

钨尾矿综合利用研究进展

李世涛^{1,2}, 王飞旺^{1,2}, 杨斌³, 戴惠新¹, 唐冬冬^{1,2}, 吴志鹏^{1,2}, 武立伟^{1,2}, 陆一铭^{1,2}

- 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
- 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102268;
- 云南迪庆有色金属有限责任公司, 云南 迪庆 674401

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)01-0127-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.01.005

摘要 我国钨矿资源丰富, 储量居世界首位, 但随着钨矿资源的不断开发, 导致大量钨尾矿的产生。钨尾矿是钨矿选矿过程中产生的固体废弃物, 其中还有大量有价元素和重金属, 长期堆存不仅浪费资源, 占用大量土地资源, 还可能对环境造成污染。分析了我国钨尾矿资源的现状及特点, 论述了钨尾矿堆积对环境的影响, 详细综述了钨尾矿综合利用的现状, 主要包括有价组分的回收与材料制备等。在有价组分回收方面, 通过物理选矿和化学浸出等技术手段, 可以有效提取回收 W、Mo、Bi、Rb、Cu 等有价金属和石英、萤石等非金属矿物; 在制备材料方面, 钨尾矿可用于制造水泥、微晶玻璃、多孔陶瓷和地质聚合物等。最后指出了钨尾矿综合利用研究存在的问题和发展方向, 旨在为钨尾矿的回收利用提供参考。

关键词 钨尾矿; 综合利用; 微晶玻璃; 建筑材料

0 引言

钨是一种重要的战略金属, 具有良好的导电性和导热性、较高的熔点等优异性能, 广泛应用于硬质合金、机械制造、电子、航天导航等领域, 被称为“工业牙齿”^[1-3]。我国拥有世界上最大的钨矿资源储量和钨精矿产量, 素有世界钨都之称^[4-5]。

近年来, 钨矿资源愈发“贫细杂”化, 原矿 WO_3 品位一般为 0.1%~0.8%, 导致了每生产 1 t 钨精矿大约产生 9 t 以上钨尾矿^[6-7]。钨尾矿中除了含有钨元素外还含有 Mo、Bi、Rb 等有价元素, 具有巨大的利用价值, 但我国钨尾矿利用率较低, 粒度较细且泥化严重, 主要堆存于尾矿库中, 导致部分有价元素难以有效利用, 造成资源浪费。此外, 钨尾矿库占用大量土地, 限制了土地的资源利用效率, 同时尾矿库还面临倒塌、泄露的风险, 存在极大的安全隐患。钨尾矿中还存在 W、Pb、As、Cd、Ni、Mn 等有毒重金属, 这些重金属不仅可能通过尾矿库渗漏或径流进入地表水和地下水, 污染水源, 而且可能渗入土壤, 对生态系统和人类健康造成威胁。因此, 开展钨尾矿资源的综合利用研究显

得尤为必要和关键。目前, 钨尾矿综合利用的研究主要包括有价组分的回收和制备材料, 如制备水泥、微晶玻璃、陶瓷和地质聚合材料等。

1 我国钨尾矿资源现状

根据美国地质局 2024 年公布的数据显示, 中国钨储量为 230 万 t, 占全球钨资源储量的 52.27%, 居世界首位^[8]。据统计, 我国每年钨尾矿的排放量为 60 万 t 以上, 占原矿量的 95%, 目前堆存量已达 1 600 万 t^[9]。

我国钨尾矿主要排放地区是江西和湖南, 其次是河北、广西和广东, 和探明的钨矿储量区域相一致^[9]。钨尾矿主要由脉石矿物和围岩矿物组成, 主要含有萤石、石英、石榴子石、长石、云母和方解石等非金属矿物, 并含有 W、Mo、Bi 等少量的金属元素, 主要化学成分包括 Si、Ca、Mg 等^[10]。

钨矿床常伴生 Sn、Mo、Bi、Cu、Pb、Zn、Sb、Be、Co、Au 和 Ag 等有价元素^[11], 由于我国早期选矿技术不成熟, 少量 W、Bi、Mo、Rb 等有价元素和萤石、石英等非金属矿物留存在部分钨尾矿中, 具体成分和含量见表 1^[12-19]。

收稿日期: 2024-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52364033); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金项目 (BGRIMM-KJSKL-2023-12); 云南省科技厅科技计划项目 (202401AU070174)

作者简介: 李世涛 (2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事尾矿资源综合利用, E-mail: list06040626@163.com。

通信作者: 杨斌 (1989—) 男, 本科, 工程师, 主要从事资源综合利用, E-mail: 18287752773@163.com。

表 1 部分钨尾矿中有价组分的含量^[12-19] /%

Table 1 Content of valuable components in tungsten tailings^[12-19]

组分	WO ₃	Cu	Zn	Bi	Mo
含量	0.039~5.450	0.008~2.540	0.014~0.270	0.013~1.050	0.003~0.420
组分	Rb ₂ O	Li ₂ O	K ₂ O	CaF ₂	SiO ₂
含量	0.010~0.140	0.340~7.310	0.030~4.330	2.300~38.760	5.400~81.140

2 有价组分的回收

钨尾矿中少量 W、Bi、Mo、Rb 等有价金属元素和萤石、石英等非金属矿物的回收利用是提高钨尾矿资源利用率的重要方面,同时由于选矿技术和尾矿二次利用技术的不断进步,也使得回收其中的有价组分成为可能。通过选冶综合回收其中有价组分,可有效提高钨尾矿资源综合利用率。

