun Obo area [J]. Rare Metals, 2017, 741:799-809.
- [33] 王鑫, 林海, 董颖博, 等. 不同磁浮工艺对综合回收某稀土尾矿中稀土、铁、铌和萤石的影响 [J]. 稀有金属, 2014, 38 (5):846-854.
- Wang X, Lin H, Dong Y B, et al. Effects of different maglev processes on the comprehensive recovery of rare earth, iron, Niobium and fluorite from a rare earth tailings [J]. Rare metals, 2014, 38 (5):846-854.
- [34] 王建英, 文登学, 贾艳. 白云鄂博稀选尾矿中铌的回收试验 [J]. 矿产综合利用, 2019 (3):121-126.
- Wang J Y, Wen D X, Jia Y. Study on recovery of niobium from dilute tailings in Bayan Obo [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2019 (3):121-126.
- [35] Zhang L Q, Wang Z C, Tong S X, et al. Rare Earth Extraction from Bastnaesite Concentrate by Stepwise Carbochlorination-Chemical Vapor Transport Oxidation [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35B:217-221.
- [36] Wang Z C, Zhang L Q, Lei P X, et al. Rare Earth Extraction and Separation from Mixed Bastnaesite-Monazite Concentrate by Stepwise Carbochlorination-Chemical Vapor Transport [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33B:661 ~ 668.
- [37] 张丽清, 雷鹏翔, 尤健, 等. 氟碳铈矿精矿在 SiCl_4 存在时的碳热氯化过程 [J]. 有色金属学报, 2003, 13(2):502-505.
- Zhang L Q, Lei P X, You J, et al. Carbon thermally chlorination in the presence of SiCl_4 in the concentrate of cerium fluoride [J]. Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2):502-505.
- [38] 刘嘉. 白云鄂博尾矿加碳氯化反应研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- Liu J. Study on carbon chlorination reaction of Bayan Obo Tailings [D]. Shengyang: Northeast University, 2008.
- [39] 王青春. 白云鄂博尾矿某些稀有元素的提取研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- Wang Q Ch. Extraction of some rare elements from Baiyun Obo tailings [D]. Shengyang: Northeast University, 2008.
- [40] 白丽. 白云鄂博稀土尾矿焙烧—氯化反应的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- Bai L. Study on roasting and chlorination reaction of rare earth tailings from Baiyun Obo [D]. Shengyang: Northeast University, 2008.
- [41] 李梅, 耿金龙, 高凯, 等. 白云鄂博尾矿中钪的浸出及铌富集物制备工艺研究 [J]. 稀土, 2017, 38(5):111-119.
- Li M, Geng J L, Gao K et al. Study on scandium leaching and niobium enrichment preparation technology from Baiyun Obo tailings [J]. Rare Earth, 2017, 38(5):111-119.
- [42] 苏正夫, 包新军, 王志坚, 刘吉波, 吴希桃, 邓志军. 从包钢选矿厂尾矿中回收粗氧化钪的工艺研究 [J]. 中国有色冶金, 2015(5):60-62.
- Su Zh F, Bao X J, Wang Zh J, et al. Research on recovery process of crude scandium oxide from tailings of Baotou steel concentrator [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2015(5):60-62.
- [43] 李春龙, 李永忠. 包钢尾矿中钪资源的综合利用 [J]. 稀土, 2014, 35(5):55-61.
- Li Ch L, Li Y Zh. Comprehensive utilization of scandium resources in tailings of Baotou steel [J]. Rare earth, 2014, 35(5):55-61.
- [44] Qiang Zheng, Xue Bian, Wen-yuan Wu. Iron recovery and rare earths enrichment from Bayan Obo tailings using Coal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - NaOH roasting followed by magnetic separation [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2017, 121:117-155.
- [45] 郑强, 吴文远, 边雪. 白云鄂博尾矿一步法焙烧试验研究 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2018, 39(39):205-210.
- Zheng Q, Wu W Y, Bian X. Experimental study on one-step roasting of Bayan Obo tailings [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science edition, 2008, 39(39):205-210.
- [46] Bao X J, Wang Z J, Zhou D B, et al. Separation of Sc_2O_3 from Bayan Obo tailings processing through an innovative roasting method [J]. Rare Metals, 2015.
- [47] 包新军, 王志坚, 苏正夫, 等. CaCl_2 -碳活化焙烧白云鄂博尾矿回收 Sc_2O_3 热力学分析 [J]. 稀有金属, 2016, 40(3):275-279.
- Bao X J, Wang Zh J, Su Zh F, et al. Thermodynamic analysis of Sc_2O_3 recovery from Bayan Obo tailings by CaCl_2 -carbon roasting [J]. Rare metals, 2016, 40(3):275-279.
- [48] 张波, 刘承军, 姜茂发. 白云鄂博尾矿中有价金属氧化物的选择性还原与富集 [C]. 中国稀土学会 2017 学术年会摘要集, 2017 年.
- Zhang B, Liu Ch J, Jiang M F. Selective Reduction and

