

辽宁凤城硼铁矿全流程固体废物放射性特征

李建华, 王亮, 程威, 周越, 陈希, 逢海骋

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要: 辽宁凤城硼铁矿是大型硼、铁、铀共生的多金属矿床, 采用露天开采—选矿—冶金工艺得到铁精矿、五水硼砂和重铀酸盐产品, 生产过程中产生采矿废石、选矿尾矿、水冶尾渣等多种不同性质的固体废物。对全流程工艺过程、产品和固体废物的放射性特征进行了调查, 并对固体废物资源化利用进行了计算分析。结果表明, 铁精矿、硼砂产品的放射性达标, 铀产品为天然放射性物质; 采矿废石、选矿尾矿、碎石、粗砂和硼泥可作为普通固体废物处理处置, 其中碎石和粗砂可作为建筑砂石料使用; 硼泥掺量不超过50%的亚纳米硅晶石, 满足《建筑材料放射性核素限量》(GB 65660—2010)规定的不同建筑材料放射性核素限量要求, 其使用不受限制; 水冶尾渣属于极低放废物, 应建立独立的尾矿库进行处置。

关键词: 硼铁矿; 固废; 放射性; 铀

中图分类号: TL94 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)02-0073-07

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2023.09.02

硼作为战略性矿产资源, 广泛应用于化工、医药、国防军工等领域。中国硼资源主要分布在辽东—吉南地区, 其中辽宁凤城硼铁矿是中国已探明的大型硼、铁、铀共生矿床, 硼资源量占中国固体硼资源总量的58%^[1-2]。该矿床硼镁铁矿与磁铁矿紧密共生, 并含有少量放射性元素铀, 矿床成因类型是以硼镁铁矿/磁铁矿-硼镁石为主的沉积再造矿床^[3]。

凤城硼铁矿采用露天开采、多段选矿、湿法冶金工艺得到铁精矿、硼砂和重铀酸盐产品^[4-5]。生产过程中产生采矿废石、选矿尾矿、水冶尾渣等固体废物^[6-8]。由于矿石中含有放射性元素铀, 铁精矿、硼砂产品放射性含量可能超标。对全流程中产生的固体废物的资源化利用及其处理处置方法, 取决于其放射性活度水平。因此, 对这些固体废物进行取样和试验研究, 以及放射性调查监测、分析和评价, 明确各类固体废物的产量和放射性水平, 旨在为固体废物综合利用、安全处置提供指导。

1 固体废物产出及其主要物理化学特征

1.1 固体废物的产出

辽宁凤城硼铁矿, 包括采矿、选矿、冶金工序, 主要工艺流程见图1, 获得铁精矿、硼砂和重铀酸盐3种产品, 产生采矿废石、选矿尾矿、水冶尾渣等6种不同性质的固体废物。

该矿床采用露天采矿工艺, 围岩主要为蛇纹岩类、粒岩类、透闪石岩类、云母岩类, 岩性致密坚固, 节理裂隙不发育^[9]。采用水平分层缓帮开采法采矿, 平均剥采比2.70, 矿石损失率5.0%, 废石混入率5.0%。露天开采, 得到原矿石, 并产生采矿废石。

采出的原矿石块度为—1 000 mm, 由汽车运输卸入溜井, 经颚式破碎机破碎至—300 mm, 经带式输送机运往选矿厂。选矿工艺流程包括: 1) 破碎、筛分系统, 采用三段一闭路破碎、干选; 2) 磨选系统, 采用两段闭路磨矿、两段磁选; 3) 磁选尾矿系统, 进行铀重选(一段粗选、一段精选); 4) 浮