2.1 金属元素的回收

目前,钨尾矿中金属元素的回收主要集中在 W、Bi、Mo 和 Rb 等。其中,钨尾矿中的 WO₃ 品位低,尾矿粒度细,常规药剂和技术手段难以进行有效回收利用,通常采用“重—浮”或“重—磁—浮”等联合工艺对其进行回收;铋和钼由于其良好的天然可浮性,经过单一的浮选即可进行回收;铷则往往通过“氯化焙烧—浸出”的工艺进行回收利用。部分钨尾矿中还残留有 Cu、Zn、Li 和 K 等有价金属元素,但由于其含量较低、嵌布关系复杂、经济价值较低等原因,目前针对钨尾矿中 Cu、Zn、Li 和 K 的回收研究较少。随着未来选矿技术的进一步成熟,应加强对钨尾矿中 Cu、Zn、Li 和 K 等有价金属元素回收的研究,实现钨尾矿高值化利用。

2.1.1 钨、铜、锌

有价元素钨在钨矿的选别过程中已被富集,因此存在于钨尾矿中的 WO₃ 品位通常较低,而尾矿粒度较细,回收利用难度较大,常规的工艺和单一药剂难以有效回收,需要采用新设备、组合药剂或联合工艺对钨进一步回收利用^[6]。在回收钨的过程中,硫化矿物如 CuS、ZnS 等可能会对钨精矿质量造成影响,所以再回收钨的同时,可以考虑将硫化矿物如 CuS、ZnS 作为伴生金属先进行回收,然后再进行钨的富集。

何桂春^[20]以江西某含 WO₃ 0.04% 的黑钨尾矿为研究对象,先浮选硫化矿物,再采用水玻璃作抑制剂、GYB+GYR 作组合捕收剂、硝酸铅作活化剂从钨尾矿中回收钨,钨精矿 WO₃ 品位提高到 27.43%,回收率提高到 53.76%。陈江安^[21]以赣南某钨尾矿为研究对象,采用离心机+摇床联合工艺得到了 WO₃ 品位 30.54%、回收率 63.74% 的钨精矿。邓巧娟^[22]对湖南某钨尾矿,采用“硫化矿物浮选—强磁富集—黑钨矿浮选”的

联合工艺,获得铜和锌品位分别为 10.10% 和 12.05%,回收率分别为 65.03% 和 61.03% 的铜锌混合精矿,WO₃ 品位为 30.15%、回收率为 54.40% 的黑钨精矿。

钨尾矿中的钨一般分布在-0.038 mm 粒级内,可采用浮选工艺进行回收,但常规的浮选工艺和单一捕收剂并不能获得合格的钨精矿,所以在浮选工艺前常常会经过强磁选将钨初步富集,后添加组合捕收剂进行综合回收。为防止影响钨精矿的质量,钨尾矿原料需进行脱硫处理,而硫化矿物如 CuS、ZnS 的回收利用方面研究较少,造成资源浪费,如何在再回收钨的同时对 CuS、ZnS 进行有效回收利用可能会成为下一步的研究方向。

2.1.2 铋、钼

钨矿物具有较高的密度,通常通过重选的方法进行富集,在此过程中,钨的伴生有价元素铋和钼具有良好的天然可浮性,在重选过程中会浮于液面表层,流入尾矿,造成资源综合回收率较低^[23]。因此,为了提高资源的综合利用率,必须对铋和钼进行回收利用。铋和钼的天然可浮性好,又通常以辉钼矿、辉铋矿的形式在钨尾矿中存在,可采用铋钼混合浮选后浮选分离的方法对其进行回收。

陈杜娟^[24]等对含钼 0.022% 的江西重选钨尾矿,用石灰作 pH 调整剂、水玻璃为抑制剂、煤油作捕收剂、松醇油作起泡剂,最终获得了钼品位为 46.520%、回收率为 50.95% 的钼精矿。王晨亮^[25]发现广东某钨矿重选尾矿中铋、钼以硫化矿物的形式存在,有利于浮选,采用石灰作 pH 调整剂、水玻璃为抑制剂、硝酸铅作活化剂、GQ-3 和丁基黄药作捕收剂,通过铋钼混选—铋钼分离流程,可获得铋品位为 31.37%、回收率为 74.24% 的铋精矿,钼品位为 46.68%、回收率为 81.50% 的钼精矿。杨斌清^[26]对江西某钨尾矿进行综合回收铋和钼的实验研究,采用先分支串流混合浮选再分离浮选的新工艺,获得了铋品位 14.80%、回收率 86.70% 的铋精矿,钼品位 46.33%、回收率 67.12% 的钼精矿。

钨尾矿中铋和钼一般以辉钼矿、辉铋矿的形式存在,且含量一般较低,而脉石矿物如石英、长石等非金属矿物的含量较高,导致铋钼通过常用的混合浮选—浮选分离流程处理后难以达到较高的回收率,且存在药剂消耗较高的问题。因此,未来的研究重点应集中

在开发更环保的药剂和技术、提升资源利用率以及优化流程以降低处理成本等方面。

2.1.3 铷、锂、钾

铷、锂和钾是战略性的稀有金属,综合回收利用价值较高,在钨尾矿中,锂主要赋存在云母矿物中,而云母矿物可浮性较好,因此通常采用浮选工艺回收含锂云母矿物;钾通常以钾长石的形式存在于钨尾矿中;而铷是典型的分散性元素,不以单独矿物的形式存在,常伴生在含锂云母、钾长石矿物中。钨尾矿综合利用中,通常只限于回收铷,对锂、钾的回收研究较少。