enrichment of valuable metal Oxides in the Bayan Obo tailings [C]. Summary of the 2017 Annual Conference of Chinese Society of Rare Earths,2017.

[49] 李梅, 胡德志, 柳召刚, 等. 白云鄂博稀土尾矿中钪的浸出方法研究 [J]. 中国稀土学报, 2013, 31(6):703.

Li Mei, Hu D Zh, Liu Zh G, et al. Research on scandium leaching method of rare earth tailings from baiyun obo mine [J]. Chinese journal of rare earth, 2013, 31(6):703.

[50] 马升峰. 白云鄂博稀选尾矿中钪的提取工艺研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2012.

Ma Sh F. Study on scandium extraction technology of diluted tailings from Baiyun Obo mine [D]. Hohhot Inner Mongolia University, 2012.

[51] 靳磊. 包钢尾矿钪提取冶金热力学与动力学研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2009.

Jin L. Thermodynamic and Kinetics of Niobium extraction from Baotou steel tailings [D]. Baotou Inner Mongolia University of Science and Technology, 2009.

[52] Zhang B, Liu C, Li C, et al. A novel approach for recovery of rare earths and niobium from Bayan Obo tailings[J]. Minerals Engineering, 2014, 65:17-23.

[53] Yu X L, Bai L, Wang Q C. Recovery of Rare Earths, Niobium, and Thorium from the Tailings of Giant Bayan Obo

Ore in China[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2012, 43(3):485-493.

[54] 云月厚, 邵显康, 李国栋, 等. 富含稀土白云选铁尾矿制备的微波吸收材料特性研究 [J]. 稀土, 2003, 24(2):68-70.

Yun Y H, Tai X K, Li G D, et al. Study on the properties of microwave absorption materials prepared from iron tailings from rare earth white cloud [J]. Rare Earth, 2003, 24(2):68-70.

[55] 王蕾. 以白云鄂博稀土尾矿为原料制备稀土基掺杂型复合氧化物催化材料的研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2017. Wang L. Study on preparation of rare earth - based doped composite oxide catalysis materials from rare earth tailings in Baiyun Obo [D]. Hohhot Inner Mongolia University, 2017.

[56] 陈心心. 稀土尾矿基沸石陶粒的制备与应用研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2017.

Chen X X. Preparation and Application of zeolite ceramicite based on rare earth tailings [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2017.

[57] 龚志军. 白云鄂博稀土尾矿催化脱硝作用研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古科技大学, 2019.

Gong Zh J. Catalytic denitrification of rare earth tailings from Baiyun Obo mine [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2019.

Research Overview of Bayan Obo Tailings Pond and its Resource Utilization

Qin Yufang, Ma Ying, Li Na

(State Key Laboratory of Baiyun Obo Rare Earth Resources Researchs and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou, Inner Mongolia, China)

Abstract: In order to lay a foundation for the better utilization of the Bayan Obo tailings resources in the future, this paper summarizes the basic situation of the tailings pond, the characteristics of the tailings resources and the research progress of the utilization of the tailings resources.

Keywords: Bayan Obo tailings; Tailings pond; Resource characteristics; Utilization