收稿日期: 2023-10-19

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909800)。

第一作者简介: 李建华(1965—), 男, 湖南衡阳人, 学士, 研究员级高级工程师, 从事地浸采铀、湿法冶金、辐射防护研究工作。

通信作者简介: 王亮(1983—), 男, 陕西汉阴人, 硕士, 高级工程师, 从事地浸采铀、湿法冶金研究工作。

硼系统,采用一段粗选、一段精选、一段扫选。原矿石经磁选—重选—浮选得到铁精矿、硼精矿和铀精矿,其中铁精矿作为产品直接销售,硼精矿

和铀精矿进入冶金工序。选矿过程中,产生粗粒径的碎石、细粒径的砂,以及选矿尾矿等3种固体废物。

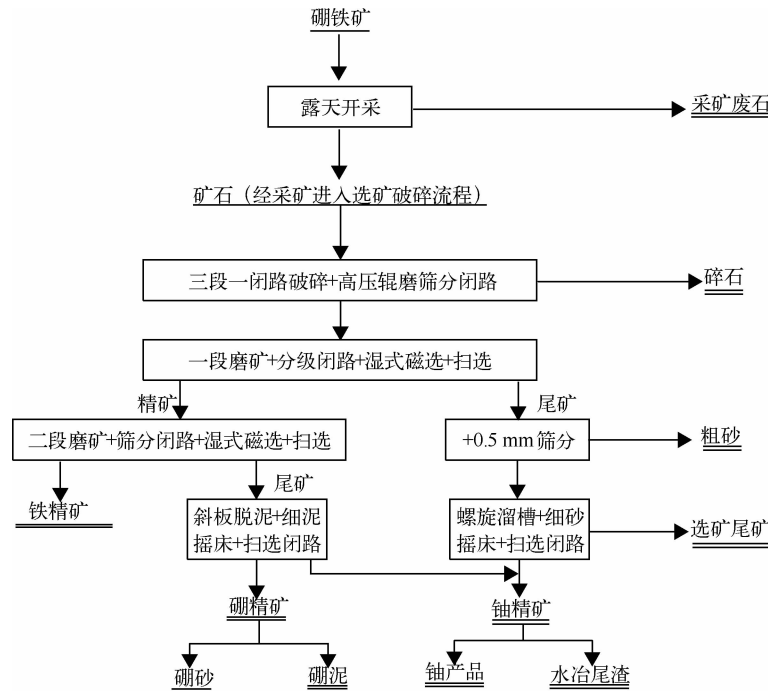


图1 辽宁凤城硼铁矿采选冶工艺流程

Fig. 1 Process flow of Fengcheng paigeite mine in Liaoning Province

以硼精矿为原料,采用碳碱法生产硼砂产品。其主要工艺过程:硼精矿粉经煅烧,加碳酸钠溶液,通入二氧化碳气体在0.6~1.0 MPa压力和120~150℃温度下进行碳解;碳解液分离除渣后,结晶得到十水硼砂;十水硼砂再经过重结晶、分离、干燥工序,得到五水硼砂产品。碳碱法产生的主要固体废物为硼泥。硼泥外观浅棕色,具有一定黏性,含水约30%,pH为8~10。

以铀精矿为原料,采用常压酸法搅拌浸出,浸出液经离子交换—沉淀得到重铀酸盐产品;搅拌浸出后物料经固液分离,产生的固体废物为水冶

尾渣。该水冶尾渣,放射性活度浓度较高,需要按放射性固废处理处置。

1.2 固体物料的物理化学特征

采矿获得的原矿石,矿物组成较复杂,有用矿物主要为磁铁矿,硼镁铁矿、硼镁石和晶质铀矿次之。脉石矿物主要为蛇纹石,金云母、白云母、滑石、透闪石、橄榄石、长石、石英、绿泥石和硅镁石等次之。

原矿石的多元素化学成分分析结果见表1,矿石中铁的物相分析结果见表2,硼的物相分析结果见表3。

表1 原矿石多元素化学分析结果

Table 1 Chemical composition of raw ore

组分	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO
含量/%	29.65	15.54	25.12	5.36	18.15	0.15	1.64	24.63	0.085
组分	K ₂ O	Na ₂ O	Cu	P	S	U	Ig	TFe/FeO	
含量/%	0.47	0.12	0.005 0	0.043	1.01	0.008	8.18	1.90	

表 2 矿石中铁的物相

Table 2 Mineral composition of iron in raw ore

铁相	磁铁矿中铁	赤(褐)铁矿中铁	硼镁铁矿中铁	碳酸盐中铁	硫化物中铁	硅酸盐中铁	合计
分布率	72.91	0.87	18.13	0.44	2.52	5.13	100.00

表 3 矿石中硼的物相

Table 3 Mineral composition of boron in raw ore

硼相	硼镁铁矿中 B ₂ O ₃	硼镁石中 B ₂ O ₃	磁铁矿中 B ₂ O ₃	硅酸盐中 B ₂ O ₃	合计
分布率	45.90	31.16	17.16	5.78	100.00

原矿石的扫描电镜背散射电子像(图 2)表明,晶质铀矿是主要含铀矿物,呈浸染状或斑点状,分布于硼镁石磁铁矿、含磁铁矿蛇纹岩矿石或含磁铁矿硅镁石岩中。此外,晶质铀矿还被硼镁石磁铁矿穿插交代,其边缘呈不规则状,偶见不完整立方体和八面体晶形;黑色,有沥青光泽和棕黑色条痕,不透明;具弱磁性和强放射性,铀矿颗粒大小悬殊,大者 2 mm,小者 0.01 mm。晶质铀矿主要是与磁铁矿、硼镁石连生,且呈不规则状接触。