冯章标^[27]采用反浮选脱钙—铷正浮选原则流程从某高钙钨尾矿中回收铷,可获得铷品位 0.214%、回收率 71.04% 的铷精矿。王威^[28]采用氯化焙烧—浸出工艺从赣州某含铷 0.14% 的钨尾矿中进行提取铷的实验研究,尾矿加氯化钙与氯化钠进行 950 °C 焙烧 2 h,然后室温水浸 1 h,最佳条件下,铷的浸出率可达 88.6%。王威^[29]针对赣州某含锂 0.34% 的钨尾矿,采用浮选—氯化焙烧—浸出工艺来实现锂的综合回收,用碳酸钠、水玻璃作抑制剂,石油磺酸钠、十二胺作捕收剂,松醇油作起泡剂,浮选可得到锂品位为 1.18%、回收率 28.69% 的锂精矿,锂精矿加氯化钙与氯化钠进行 950 °C 焙烧 1 h,然后 50 °C 浸 2 h,锂的浸出率达到 98.80%。杨华玲^[17]选取江西赣州某含铷 0.14%、锂 0.34% 和钾 4.33% 的黑钨矿尾矿,采用氯化焙烧—水浸工艺,钨尾矿与氯化钙、氯化钠按质量比 3 : 3 : 10 混合,在 950 °C 下焙烧 2 h,然后在固液比 2 : 1 的条件下常温浸出,结果铷、锂、钾浸出率分别为 87.60%、75.9% 和 75.6%。

铷从云母、长石中的提取具有一定难度,传统的提取工艺较复杂,成本较高,能耗较大,目前从钨尾矿中回收铷、锂、钾主要通过氯化焙烧工艺,因为这些碱金属能够与氯化剂反应生成易溶的氯化物,便于后续浸出回收。其主要缺点包括高温条件下设备易腐蚀以及氯化剂可能对环境造成污染。未来研究的重点在于降低焙烧温度、开发更环保的氯化剂,优化工艺条件和开发新型浸出剂也是潜在的改进方向。

2.1.4 铍

铍作为轻稀有金属,是原子能、火箭、导弹、航空、航天以及冶金工业中不可缺少的宝贵材料^[30]。目前,我国铍冶炼最常用的原料是绿柱石,但随着铍资源应用范围的进一步扩大,自然界中绿柱石资源趋于枯竭,因此从尾矿中回收绿柱石具有十分重要的意义。

滇西某钨尾矿属于氧化矿,其中 BeO 的含量为 0.85%,主要以绿柱石的形态存在,张志峰^[31]针对该选钨尾矿,采用正浮选回收萤石—反浮选回收绿柱石的工艺流程,用油酸和 GY-101 作萤石捕收剂,十二胺醋

酸盐、十八胺醋酸盐以及 GP 合剂作反浮选捕收剂,可得 BeO 品位为 7.5%、回收率为 60.65% 的绿柱石精矿。谢义莲^[32]采用“碱法粗选—酸法精选”工艺回收江西九龙脑矿区黑钨矿重选尾矿中的绿柱石,粗选用 Na₂S 作调整剂、油酸作捕收剂,粗精矿过滤脱药后,以氢氟酸作调整剂、HM-11 作捕收剂进行精选,浮选实验可获得 BeO 品位为 8.23%、回收率为 63.34% 的绿柱石精矿。吴夫彬^[33]以黑钨矿重选尾矿为研究对象,回收黑钨尾矿中的绿柱石,实验结果表明碱性流程处理比酸性流程处理能获得更好的选别指标,用碳酸钠作 pH 调整剂、氢氧化钠作抑制剂、三氯化铁作活化剂、油酸作捕收剂分批次添加,可获得 BeO 品位为 9.7%、回收率为 92.23% 的绿柱石精矿。

从钨尾矿中回收绿柱石主要采用碱性浮选流程,因为这种方法能有效降低矿物的表面张力,提高浮选效率。然而,碱性浮选可能对环境造成影响,同时也增加了处理成本。未来的研究重点可集中在优化浮选工艺、开发绿色无害的浮选剂、探索新技术(如超声波辅助浮选),以实现更高效和可持续的资源回收。

2.2 非金属矿物的回收

钨尾矿中的成分主要为萤石、石英、石榴子石、长石、云母、方解石等非金属矿物,其中有综合回收利用价值的是萤石、石榴子石、石英和长石^[34]。萤石的回收主要为浮选工艺。石英和石榴子石大部分通过浮选的方法可以有效回收。但长石的回收却少有涉及,应加强对长石回收的研究,促进真正无尾化绿色矿山的实现。

2.2.1 萤石

萤石是我国 24 种战略性矿产之一,是生产氢氟酸的原料,氟的重要来源^[35]。我国萤石储量居世界前列,但 43% 为伴生共生矿产,矿石品位低、难选。钨尾矿中含有丰富的萤石资源,能够通过浮选等工艺有效回收,利用尾矿回收萤石还能减少尾矿堆存的环境压力,实现资源的循环利用^[13]。

汪志平^[36]为有效利用含 CaF₂ 20.45% 的江西某钨尾矿,确定了高梯度磁选预富集萤石—萤石高效浮选的流程,用 GYOZ 作萤石捕收剂,可得到品位 96.37%、回收率 84.58% 的萤石精矿。冯青舒^[37]针对含 CaF₂ 14.82% 的湖南某钨多金属尾矿,用碳酸钠作 pH 调整剂、SBL 作抑制剂、HS 作捕收剂,可获得 CaF₂ 品位 96.39%、作业回收率 81.85% 的萤石精矿。龙兵^[38]针对含有大量萤石的湖南某现场常温浮选钨尾矿,用碳酸钠作 pH 调整剂、水玻璃作抑制剂、BK410 作捕收剂,在给矿品位为 21.20% 的情况下,闭路流程可得到 CaF₂ 品位为 90.17%、回收率为 59.72% 的萤石精矿。

从钨尾矿中回收萤石的主要工艺是浮选法。但

是由于钨尾矿中的方解石和萤石的可浮性相近, 浮选药剂选择性差, 容易造成萤石精矿夹杂较多脉石矿物, 难以获得高纯度的萤石精矿; 此外, 浮选过程中药剂消耗较高, 成本较大。未来的研究重点包括开发更加高效、环保的浮选药剂, 提高药剂对萤石与脉石矿物的选择性, 减少药剂用量, 以及探索联合工艺与新型预处理技术。

2.2.2 石榴子石

石榴子石是一类硅酸盐矿物, 莫氏硬度高, 一般可作研磨材料, 另外石榴子石的颜色非常丰富, 高质量的还可以作为宝石, 石榴子石还具有各向异性的特点。近些年来, 市场对石榴子石的需求量越来越多, 从钨尾矿中回收石榴子石不仅能带来直接的经济效益, 还能提高尾矿资源利用率, 减轻环境影响。

朱一民^[39]从黄沙坪低品位钨浮选尾矿中回收石榴子石, 在小型实验对比了重选、磁选和重—磁联合流程的基础上进行了单一强磁选综合条件放大实验, 最终得到品位为 72.0%、作业回收率为 89.98% 的石榴子石精矿。

从钨尾矿中回收石榴子石时, 一般钨、铋、钼和萤石等有价金属元素和非金属矿物已被富集回收, 因此, 尾矿样中主要的脉石矿物为石英。石榴子石与石英的密度差较大, 可考虑用重选方法对其进行回收^[40]; 此外, 由于石榴子石是弱磁性矿物, 它的比磁化系数与石英有相当大的差异, 采用强磁选方法也可以将它与石英分离^[41]。然而, 这些工艺对粒度要求严格, 且处理大颗粒或细粒物料时效果较差, 处理效率相对较低。未来研究的重点可以集中在提高选矿效率和降低能耗的技术创新, 如结合浮选工艺以改善分离效果、优化设备配置, 从而提高从钨尾矿中回收石榴子石的经济性和可行性。

2.2.3 石英

石英在建筑材料、电子和光学设备、珠宝装饰以及水处理等众多领域均有广泛应用^[42], 石英是钨尾矿中的主要矿物, 从钨尾矿中回收利用石英的前景可观。

赵伟康^[43]为从含 SiO_2 78.12% 的江西赣州某钨尾矿中得到优质石英产品, 采用磨矿—强磁选—反浮选—正浮选的工艺进行浮选, 可得到品位为 98.92%、回收率为 42.14%, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 质量分数分别降至 0.61% 和 0.09% 的石英精矿, 可直接作为石英板材的原料。赵强^[44]采用磨矿—磁选—正浮选石英—反浮选云母的选别工艺回收湖南某钨尾矿中的石英, 正浮选用 NaOH 作 pH 调整剂、十二胺作捕收剂、苛化淀粉作抑制剂浮选石英, 反浮选用 H_2SO_4 作 pH 调整剂、十二胺作捕收剂浮选云母, 可得到 SiO_2 品位为 94.02%, Al_2O_3 、

Fe_2O_3 质量分数分别降至 3.06% 和 0.64% 的石英精矿。

石英一般是钨尾矿中含量最高的矿物, 为得到优质的石英产品, 通过磁选—浮选工艺, 先磁选处理主要是为了去除含铁矿物, 提高浮选的选择性。然而, 磁选过程可能导致部分细粒石英的流失, 且磁性矿物的残留会影响浮选效率。此外, 浮选过程中药剂的选择和用量对石英的回收率有较大影响。未来的研究重点应集中在开发更高效的分离技术, 减少石英损失; 开发高效、环保的浮选药剂; 探索其他非传统分离技术以提高石英的纯度和回收率。

3 制备材料

钨尾矿的综合利用研究主要集中在两个方面: 一是回收尾矿中的有价成分, 以提高资源利用率。然而, 由于选矿技术的限制, 仅能回收少量有用矿物, 无法从根本上解决钨尾矿大量堆积的问题^[45]。另一方面, 由于钨尾矿中硅、铝的氧化物含量较高, 并含有一定的钙, 与传统建筑原材料较为相似, 同时钨尾矿粒度较细, 性质稳定, 不需要进行再次破磨, 可以节约成本, 用作建筑材料有先天优势。所以钨尾矿制备水泥、微晶玻璃和陶瓷等材料可以大幅度降低钨尾矿的堆存, 是目前钨尾矿综合利用的主要途径。

3.1 水泥

将钨尾矿用于水泥生产可以提高生料易烧性, 促进水泥熟料矿物的形成, 而且, 钨的逸出率几乎为零, 可减少铅、汞和氟的排放, 因此用钨尾矿制备水泥原料具有环保和经济优势。但钨尾矿的成分波动较大, 可能会影响水泥的化学组成和质量稳定性, 此外在制备水泥时需要特别注意有害元素的污染问题。

Choi 等^[46]发现将钨尾矿和粒化高炉渣作为原料可制备出能代替水泥的胶凝材料, 由大约 50% 的 SiO_2 、13% 的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 组成, 重金属含量低, 具备作为水泥替代品的条件。向胶凝材料中添加粒化高炉渣和钨尾矿可以进一步降低重金属含量和增加流动性, 同时结合抗压强度, 添加 10% 以内的钨尾矿时, 可以制备出性能合适的胶凝材料。司加保^[47]将钨尾矿和建筑用砂、水泥按一定比例混合均匀制备成胶砂试块, 在粉磨时间 30 min、三乙醇胺掺量 0.03%、二甘醇掺量 0.015% 和 Na_2SiO_3 掺量 0.4% 的最佳条件下, 水泥胶砂试块的 28 d 抗压强度为 38.19 MPa, 达到最优, 同时胶砂试块 28 d 活性指数达到了 88.55%, 满足了尾矿制备高活性辅助性胶凝材料的要求。