固体物料中主要有害组分是铀及其放射性衰变子体(²³⁸U 衰变系)。在²³⁸U 衰变系中,存在²³⁸U、²³⁴U、²³⁰Th、²²⁶Ra、²¹⁰Pb等 5 个长寿命核素^[10-11]。按《可免于辐射防护监管的物料中放射性核素活度浓度》(GB 27742—2011)规定,其中任何一个核素的活度浓度≤1.0 Bq/g 即为豁免废物。

从采—选—冶全流程分析,该硼铁矿产出铁精矿、硼砂、铀 3 种产品,以及采矿废石、选矿尾

矿、硼泥、水冶尾渣等固体废物,这些物质的主要物理化学特征见表 4。

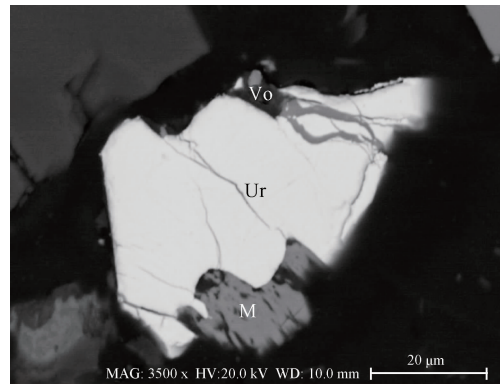


图 2 粒状晶质铀矿(Ur)边缘嵌布磁铁矿(M)和硼铁矿(Vo)

Fig. 2 Marginal distribution of magnetite and bornite in granular crystalline uranium deposits

表 4 产品和固体废物主要物理化学特征

Table 4 Main physical and chemical characteristics of products and solid waste

物料	主要物理化学性质	质量/(万t)	相对质量比/%
铁精矿	-0.074 mm 占 90%,含水率 8%,w(Fe)=56.0%,w(B ₂ O ₃)=4.31%,w(U)=0.004 4%		
产品	五水硼砂 白色结晶粉末,相对密度 1.815		
	铀产品 重铀酸钠,含水率 30%~40%		
采矿废石	平均密度 2.74 t/m ³ ,岩石硬度 10~14	540	82.31
碎石	5.0~10.0 mm,主要矿物硼镁石、蛇纹石、石英、长石	20.1	3.05
固体	粗砂 0.5~5.0 mm,主要矿物硼镁石、蛇纹石、石英、长石,含水率 3.0%	6.89	1.05
废物	硼泥 浅棕色泥状,可塑性指数 2.5~3.0,主要组成 MgO、SiO ₂ ,含水率约 30%,pH 约 9.8	47.5	7.24
	选矿尾矿 -0.074 mm 占 90%,矿浆浓度 30%,平均干密度 1.45 t/m ³	39.0	5.94
	水冶尾渣 -0.074 mm 占 90%,含水率 25%	2.68	0.41

2 产品和固体废物的放射性调查

2.1 固体废物存放场所的 γ 剂量率监测

采用 HD-2000 智能 γ 辐射仪,现场测量露天采场、排土场、选矿尾矿库、水冶尾矿库、硼泥等现有大宗固体废物存放场所。 γ 值高于本底水平 3 倍以上的,认为是放射性异常点。异常点连续 20 m 以上的,认为是放射性异常带。对放射性异常

点和放射性异常带,取样进行化学分析,确定固体废物的放射性水平和类别。2019 年辐射环境丹东凤城站监测的空气吸收剂量率时均值为 104.5~160.8 nGy/h,年均值为 113.7 nGy/h^[12]。以空气吸收剂量率年均值作为本底水平,铀水冶尾矿库、选矿尾矿库的空气吸收剂量率存在放射性异常(表 5);其余场所的放射性水平略有升高,但未达到异常值。

表 5 固体废物存放场所的 γ 剂量率

Table 5 γ dose rate of solid waste in storage sites

取样地点	固体废物名称	样品数量	γ 剂量率/(nGy/h)	备注
排土场	采矿废石	40	85~129	
铀水冶尾矿库	水冶尾渣	40	960~4 236	放射性异常
选矿尾矿库	选矿尾矿	40	220~435	放射性异常
建材碎石堆场	碎石	30	208~250	
建筑砂堆场	粗砂	36	156~175	
硼泥堆场	硼泥	30	134~197	

2.2 样品采集和检测

采集方法:以取样地点中心为圆心,在圆周上采用梅花形布点,每个取样点均采集垂直深度为 10 cm 范围内的表层物料,将 6 个采样点的物料现场混合后取 5 kg 样品装入 2 层塑料袋内密封,再置于布袋中保存^[13-14]。

采用 FYFS-2002K 型全自动低本底多道 γ 能谱仪,依据土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法(GB/T 11743—2013),对样品进行检测。当检验

样品中天然放射性衰变链基本达到平衡后,在与标准样品测量条件相同的情况下,采用能谱仪对其进行镭-226、钍-232、钾-40 比活度测量。

2.3 铁精矿、硼砂产品的放射性调查

经取样检测,铁精矿、硼砂的放射性核素活度浓度见表 6。可以看出,铁精矿、硼砂放射性核素活度浓度低于豁免水平,铁精矿、硼砂产品质量标准对放射性含量没有特别规定,故认为铁精矿、硼砂的放射性达标。

表 6 铁精矿和硼砂的放射性核素活度浓度

Table 6 Specific activity concentrations of iron concentrate and borax

物料名称	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb
铁精矿	0.312~0.343	0.301~0.339	0.295~0.344	0.168~0.256	0.265~0.280
硼砂	0.015~0.019	N. D	N. D	0.210	0.012

2.4 固体废物放射性调查

从水冶尾矿库和选矿尾矿库采集铀水冶尾矿和选矿尾矿样品,检测其中的放射性核素活度浓度,结果见表 7。可以看出,除水冶尾渣属于极低放固体废物外,其他固体废物的放射性核素活度浓度均低于限值,可以作为普通固体废物处理

处置^[15]。

水冶尾渣中的²³⁸U、²³⁴U、²³⁰Th、²²⁶Ra、²¹⁰Pb 等 5 个长寿命核素的活度浓度均高于 1.0 Bq/g,应按照《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行)》(HJ 1114—2020)处置。

表 7 固体废物的放射性核素活度浓度
Table 7 Specific activity concentration of solid waste

物料名称	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb
水冶尾渣	5.45~7.02	5.44~7.11	10.1	8.93~12.0	5.46~5.75
选矿尾矿	0.343~0.696	0.373~0.680	0.389~0.665	0.389~0.695	0.372~0.632
采矿废石	0.050~0.065	N. D	N. D	0.042~0.065	0.058~0.060
建材碎石	0.396	0.392	0.400	0.400	0.394
建筑砂	0.247~0.346	0.274~0.314	0.333	0.259~0.333	0.265~0.308
硼泥	0.173~0.325	0.329	0.310	0.397	0.012~0.334

3 固体废物资源化利用放射性分析

凤城硼铁矿破碎和重选工序,分别产出建材碎石和建筑砂。建材碎石主要含硼镁石、蛇纹石、石英、长石等矿物,粒度为 5.0~10.0 mm,较均匀。建筑砂主要矿物是硼镁石、蛇纹石、石英、长石,粒度为 0.5~5.0 mm,含水率为 3.0%。两者的放射性均达到豁免水平,可以作为建筑砂石料使用。

硼精矿经碳碱法生产硼砂产生的硼泥呈浅棕色,可塑性指数为 2.5~3.0,主要组成为 MgO 、 SiO_2 。为充分利用其中的碱、硼、镁、硅等组分,拟将硼泥作为原料,制备亚纳米硅晶石,实现硼泥整体化高价值利用。作为一种建材,亚纳米硅晶石应满足《建筑材料放射性核素限量》(GB 65660—2010)^[16]规定的不同建筑材料放射性核素的限量要求。在亚纳米硅晶石其他原料不含放射性核素

的前提下,对不同硼泥掺量的内照射指数(I_{Ra})和外照射指数(I_{r})进行计算,结果见表 8。

$$I_{\text{Ra}} = \frac{C_{\text{Ra}}}{200},$$

式中: I_{Ra} —内照射指数; C_{Ra} —建筑材料中天然放射性核素镭-226 的放射性比活度, Bq/kg ; 200—仅考虑内照射情况下,GB 65660—2010 规定的建筑材料中放射性核素镭-226 的放射性比活度限值。

$$I_{\text{r}} = \frac{C_{\text{Ra}}}{370} + \frac{C_{\text{Th}}}{260} + \frac{C_{\text{K}}}{4\ 200},$$

式中: I_{r} —外照射指数; C_{Ra} 、 C_{Th} 、 C_{K} 分别为建筑材料中天然放射性核素镭-226、钍-232、钾-40 的放射性比活度, Bq/kg ; 370、260、4 200 分别为仅考虑外照射情况下,GB 65660—2010 规定的建筑材料中放射性核素镭-226、钍-232、钾-40 在其各自单独存在时的限值。

表 8 不同硼泥掺量条件下亚纳米硅晶石的内照射指数和外照射指数
Table 8 Internal exposure index and external exposure index of sub-nanometer silica stone under different boron mud content conditions

硼泥掺量/%	40	50	60	70	80	90	100
内照射指数(I_{Ra})	0.79	0.99	1.19	1.39	1.59	1.79	1.99
外照射指数(I_{r})	0.68	0.91	1.13	1.36	1.59	1.81	2.04

由表 8 可看出,当硼泥掺量低于 50%时,亚纳米硅晶石的内照射指数(I_{Ra}) ≤ 1.0 ,外照射指数(I_{r}) ≤ 1.3 ,按照《建筑材料放射性核素限量》(GB 65660—2010)规定,可以作为 A 类装饰装修材料,该装饰装修材料产销与使用范围不受限制;当硼泥掺量低于 60%时,亚纳米硅晶石的 $I_{\text{Ra}} \leq$

1.3, $I_{\text{r}} \leq 1.9$,可以作为 B 类装饰装修材料,不可用于 I 类民用建筑的内饰面,但可用于 II 类民用建筑物、工业建筑内饰面及其他一切建筑的外饰面;当硼泥掺量为 100%时, $I_{\text{r}} \leq 2.8$,可作为 C 类装饰装修材料,只可用于建筑的外饰面及室外其他用途。

4 结论

辽宁凤城硼铁矿生产的铁精矿、硼砂产品,其放射性核素活度浓度低于豁免水平,产品放射性水平达标。

采矿废石、选矿尾矿、碎石、粗砂和硼泥的放射性核素活度浓度均低于限值,可作为普通固体废物处置。水冶尾渣,属于极低放废物,应按照《伴生放射性物料贮存及固体废物填埋辐射环境保护技术规范(试行)》(HJ 1114—2020)处置。碎石和粗砂主要矿物是硼镁石、蛇纹石、石英、长石,放射性均达到豁免水平,可作为建筑砂石料使用。硼泥可作为原料,制备亚纳米硅晶石;在其他原料不含放射性核素的前提下,硼泥掺量不超过50%的亚纳米硅晶石,其使用不受限制。

参考文献:

- [1] 李艳军,韩跃新. 辽宁凤城硼铁矿资源的开发与利用[J]. 金属矿山,2006(7):11-14.
- [2] 刘然,薛向新,姜涛,等. 硼铁矿综合利用概况与展望[J]. 矿产综合利用,2006(2):33-37.
- [3] 赵宇霆,李子颖,郭春影. 辽宁翁泉沟铁-硼-铀矿床成矿年度学研究[J]. 铀矿地质,2021(3):433-435.
- [4] 张涛,梁海军,薛向欣,等. 重选回收辽宁凤城硼铁矿中铀矿物研究[J]. 铀矿冶,2009,28(1):1-4.
- [5] 吴旭红,张建国,王洪明,等. 从某含铀硼铁精矿中浸出铀的试验研究[J]. 铀矿冶,2014,33(3):134-138.
- [6] 刘双安. 凤城硼铁矿石选矿试验研究[J]. 金属矿山,2007(5):47-50.
- [7] 安静,薛向欣,程恩庆,等. 硼铁矿资源综合利用过程的环境问题及防治措施[J]. 矿业研究与开发,2009(4):85-87.
- [8] 余兴昌. 辽宁凤城硼镁铁矿尾矿资源化利用工艺研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2014.
- [9] 中冶北方工程技术有限公司. 辽宁省凤城翁泉沟硼铁矿资源综合利用及硼化工基地建设项目可行性研究报告[R]. 大连:中冶北方工程技术有限公司,2007.
- [10] 陈万金. 辐射及其安全防护技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [11] 王鉴. 中国铀矿开采[M]. 北京:原子能出版社,1997.
- [12] 中华人民共和国生态环境部. 2019年全国辐射环境质量报告[R]. 北京:中华人民共和国生态环境部,2020.
- [13] 赵玉容,李向阳,周星火. 某铜铀共生尾砂放射性监测及其作为建筑材料的可行性[J]. 铀矿冶,2010(4):219-221.
- [14] 魏广芝. 某稀土冶炼厂放射性污染源项调查[J]. 铀矿冶,2012(3):146-151.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 可免于辐射防护监管的物料中放射性核素活度浓度:GB 27742—2011[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 建筑材料放射性核素限量:GB 6566—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2010.