3.2 微晶玻璃

钨尾矿中主要化学成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 可作为生产微晶玻璃的原料, 钨尾矿通常制备的是 CaO — Al_2O_3 — SiO_2 系微晶玻璃, 该系微晶玻璃具有良好的耐

磨性以及耐腐蚀性能,可以在恶劣的环境下使用^[48]。但微晶玻璃制备过程对温度控制和晶相调整要求较高,工艺难度较大。同时尾矿成分复杂,可能导致制备的微晶玻璃质量不均匀,影响产品性能和应用范围。

Kang Peng^[49]利用磁选后的钨尾矿进行了制备微晶玻璃的实验研究,以72%的钨尾矿、7%的 SiO_2 、8%的 Al_2O_3 、6%的 CaCO_3 、7%的 Na_2CO_3 为原料在1400℃的氧化铝坩埚中熔化3h,再进行水淬,得到微晶玻璃样品。研究表明微晶玻璃的主要晶相是钙黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)和铁钙辉石($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$),在晶化温度为1050℃时微晶玻璃具有良好的晶体结构和较高的性能,具有作为建筑材料的潜力。

3.3 多孔陶瓷

多孔陶瓷是一类具有大量孔隙结构的陶瓷材料,具有优异的耐高温和耐化学腐蚀性能,适用于极端环境,其高比表面积和良好的透气性使其在过滤和催化领域具有广泛应用。钨尾矿含有丰富的硅、铝等氧化物,这些成分是多孔陶瓷制备的重要原料,此外,钨尾矿的微细粒结构和部分矿物成分在高温下产生的气体,可以促进多孔微结构的形成。但钨尾矿的复杂成分可能会影响多孔陶瓷的均匀性,并且钨尾矿中含有一定量的杂质,处理工艺复杂,可能增加加工难度和成本。

王凯文^[50]以钨尾矿为原料,用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作造孔剂,同时添加高岭土和氧化钙,制备多孔陶瓷,经XRD和SEM分析可知,多孔陶瓷以钙长石与石英为主要晶相,且钙长石晶相是多孔陶瓷主要骨架结构。当PMMA添加质量分数为18%时,可以获得气孔率、吸水率、体积质量、抗压强度及透水系数分别为44.85%、32.63%、1.37 g/cm³、14.10 MPa和0.025 cm/s的钨尾矿多孔陶瓷,可作为墙面材料和陶瓷透水砖。

3.4 地质聚合物

地质聚合物是法国J Davidovits教授所研发的一类由天然矿物在碱性激发剂(氢氧化钠或硅酸钠)作用下生成的无机聚合结构胶凝材料,其化学组成为铝硅酸盐,具有 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体随机分布的三维网络结构^[51]。钨尾矿富含硅、铝等元素,这些元素是地质聚合物形成的基础材料,通过碱性激发处理,可以将钨尾矿资源有效转化为具有较好性能的地质聚合物,应用在建筑胶凝材料、混凝土、防火涂料等方面,目前,用钨尾矿制备聚合材料已是国内一大研究热点^[52]。但钨尾矿需经过碱激发等处理,增加了生产成本和工艺复杂性。此外,尾矿的化学组成可能限制地质聚合物的性能,需要精细调配原料配方以达到最佳效果。

焦向科^[53]采用“摇床重选—机械球磨—碱熔融”工艺对江西赣州某黑钨矿尾矿进行逐级预处理,以预处理后的钨尾矿和经过煅烧处理的偏高岭土为原材料,添加由水玻璃和氢氧化钠溶液配制的碱激发剂来制备地质聚合物,钨尾矿经预处理后,反应活性增加,三级预处理后地质聚合物试样7d龄期最高抗压强度可达到48.45 MPa,验证了钨尾矿经预处理后适宜作为主要硅铝原料制备地质聚合物。Zeng^[54]以钨尾矿和偏高岭土为原料,利用NaOH活化钨尾矿,研究发现含钨尾矿60%的地质聚合物3d抗压强度为8.4 MPa,28d抗压强度为9.1 MPa,在充填领域具有潜在的应用价值。

4 结论与展望

我国钨尾矿综合利用率较低,大部分堆存在尾矿库中,未被有效利用。钨尾矿的堆存不仅造成了资源浪费,还带来了一定的环境问题。目前,钨尾矿的综合利用有两种方式:一种是利用浮选、浸出等工艺再回收利用钨尾矿中含有的钨、铋、钼、铍、萤石等多种有用成分;另一种是将钨尾矿整体利用来制备水泥、微晶玻璃和陶瓷等建筑材料及地质聚合物。

当前,钨尾矿的多种利用途径因技术难度、回收成本高、成分复杂及环境风险等问题,仍难以实际应用,主要停留在理论和实验阶段。未来,钨尾矿资源化利用需从以下几个方面努力:

(1)开发更加绿色高效的金属回收技术,特别是低能耗、低污染的湿法冶金工艺。优化有价金属综合回收流程,提高有价金属的回收率,同时探索钨尾矿在新型建筑材料和环保材料中的潜在应用。

(2)加强对钨尾矿中有价组分的赋存状态、粒度分布的研究,建立信息共享数据库和专项基金,为高效回收钨尾矿提供信息指导和资金支持。

(3)进一步研究钨尾矿的无害化处理技术,减少或消除其在利用过程中的环境影响。同时,加强钨尾矿利用过程中二次污染的监测和控制,确保工艺的环保性。

参考文献:

- [1] SHIV B, HASINTHA W, ACHALI I, et al. Tungsten contamination, behavior and remediation in complex environmental settings[J]. Environment International, 2023, 181: 108276.
- [2] ZHAO W, SUN W, HAN H S, et al. Flotation chemistry of scheelite and its practice: A comprehensive review[J]. Minerals Engineering, 2023, 204: 108404.
- [3] SURYA K D, NAGESH CHRVS, SREENIVAS T, et al. A treatise on occurrence, beneficiation and plant practices of tungsten-bearing ores[J]. Powder Technology, 2023, 429: 118938.
- [4] WANG X, QIN W Q, JIAO F, et al. Review of tungsten resource reserves, tungsten concentrate production and tungsten beneficiation technology in

- China[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(7): 2318-2338.
- [5] 闵世珍, 温小毛, 徐敬吟. 钨尾矿再回收利用研究进展[J]. 世界有色金属, 2022(4): 164-166.
- MIN S Z, WEN X M, XU J Y. Research progress of tungsten tailings reutilization[J]. World Nonferrous Metals, 2022(4): 164-166.
- [6] 兰志强, 蓝卓越, 张镜翠. 钨尾矿资源综合利用研究进展[J]. 中国钨业, 2016, 31(2): 37-42.
- LAN Z Q, LAN Z Y, ZHANG J C. Research progress on the comprehensive utilization of tungsten tailings[J]. China Tungsten Industry, 2016, 31(2): 37-42.
- [7] 肖俊杰, 匡敬忠, 于明明, 等. 钨尾矿综合利用的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2023(5): 120-126.
- XIAO J J, KUANG J Z, YU M M, et al. Research progress on comprehensive utilization of tungsten tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(5): 120-126.
- [8] 李军, 龙冰. 钨矿资源开发利用现状和清洁生产技术探讨[J]. 中国钨业, 2023, 38(4): 1-6.
- LI J, LONG B. The development and utilization of tungsten resource and its clean production technology[J]. China Tungsten Industry, 2023, 38(4): 1-6.
- [9] 余良晖, 史登峰, 郑丽琼. 我国钨矿尾矿资源调查分析[J]. 中国金属通报, 2010(37): 18-19.
- XU L H, SHI D F, ZHENG L Q. Investigation and analysis of tungsten tailings resources in China[J]. China Metal Bulletin, 2010(37): 18-19.
- [10] 张绍彦. 含钙矿物与石英浮选体系中矿物的交互影响研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
- ZHANG S Y. Research on the reciprocal influences between calcium-containing ores and quartz in flotation[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [11] 黄小年, 罗喜成, 于静, 等. 江西省钨矿资源特征及成矿规律探讨[J]. 世界有色金属, 2019(15): 78-79.
- HUANG X N, LUO X C, YU J, et al. Discussion on characteristics of tungsten resources and metallogenic regularity in Jiangxi Province[J]. World Nonferrous Metals, 2019(15): 78-79.
- [12] 黄军, 陈军, 黄成伟, 等. 江西赣州某钨尾矿综合回收利用工艺研究[J/OL]. 矿产综合利用, 1-13[2024-07-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.td.20231012.1513.006.html>.
- HUANG J, CHEN J, HUANG C W, et al. Research on the comprehensive recovery and utilization technology of a tungsten tailings in Ganzhou, Jiangxi Province[J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1-13[2024-07-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.td.20231012.1513.006.html>.
- [13] 陈雅, 胡明川, 韦权锋, 等. 江西香炉山钨尾矿中萤石综合回收技术的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(5): 64-71.
- CHEN Y, HU M C, WEI Q F, et al. Research on comprehensive recovery technology of fluorite from a tungsten tailings in the xianglushan Jiangxi[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2018(5): 64-71.
- [14] TANG H H, LIU B J, WANG G, et al. Occurrence state and distribution characteristics of tungsten in Dabaoshan tungsten-bearing goethite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(4): 1263-1274.
- [15] 赖长荣, 胡昕昕, 舒如霜, 等. 选钨尾砂回收有价金属研究现状综述[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(4): 118-123+151.
- LAI C R, HU Y X, SHU R S, et al. Review of research status of recovery of valuable metals from tungsten beneficiation tailings[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(4): 118-123+151.
- [16] WAGH D N, SANGITA D K, IYE CSP R. Determination of tungsten in low-grade tungsten ores by dual-column ion chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 1994, 287(3): 229-234.
- [17] 杨华玲, 王华来, 赵玲, 等. 用氯化焙烧—水浸工艺从钨尾矿中提取有价金属铷钾[J]. 湿法冶金, 2019, 38(4): 267-270.
- YANG H L, WANG H L, ZHAO L, et al. Extraction of rubidium, lithium and potassium from a tungsten tailings using chlorination roasting—water leaching process[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(4): 267-270.
- [18] WANG F Y, LIU H, YAN L. Construction of layered double hydroxide composites derived from tungsten tailing particles for simultaneously enhancing fire protection and anti-ageing properties of intumescent fire-resistant coatings applied in wood surface[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 77: 107-409.
- [19] LI S M, SHOU K, WANG L, et al. Temperature effect of tungsten tailings activated by NaOH[J]. Case Studies in Construction Materials, 2022, 17: e01291.
- [20] 何桂春, 肖策环. 江西某钨尾矿浮选试验[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 6(6): 82-87.
- HE G C, XIAO C H. Experimental study on flotation of wolframite tailings in a Jiangxi tungsten mine[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(6): 82-87.
- [21] 陈江安, 朱作伟, 彭征, 等. 离心机回收某钨选厂尾矿中钨的试验研究[J]. 中国钨业, 2012, 27(4): 20-22.
- CHEN J A, ZHU Z W, PENG Z, et al. Recovering tungsten by centrifuge from tailings of a tungsten dressing plant[J]. China Tungsten Industry, 2012, 27(4): 20-22.
- [22] 邓巧娟, 车小奎, 郑其, 等. 某钨尾矿综合回收钨铜铋的试验研究[J]. 稀有金属, 2019, 43(5): 541-550.
- DENG Q J, CHEN X K, ZHENG Q, et al. Comprehensive recovery of tungsten, copper and zinc from tungsten tailings[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(5): 541-550.
- [23] 彭康, 伦惠林, 李阿鹏, 等. 钨尾矿综合利用的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2013, 31(2): 35-38.
- PENG K, LUN H L, LI A P, et al. Research progress on the comprehensive utilization of tungsten tailings[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2013, 31(2): 35-38.
- [24] 陈杜娟, 苗梁, 彭建城, 等. 江西某钨重选尾矿钨回收试验[J]. 金属矿山, 2013(3): 152-154+157.
- CHEN D J, MIAO L, PENG J C, et al. Tests of molybdenum recovery from tungsten tailings by gravity in Jiangxi[J]. Metal Mine, 2013(3): 152-154+157.
- [25] 王晨亮, 邱显扬, 邹坚坚, 等. 从钨重选尾矿中回收铋钼选矿试验研究[J]. 矿山机械, 2016, 44(8): 53-57.
- WANG C L, QIU X Y, ZOU J J, et al. Beneficiation test study on recovery of bismuth and molybdenum from tailings of tungsten gravity separation[J]. Mining & Processing Equipment, 2016, 44(8): 53-57.
- [26] 杨斌清. 钨尾矿综合回收铋钼新工艺的研究[J]. 矿产保护与利用, 1997(5): 53-55.
- YANG B Q. A study on new process of comprehensive recovery of Bi and Mo from a tailings separated of tungsten[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1997(5): 53-55.
- [27] 冯章标, 阳华玲, 王长福. 某高钙钨尾矿反—正浮选工艺回收铷的研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(1): 89-94.
- FENG Z B, YANG H L, WANG C F. Recovery of rubidium from a tungsten tailings containing high calcite by reverse-positive flotation process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024,

- 44(1): 89–94.
- [28] 王威, 柳林, 刘红召, 等. 从钨尾矿中提取铷的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 17–20.
WANG W, LIU L, LIU H Z, et al. Study on extraction of rubidium from tungsten tailings[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(7): 17–20.
- [29] 王威, 常学勇, 柳林, 等. 赣州某钨尾矿中锂的浮选回收与浸出试验[J]. 金属矿山, 2018(11): 185–188.
WANG W, CHANG X Y, LIU L, et al. Experiment of flotation recovery and leaching of lithium from a tungsten tailings in Ganzhou[J]. Metal Mine, 2018(11): 185–188.
- [30] 邵伟华, 常学勇, 王守敬, 等. 湖南某铍矿综合回收实验[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 31–37+56.
SHAO W H, CHANG X Y, WANG S J, et al. Experimental study on multipurpose recovery of beryllium ore in Hunan Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 31–37+56.
- [31] 张志峰. 滇西某选钨尾矿中回收绿柱石的研究[J]. 矿产综合利用, 2014(4): 56–59.
ZHANG Z F. Research on beryl recovery from wolfram tailings in western Yunnan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014(4): 56–59.
- [32] 谢义莲. 从江西某黑钨矿重选尾矿中回收绿柱石[J]. 矿产综合利用, 1983(2): 21–26.
XIE Y L. Beryl recovered from a wolframite gravity concentration tailings of Jiangxi[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1983(2): 21–26.
- [33] 吴夫彬. 黑钨尾矿回收绿柱石的浮选试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 1965(2): 14–16+42.
WU F B. Flotation experiment for recovering beryl from black tungsten tailings[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 1965(2): 14–16+42.
- [34] 彭康. 钨尾矿高值化加工与利用的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
PENG K. Study on high value processing and utilization of tungsten tailing[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [35] XIE R Q, ZHAO Z H, WANG X, et al. Flotation separation of scheelite from fluorite by new depressant nitrotriacetic acid and its mechanism[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, 152: 105153.
- [36] 汪志平, 王成行, 邹坚坚, 等. 磁—浮联合工艺回收矽卡岩型钨尾矿中萤石试验研究[J]. 金属矿山, 2023(5): 260–265.
WANG Z P, WANG C X, ZOU J J, et al. Experimental study on recovery of fluorite from skarn type tungsten tailings by magnetic and flotation combined process[J]. Metal Mine, 2023(5): 260–265.
- [37] 冯青舒, 陈文胜, 王舰, 等. 从湖南某钨多金属矿尾矿中回收伴生萤石试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 68–71.
FENG Q S, CHEN W S, WANG J, et al. Recovering associated fluorite from tailings of tungsten-containing polymetallic ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(1): 68–71.
- [38] 龙冰. 从湖南某常温浮钨尾矿中浮选回收萤石试验[J]. 金属矿山, 2019(9): 195–198.
LONG B. Experimental study on recovery of fluorite by flotation from the tailings of tungsten flotation at room temperature in Hu'nan Province[J]. Metal Mine, 2019(9): 195–198.
- [39] 朱一民, 周菁. 从黄沙坪低品位钼、铋、钨、萤石浮选尾矿中回收石榴石的回收和应用试验研究[J]. 有色矿冶, 2012, 28(3): 31–33.
ZHU Y M, ZHOU J. The Experiment study of recovering and applying garnet from the low grade Mo, Bi, WO₃ and fluorite flotation tailings of Huangshaping[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2012, 28(3): 31–33.
- [40] 田祎兰, 胡志强, 陈旭波. 从尾矿中回收石榴子石的选矿试验研究[J]. 中国矿业, 2020, 29(S1): 506–509.
TIAN Y L, HU Z Q, CHEN X B, et al. Study on beneficiation test of recovering garnet from tailings[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(S1): 506–509.
- [41] 王全亮, 吴明海, 周虎强, 等. 选矿尾矿中的石榴子石可选性试验研究[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(4): 13–15.
WANG Q L, WU M H, ZHOU H Q, et al. The beneficability research of garnet from tailings[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2014, 30(4): 13–15.
- [42] PANX D, LIS Q, LI Y K, et al. Resource, characteristic, purification and application of quartz: A review[J]. Minerals Engineering, 2022, 183: 107600.
- [43] 赵伟康, 程明宇, 黄义威, 等. 江西某钨尾矿中石英选矿提纯试验[J]. 非金属矿, 2022, 45(3): 51–55.
ZHAO W K, CHENG M Y, HUANG W, et al. Experimental study on the recovery of quartz from tungsten tailings in Jiangxi[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(3): 51–55.
- [44] 赵强, 张鹏羽. 从钨尾矿中回收 SiO₂ 的试验研究[J]. 工程建设, 2023, 55(1): 1–5.
ZHAO Q, ZHANG P Y. Experimental research on recovery of SiO₂ from tungsten tailings[J]. Engineering Construction, 2023, 55(1): 1–5.
- [45] 程浩. 钨尾矿地聚合物人造石制备及其性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2023.
CHENG H. Study on preparation and properties of polymer artificial stone from tungsten tailings[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2023.
- [46] CHOI Y W, YONG J K, CHOI O, et al. Utilization of tailings from tungsten mine waste as a substitution material for cement[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(7): 2481–2486.
- [47] 司加保, 李琳, 黄震. 用钨尾矿制备水泥混合材试验[J]. 现代矿业, 2016, 32(7): 222–225.
SI J B, LI L, HUANG Z. Test on preparation of cement admixture using tungsten tailings[J]. Modern Mining, 2016, 32(7): 222–225.
- [48] 张春霖, 王海, 李静. 尾矿微晶玻璃研究进展概述[J]. 辽宁科技大学学报, 2018, 41(6): 406–411.
ZHANG C L, WANG H, LI J. Summary of research progress on glass-ceramics made from tailings[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2018, 41(6): 406–411.
- [49] PENG K, LVC Z, YANGH M. Novel preparation of glass ceramics from amorphized tungsten tailings[J]. Ceramics International, 2014, 40: 10291–10296.
- [50] 王凯文, 黄景华, 朱羽, 等. 添加造孔剂法制备钨尾矿多孔陶瓷[J]. 高校化学工程学报, 2022, 36(6): 879–885.
WANG K W, HANG J H, ZHU Y, et al. Preparation of porous ceramics from tungsten tailings by adding pore-forming agent[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2022, 36(6): 879–885.
- [51] 曾庆钊. 利用钨尾矿制备地质聚合物及其性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
ZENG Q P. Study on the properties of geopolymers prepared by tungsten[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021.
- [52] 郭小明. 利用钨尾矿制备矿物聚合材料的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2007.
GUO X M. Study on preparation of geopolymers from tungsten

- tailings[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2007.
- [53] 焦向科, 罗仙平, 李佳, 等. 钨尾矿预处理制备矿物聚合材料[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(12): 3610–3616+3621.
- JIAO X K, LUO X P, LI J, et al. Pretreatment of tungsten tailing for geopolymer synthesis[J]. bulletin of the chinese ceramic society, 2015, 34(12): 3610–3616+3621.
- [54] ZENG Y L, DUAN N, FU C P, et al. Preparation and characterization of tungsten tailing-based geopolymers[J]. Ceramics International, 2023, 49(13): 22043–22053.

Research Progress on Comprehensive Utilization of Tungsten Tailings

LI Shitao^{1,2}, WANG Feiwang^{1,2}, YANG Bin³, DAI Huixin¹, TANG Dongdong^{1,2}, WU Zhipeng^{1,2}, WU Liwei^{1,2}, LU Yiming^{1,2}

1. School of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China;

3. Yunnan Diqing, Nonferrous Metals Limited Liability Company, Diqing 674401, China

Abstract: Our country is rich in tungsten resources, the reserves rank first in the world, but with the continuous exploitation of tungsten resources, a large number of tungsten tailings are produced. Tungsten tailings are solid wastes produced in the process of tungsten ore beneficiation, which retain a large number of valuable elements and heavy metals. Long-term storage not only wastes resources, occupies a large amount of land resources, but also may cause environmental pollution. The current situation and characteristics of tungsten tailings resources in China are analyzed, the impact of tungsten tailings accumulation on the environment is discussed, and the current situation of comprehensive utilization of tungsten tailings is reviewed in detail, including recovery of valuable components and overall utilization of tungsten tailings. In terms of recovery of valuable components, valuable metals such as tungsten, molybdenum, bismuth, rubidium, copper and non-metallic minerals such as quartz and fluorite can be effectively extracted through physical mineral processing and chemical leaching. In terms of the overall utilization of tungsten tailings, tungsten tailings are used in the manufacture of cement, glass-ceramics, porous ceramics and geopolymers. The problems and development direction of comprehensive utilization of tungsten tailings are pointed out in order to provide reference for the recovery and utilization of tungsten tailings.

Keywords: tungsten tailings; comprehensive utilization; glass ceramics; building material

引用格式: 李世涛, 王飞旺, 杨斌, 戴惠新, 唐冬冬, 吴志鹏, 武立伟, 陆一铭. 钨尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(1): 127–134.

LI Shitao, WANG Feiwang, YANG Bin, DAI Huixin, TANG Dongdong, WU Zhipeng, WU Liwei, LU Yiming. Research progress on comprehensive utilization of tungsten tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(1): 127–134.

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

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn