

钨尾矿综合利用的研究进展

肖俊杰¹, 匡敬忠^{1,2}, 于明明¹, 邱廷省¹, 张绍彦¹, 王笑圆¹

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 江西省矿业工程重点实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 这是一篇矿业工程领域的论文。阐述了我国钨尾矿的资源现状及特点, 论述了在当前经济发展形势和环境保护要求下, 钨尾矿资源综合利用的紧迫性和必要性。综合评价了钨尾矿中有价金属和有价非金属元素回收的研究现状, 详细介绍了钨尾矿在新型建筑材料等材料中的用途及应用前景。结合当前我国钨尾矿资源的研究重点, 提出了钨尾矿综合利用的发展方向。

关键词: 矿业工程; 钨尾矿; 综合利用; 有用组分; 建筑材料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.021

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0120-07

钨合金因其高密度、高硬度、高熔点等特点, 被广泛应用于电子器件、军工穿甲弹和钻头等领域^[1], 被称为“工业食盐”, 是关系到国防、航空等高科技领域的战略材料。世界上许多国家将钨作为战略储备资源, 我国是钨资源大国, 但随着近几年钨矿生产的迅猛发展, 我国钨资源储量逐年减少, 钨尾矿量逐年增加, 根据当前钨矿品位和选矿技术, 每生产 1 t 钨精矿, 大约产生 8 t 钨尾矿^[2-3], 尾矿置于地表, 会占用大量土地资源, 并对环境存在一定的潜在危害^[4], 进而危害人体健康。同时, 钨尾矿中含有大量的有价元素未得到综合利用, 造成了资源的严重浪费。因此, 开展钨尾矿综合利用研究, 实现钨尾矿高值化利用, 对提高资源利用率、改善生态环境具有十分重要的意义^[5]。

1 我国钨尾矿资源现状及特点

我国是钨资源大国, 已探明的钨储量约为 180 万 t, 居世界首位^[6]。我国钨矿原矿品位普遍较低, 为 0.1%~0.8%, 因此选矿过程中会产生大量尾矿, 占原矿的 90% 以上。我国每年排放的钨尾矿量为 60 万 t 以上, 堆存量大约 1600 万 t^[6-9], 占用大量的土地资源, 并对环境存在一定的潜在危害。

钨尾矿的分布基本与钨矿区域分布相一致, 主要分布在江西和湖南等地, 约占全国总量的 60%^[10]。钨尾矿主要由脉石矿物以及围岩矿物组成, 多为非金属矿。钨尾矿主要化学成分主要为 Si、Al、Ca、Mg、Fe, 不同种类的钨尾矿其含量有所不同^[11]。

钨尾矿的产生量和堆存量巨大, 每年产生的新尾矿加上多年堆积的老尾矿, 迫切需要寻找合适的方法对其进行规模化的利用^[12]。钨尾矿中含有部分有价的金属及非金属元素, 通过进一步的选矿或冶炼回收, 可以有效的提高资源的利用率。钨尾矿的化学性质稳定, 硬度大且颜色较浅, 可作为惰性填料应用于陶瓷、水泥的制备。钨尾矿的粒度细, 泥化严重, 使得其中有价元素的回收较为困难, 但将其应用于材料领域具有一定的粒度优势^[13]。部分钨尾矿中含有重金属元素和有害物质, 如果处理不当会对水体和土壤造成一定的危害^[14-15]。

2 钨尾矿中有价元素的回收

2.1 钨尾矿中金属元素的回收

钨矿通常与钴、金、锡、钼、铋、铜、铅、锌、银等金属伴生, 在选矿过程中部分有价金属

收稿日期: 2021-03-03

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1903403)

作者简介: 肖俊杰 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为金属尾矿综合利用。

通信作者: 于明明 (1990-), 男, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向为矿物加工工程。

元素进入到尾矿中^[16]。随着资源短缺现象的日益加剧, 迫切需要回收钨尾矿中的有价金属元素, 同时由于选矿技术的不断进步, 也使得回收其中的有价金属元素成为可能。目前, 钨尾矿中回收较多的金属元素为: 钨、钼、铋。

2.1.1 钨尾矿中钨的回收

卢友中^[17]采用选冶联合工艺从钨尾矿及细泥中回收钨, WO_3 回收率可达到 82.60%, 该工艺采用粗浮选—钨粗精矿直接碱分解工艺, 将钨原矿的浮选方法推广于钨尾矿, 并指出微波浸出明显优于传统浸出工艺, 浸出时间更短, 浸出效率更高。

何桂春^[18]以品位极低的黑钨尾矿为原料, 进行了选矿实验研究, 采用组合捕收剂, 并以水玻璃为抑制剂、硝酸铅为活化剂, 严格控制磨矿细度和药剂用量条件下所得钨精矿中 WO_3 的品位为 27.43%, 回收率为 53.76%。

张光斌等^[19]针对某难选微细粒级白钨尾矿性质特点, 采用常规浮选法, 白钨精选采用水玻璃和氢氧化钠作组合抑制剂, 最终获得 WO_3 含量为 25.92%, 回收率为 63.40% 的钨精矿指标, 实现了白钨浮选尾矿中的钨资源再回收利用。

温小毛等^[20]采用悬振锥面选矿机对某品位为 0.24% 的黑钨细泥尾矿开展回收实验研究, 经“一粗一精”闭路工艺流程, 可获得 WO_3 品位为 25.12%、回收率为 68.09 的钨精矿, 流程稳定、操作简单减少了钨细泥中钨资源的浪费, 并为企业增加了经济效益。

管建红等^[21]对某 WO_3 品位 0.25% 的钨尾矿进行回收工艺研究, 其黑钨相占 82.10%, 白钨相占 16.72%, 针对细泥性质和生产流程现状, 在实验室工艺研究基础上, 确定采用磁-重选联合工艺流程对现场工艺进行改造, 可获得钨精矿含 WO_3 30.26%, 回收率为 54.35%, 对钨资源的综合回收利用提供一定的技术参考依据。

邓巧娟等^[22]采用“硫化矿浮选-强磁富集-黑钨浮选”的组合工艺对有用金属矿物进行综合回收, 以丁铵黑药和黄药作为组合捕收剂时, 经“一粗三精二扫”的工艺流程浮选硫化矿, 可获得 Cu, Zn 品位分别为 10.10%、12.05%, 回收率分别为 65.03%、61.03% 的铜锌混合精矿; 对硫化矿浮选尾矿, 采用 SQC2-1100 湿式强磁选机, 经“一粗一扫”磁选富集后, 用碳酸钠调浆, 水玻璃作抑制剂、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作活化剂、苯甲羟肟酸作捕收剂, 进行“一粗三精二扫”的浮选闭路实验, 最终得到 WO_3 品位 30.15%, 回收率 54.40% 的黑钨精矿。

2.1.2 钨尾矿中钼、铋的回收

由于钼、铋的天然可浮性较好, 导致大量钼、铋往往在钨重选作业中直接排入尾矿, 造成资源综合回收率较低^[23]。

袁宪强^[24]采用浮选法对钼含量为 0.02% 钨重选尾矿进行了钼的浮选回收实验, 以煤油作捕收剂、石灰为 pH 值调整剂、硫化钠和水玻璃为抑制剂, 可获得钼品位为 46.39%, 钼回收率为 68.48% 的钼精矿。王晨亮等^[25]对铋含量 0.033%、钼含量 0.029% 的钨重选尾矿采用铋钼混选-铋钼分离的全浮工艺流程, 配合自行研制的钼捕收剂 GQ-3、铋抑制剂 BY-4, 最终可获得铋品位为 31.37%、回收率为 74.24% 的铋精矿和钼品位为 46.68%、回收率为 81.50% 的钼精矿。杨斌清^[26]对采用先分支串流混合浮选再分离浮选的分选工艺, 对含 0.029% 铋和 0.018% 钼的钨尾矿进行综合回收钼、铋的实验研究, 与常规浮选相比, 钼、铋精矿品位提高了一倍。

2.2 钨尾矿中非金属矿的回收

钨矿中非金属矿主要为石榴子石、萤石、石英、长石、云母、绿柱石、方解石等。从钨尾矿中回收这些有价非金属矿, 可进一步提高资源综合利用率, 大大减少尾矿排放量。

2.2.1 萤石的回收

艾光华等^[27]采用预先磁选—浮选工艺回收了某黑钨尾矿中的萤石, 以碳酸钠为调整剂、水玻璃为硅酸盐矿物抑制剂、BK410 为萤石高效捕收剂, 取得了良好回收效果。

邵辉等^[28]针对湖北某钨尾矿脉石矿物单体解离较差的特点, 采用磁选抛尾、粗精矿再磨的工艺流程, 以水玻璃、ZQ 为萤石浮选药剂, 获得品位为 96.48%, 回收率为 69.54% 的萤石精矿。

朱一民等^[29]针对某地白钨浮选尾矿进行萤石低温浮选回收, 萤石浮选给矿 CaF_2 含量为 24.53%, CaCO_3 含量为 6.25%, 在矿浆温度为 12 °C 的条件下, 实验室小型闭路实验获得 CaF_2 含量为 95.12%, 回收率为 58.07%, CaCO_3 含量为 0.44% 的萤石精矿。工业实验获得萤石精矿中 CaF_2 含量为 93.70%, 回收率为 38.10%, CaCO_3 含量为 1.40%。

龙冰^[30]对湖南某常温浮钨尾矿采用一粗二扫六精、中矿顺序返回流程处理, 以 Na_2CO_3 为矿浆 pH 值调整剂兼矿泥分散剂, 酸化水玻璃为脉石矿物的抑制剂, BK410 为捕收剂, 最终获得 CaF_2 品位为 93.46%、回收率为 62.13% 的萤石精矿。按实验研究确定的工艺流程建设了运行平

稳、可靠的萤石回收系统,不仅提高了资源的利用率,还为企业创造了显著的经济效益。

2.2.2 其他非金属矿的回收

吴福初等^[31]对广西某钨锡尾矿采用磁选脱除暗色物质、机械脱泥,以硫酸作调整剂、十二胺作捕收剂浮选云母;再以硫酸作调整剂、十八胺+十二烷基磺酸钠阴阳离子混合捕收剂浮选长石,实现长石与石英无氟浮选分离工艺。所得长石精矿 K_2O+Na_2O 品位 12.19%、 K_2O 回收率 70.15%、 Na_2O 回收率 73.24%;石英精矿 SiO_2 品位 98.14%。云母、长石、石英均达到建材原料使用标准。

张志峰^[32]对滇西某钨尾矿进行绿柱石的回收实验研究,采用反浮选工艺,所得绿柱石精矿中 BeO 品位为 7.5%,回收率 60.65%,实现了铍矿资源的回收利用。

朱一民^[33]介绍采用单一重选、单一磁选和重-磁联合流程从黄沙坪低品位钨多金属尾矿中回收石榴石实验,研究结果表明采用单一磁选方法可获得更高的石榴石精矿回收率,实验室放大实验获得品位为 72.0%,回收率为 89.98% 的石榴石精矿。

3 钨尾矿建材化利用

钨尾矿的主要化学成分与传统建筑材料相似,且粒度较细,性质稳定,作为建材原料整体利用有着天然的优势。尾矿建材化利用包括以尾矿为原料生产水泥、微晶玻璃、矿物聚合物材料、陶瓷材料等。钨尾矿建材化利用可固化钨尾矿中的有害成分,开发高附加值的建筑产品,最终实现无尾矿矿山建设,具有重要的环境意义。

3.1 钨尾矿制备微晶玻璃

微晶玻璃是一种亮度高、韧性强的新型建筑材料。匡敬忠等^[34]以钨尾矿为主要原料(用量为 55%~75%),在不添加晶核剂条件下,采用浇注成型晶化法制备出钨尾矿微晶玻璃,其工艺简单,成本低廉,为钨尾矿的综合利用提供了有效的途径。

王承遇等^[35]以钨尾矿、长石、石灰石、芒硝和纯碱为主要原料制备了微晶玻璃,所得产品无微小气孔、不吸水,外观和其他物化性能与烧结法微晶玻璃相似,工艺过程简单,能源消耗少,成本更低。

孙孝华等^[36]用半干成型工艺,在阶梯制度的核化温度下对钨尾矿进行微晶玻璃制备研究。结果表明,采用该法制备的微晶玻璃机械性能和化

学耐腐蚀性均优于花岗岩和大理石,且成本低廉。

P. Alfonso 等^[37]以巴鲁埃科帕多钨尾矿为主要原料制备玻璃,经热处理引起失透制备玻璃陶瓷,主要晶相为霞石和硅灰石。对获得的玻璃进行浸出实验,证实了其保留潜在有毒元素的能力(对有毒元素的固化能力)。在修复环境的同时,产生一定的经济效益。

Peng 等^[38]在磁分离后,采用高温焙烧,成功地制备了钨尾矿微晶玻璃。主要晶相为钙黄长石($Ca_2Al_2SiO_7$)和钙铁矿($CaFeSi_2O_6$),通过微晶生长的动力学分析,结晶过程的活化能和 Avrami 常数分别为 381.16 kJ/mol 和 2.04,表明结晶机理遵循二维生长模型。

3.2 钨尾矿制备水泥材料

传统水泥制造工艺常需添加含氟硫矿化剂,在煅烧过程中氟硫逸放而污染环境,间接危害人体健康。用钨尾矿作水泥矿化剂,可减少氟硫逸放,具有较好的经济效益和社会效益^[39]。

Peng 等^[40]以钨尾矿为原料,采用机械活化和化学活化相结合的方法制备了钨尾矿砂浆胶凝材料。机械活化减小了钨尾矿的尺寸,使其非晶化,化学活化为胶凝材料提供了可用的元素。经活化后的钨尾矿掺和量为 20% 时,所制得的水泥与 PO.42.5 水泥物理力学性能相当。

司加保等^[41]以钨尾矿加入水泥混凝土中,以改善水泥混凝土的性能,结果表明,磨矿细度对水泥混凝土的抗压强度影响显著。钨尾矿中的 SiO_2 与 $Ca(OH)_2$ 发生反应,产生具有水硬性的水化硅酸钙,从而增强产品强度。

Choi 等^[39]以钨尾矿和高炉粒化渣为原料,制备出了性能合适的胶凝材料,可作为水泥的替代品,所得产品指标满足水泥生产要求,其中铜、铅等有害元素均低于相应标准,但过量的钨尾矿会影响产品的流动性,降低抗压强度。

朱刚雄等^[42]采用机械及化学的方法对钨尾矿进行活化,并制备水泥胶砂。研究表明,选用 CaO 作激发剂可改善水泥胶砂的活性,经活化后的钨尾矿掺含量为 20% 时,所制得的水泥满足 PO 42.5 水泥的要求,可用于混凝土浇灌。

3.3 钨尾矿制备地聚合物

地聚合物具有优良的机械性能和耐酸碱、耐火、耐高温的性能,有取代普通波特兰水泥的可能和可利用矿物废物和建筑垃圾作为原料的特点,在建筑材料、高强材料、固核固废材料、密封材料、和耐高温材料等方面均有应用。

匡敬忠等^[43]以偏高岭石、钨尾矿为主要原料,水玻璃和NaOH为碱激发剂,成功制备了矿物聚合材料。结果表明,当偏高岭石占固相含量为25%,水玻璃占液相的含量为65%,固液比为3.5~4.5,养护温度适当提高但不超过100℃时,所制备的矿物聚合材料性能较佳。聚合反应生成的产物为凝胶相硅铝酸盐,呈非晶质形式存在。

李涛等^[44]以低活性钨尾矿为主要原料制备高活性的地聚合物反应前驱物,在直接加水条件下合成地聚合物试样。结果表明,助剂种类对加水一体化合成的地聚合物的抗压强度影响显著,地聚合物反应前驱物制备的较佳实验条件为:助剂种类为氢氧化钾,煅烧时间1h,粉末硅酸钠掺量15%,在此条件下加水一体化合成的地聚合物7d抗压强度达18.78MPa。此外,研究认为高温湿气养护不利于该条件下所制成的地聚合物强度发展。

焦向科等^[45]白钨尾矿和偏高岭土复合作为硅铝原料,在水玻璃激发作用下制备地聚合物砂浆,以调整骨料掺量与级配的方式去优化试样的早期抗压强度。结果表明,骨料参量对试样的早期抗压强度有较大影响。蒸压养护之后,硅铝原料中的Si、Al、Ca等元素得以部分溶出,参与形成地聚合物凝胶体,赋予砂浆试样良好的早期强度性能。

3.4 钨尾矿制备陶瓷材料

除上述应用领域外,钨尾矿还被应用于制备生物陶粒、高强度陶瓷、矿物聚合材料。

冯秀娟等^[46]尾砂为原料,炉渣、粉煤灰、粘土为辅料,采用焙烧法制备了多孔生物陶粒滤料。制备出的生物陶粒粒子可用于污水的处理,其挂膜速度快,微生物附着量大,易反冲洗,可较好降低污水中COD。

Liu^[47]以钨矿尾渣为主要原料,采用常规陶瓷烧结工艺成功制备了陶瓷基板。结果表明烧结温度为1150℃时陶瓷基片存在多种晶相,结构最致密,孔隙率最小(为3.10%),样品表现出良好的耐腐蚀性能与机械强度。

卢安贤等^[48]钨尾矿为主要原料制备了高强度陶瓷,钨尾矿利用率高(质量百分数达80%~90%),且利用钨尾矿与钠长石传统原料的结合,较大幅度地降低了烧结温度,制备工艺简单,生产成本较低,适合大规模生产,可有效地减少钨尾矿对环境的污染。

4 结论与建议

钨尾矿成分复杂、分布不均,在不同产地钨尾矿的成分之间存在较大差异,在钨尾矿的开发利用过程中,要根据其性质和特点探索出有效的选别工艺,充分挖掘钨尾矿的价值。钨尾矿建材化利用可固化钨尾矿中的有害成分,开发高附加值的建筑产品,最终实现无尾矿矿山建设,具有重要的环境意义。

开展钨尾矿综合利用工作,不仅能解决钨尾矿大量堆积问题,同时还可以改善现有环境问题,实现资源利用最大化。钨尾矿的资源利用还需要加大研发投入,深入理论研究,研发关键技术装备,完善相关管理体系,树立良好的科学发展观以及注重科学技术的创新,使我国钨尾矿资源利用率进一步得到提高,提升我国工业固体废弃物综合利用水平。根据我国钨尾矿资源化利用现状及存在问题,建议今后从以下几个方面深入开展研究工作:

(1) 注重钨尾矿资源化利用过程中的全生命周期评价,实现钨尾矿的绿色利用。在钨矿生产过程中开发源头减量、过程控制工艺技术,针对已有钨尾矿开发末端治理技术,最大化的在生产过程中实现矿冶固废减量化、资源化。

(2) 按照生态文明建设的总体要求,以集聚化、产业化、市场化、生态化为导向,以提高钨尾矿资源利用效率为核心,着力技术创新和制度创新。探索钨尾矿区域整体协同解决方案;注重钨尾矿综合利用过程中不同行业之间的协调,打破行业壁垒;采用工业固体废弃物综合利用率指标,带动资源综合利用水平的全面提升,推动经济高质量可持续发展。

参考文献:

- [1] 范景莲,李鹏飞,刘涛,等.高性能细晶钨及钨合金的研究进展[J].中国钨业,2015,30(2):41-48.
- [2] FAN J L, LI P F, LIU T, et al. Advances in fine grained tungsten and tungsten alloys with high performance[J]. China Tungsten Industry, 2015, 30(2):41-48.
- [3] J. Liu, J. Mao, H. Ye, W. Zhang. Geology, geochemistry and age of the Hukeng tungsten deposit, Southern China[J]. Ore Geol. Rev. 43 (2011) 50-61.
- [4] N. Liu, C. Yu. Complexity of ore-controlling fracture system of Dajishan tungsten deposit, China[J]. Front. Earth Sci. 16 (2009) 320-325.
- [5] 阎赞,王想,徐名特,等.尾矿资源化研究在铅锌尾矿中的应用[J].矿产综合利用,2017(1):1-5.
- [6] YAN Z, WANG X, XU M T, et al. Utilization situation and

- development trend of lead and zinc tailing resources[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(1):1-5.
- [5] 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.
- [6] 中华人民共和国国土资源部. 中国矿产资源报告[R]. 北京: 地质出版社, 2019.
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. China mineral resources report[R]. Beijing: Geological Publishing House, 2019.
- [7] 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.
- [8] 荀瑜. 钨业之变[J]. *中国有色金属*, 2018(7):27-28.
- GOU Y. Changes in the tungsten industry[J]. *China Nonferrous Metals*, 2018(7):27-28.
- [9] 袁博, 李钟山, 刘良先, 等. 我国钨资源储备规划形势分析[J]. *中国矿业*, 2016, 25(1):15-18.
- YUAN B, LI Z S, LIU L X, et al. Analysis of the tungsten resources reserve plan in China[J]. *China Mining Magazine*, 2016, 25(1):15-18.
- [10] Liu N, Yu C. Analysis of onset and development of ore formation in Dajishan Tungsten Ore Area, Jiangxi Province, China[J]. *Journal of Earth Science*, 2011, 22(1):67-74.
- [11] 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. Research on high-value processing and utilization of tungsten tailings[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [12] 张利珍, 赵恒勤, 马化龙, 等. 我国矿山固体废物的资源化利用及处置[J]. *现代矿业*, 2012(10):1-5.
- ZHANG L Z, ZHAO H Q, MA H L, et al. Resource utilization and disposal of mine solid waste in China[J]. *Modern Mining*, 2012(10):1-5.
- [13] 李涛. 改性钨尾矿地聚合物的制备及其性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
- LI T. Preparation and performance of modified tungsten tailings geopolymer[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [14] 陈沛云, 冯秀娟. 钨尾矿农田重金属空间分布特征研究[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(23):14039-14040.
- CHEN P Y, FENG X J. Study on spatial distribution of heavy metals in farmland around tungsten tailings[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 39(23):14039-14040.
- [15] Liu C P, Luo C L, Gao Y, et al. Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3):820-826.
- [16] Petrunic B M, Al T A, Weaver L, et al. Identification and characterization of secondary minerals formed in tungsten mine tailings using transmission electron microscopy[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(12):2222-2233.
- [17] 卢友中. 选冶联合工艺从钨尾矿及细泥中回收钨的实验研究[J]. *江西理工大学学报*, 2009, 30(3):70-73.
- LU Y Z. Experimental research on recovery of tungsten from tungsten tailings and fine mud by combined process of beneficiation and metallurgy[J]. *Journal of Jiangxi University of Science and Technology*, 2009, 30(3):70-73.
- [18] 何桂春, 肖策环. 江西某钨尾矿浮选实验[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.
- [19] 张光斌, 艾光华. 某白钨浮选尾矿再回收利用实验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2018(1):65-69.
- ZHANG G B, AI G H. Experimental research on recycling and utilizing of scheelite from the flotation tailings in a scheelite mine[J]. *Nonferrous Metals Mieral Processing Section*, 2018(1):65-69.
- [20] 温小毛, 王金敏, 田敏. 悬振锥面选矿机在江西铁山垅钨尾矿中回收细粒级钨的应用[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):153-157.
- WEN X M, WANG J M, TIAN M. Application of suspending and vibrating cone concentrator to concentration of micro-fine tungsten of Tieshanlong tungsten tailings in Jiangxi Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):153-157.
- [21] 管建红, 沈新春, 李平, 等. 钨细泥回收工艺研究与应用[J]. *矿产综合利用*, 2014(5):38-41.
- GUAN J H, SHEN X C, LI P, et al. Study and application of the recycling technology of tungsten fine mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(5):38-41.
- [22] 邓巧娟, 车小奎, 郑其, 等. 某钨尾矿综合回收钨铜锌的实验研究[J]. *稀有金属*, 2019(5): 541-550.
- DENG Q J, CHE X K, ZHENG Q, et al. Comprehensive recovery of tungsten, copper and zinc from tungsten tailings[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2019(5): 541-550.
- [23] Zhao Z, Cao C, Chen X, et al. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by selective precipitation[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(3):229-232.
- [24] 袁亮强, 罗仙平, 王笑蕾, 等. 从某钨重选尾矿中回收钼的浮选试验[J]. *金属矿山*, 2010(12):171-174.
- YUAN X Q, LUO X P, WANG X L, et al. Flotation experiments on comprehensive recovery of molybdenum from tungsten gravity tailings[J]. *Metal Mine*, 2010(12):171-174.
- [25] 王晨亮, 邱显扬, 邹坚坚, 等. 从钨重选尾矿中回收钼钨选矿试验研究[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. 钨尾矿综合回收钼钨新工艺的研究[J]. *矿产保护与利用*, 1997(5):51-53.
- YANG B Q. A Study on new process of comprehensive of Bi and Mo from a tailings separated of tungsten[J]. *Conservation and Utilization of Minerals Resources*, 1997(5):51-53.

- [27] 艾光华, 李继福, 邬海滨, 等. 从某黑白钨尾矿中回收萤石的试验研究[J]. *非金属矿*, 2016, 39(3):33-35.
- AI G H, LI J F, WU H B, et al. Experimental research on recovery of fluorite from a tungsten tailings[J]. *Non-Metallic Mines*, 2016, 39(3):33-35.
- [28] 邵辉, 赵义, 薛亮. 湖北某钨尾矿中萤石的分选试验[J]. *金属矿山*, 2016, V45(1): 190-192.
- SHAO H, ZHAO Y, XUE L. Experiments on beneficiation of fluorite from tailings in Hubei[J]. *Metal Mine*, 2016, V45(1): 190-192.
- [29] 朱一民, 陈文胜, 张晓峰, 等. 白钨浮选尾矿回收萤石低温浮选试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2014(1):25-27+39.
- ZHU Y M, CHEN W S, ZHANG X F, et al. Experimental research on recovering fluorite from the scheelite by low temperature[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(1):25-27+39.
- [30] 龙冰. 从湖南某常温浮钨尾矿中浮选回收萤石实验[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 Hunan Province[J]. *Metal Mine*, 2019(9):195-198.
- [31] 吴福初, 刘子帅. 从广西某钨锡尾矿中回收长石与石英[J]. *矿业研究与开发*, 2016, 36(7): 18-21.
- WU F C, LIU Z S. Recovery of feldspar and quartz from tungsten-tin tailings in Guangxi Province[J]. *Mining Research and Development*, 2016, 36(7): 18-21.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 匡敬忠, 熊淑华. 钨尾矿微晶玻璃的组成及制备[J]. *矿产综合利用*, 2003(3): 37-40.
- KUANG J Z, XIONG S H. The composition of tungsten tailings glass-ceramics and its manufacture[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2003(3): 37-40.
- [35] 王承遇, 陶瑛, 郝彦武. 乳白色钨尾矿微晶玻璃的研制[J]. *新型建筑材料*, 2001(10):38-39.
- WANG C Y, TAO Y, HAO Y W. Development of milky white tungsten tailings glass-ceramic[J]. *New Building Materials*, 2001(10):38-39.
- [36] 孙孝华, 李章大. 一种新型钨尾矿微晶玻璃[J]. *中南大学学报:自然科学版*, 1997(5):448-451.
- SUN X H, LI Z D. A new type of tungsten tailings glass-ceramics[J]. *Journal of Central South University:Natural Science Edition*, 1997(5):448-451.
- [37] P Alfonso, D Castro, M Garcia-Valles, et al. Recycling of tailings from the Barruecopardo tungsten deposit for the production of glass[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2016, 125(2):681-687.
- [38] Peng K, Lv C, Yang H. Novel preparation of glass ceramics from amorphized tungsten tailings[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7):10291-10296.
- [39] Yun W C, Yong J K, Choi O, et al. Utilization of tailings from tungsten mine waste as a substitution material for cement[J]. *Construction & Building Materials*, 2009, 23(7):2481-2486.
- [40] Peng K, Yang H, Ouyang, J. Tungsten tailing powders activated for use as cementitious material[J]. *Powder Technology*, 2015, 286:678-683.
- [41] 司加保, 李琳, 黄震. 用钨尾矿制备水泥混合材实验[J]. *现代矿业*, 2016(7):222-225.
- SI J B, LI L, HUANG Z. Test on preparation of cement admixture using tungsten tailings[J]. *Modern Mining*, 2016(7):222-225.
- [42] 朱刚雄, 王海. 钨尾矿在水泥胶砂中的应用[J]. *矿产保护与利用*, 2017(5):82-86.
- ZHU G X, WANG H. Application of tungsten tailings in cement mortar[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(5):82-86.
- [43] 匡敬忠, 施芳, 邱廷省, 等. 钨尾矿制备矿物聚合材料影响因素研究[J]. *混凝土*, 2009(11):71-73.
- KUANG J Z, SHI F, QIU T S, et al. Study on influence factors of geopolymer in preparation with tungsten-tailing[J]. *Concrete*, 2009(11):71-73.
- [44] 李涛, 罗仙平, 钱有军. 加水一体化合成钨尾矿基地聚合物研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):83-87.
- LI T, LUO X P, QIAN Y J. Investigation on synthesis of tungsten tailings base geopolymer by water integration[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):83-87.
- [45] 焦向科, 罗仙平, 袁程方, 等. 不同骨料掺量与级配下白钨尾矿-偏高岭土基地聚合物的制备及其早期强度[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(12):3418-3424.
- JIAO X K, LUO X P, YUAN C F, et al. Preparation of scheelite tailing-metakaolin based geopolymer with different aggregate content & gradation and its early strength[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(12):3418-3424.
- [46] 冯秀娟, 余育新. 钨尾砂生物陶粒的制备及性能研究[J]. *金属矿山*, 2008, 38(4):146-148.
- FENG X J, YU Y X. Research on preparation of biological ceramics from tungsten tailing and its performance[J]. *Metal Mine*, 2008, 38(4):146-148.
- [47] Liu W, Wu T, Li Z, et al. Preparation and characterization of ceramic substrate from tungsten mine tailings[J]. *Construction & Building Materials*, 2015(77):139-144.
- [48] 卢安贤, 吴婷, 刘涛涌, 等. 一种以钨尾矿为主要原料的高强度陶瓷及其制备方法: CN104496433A[P]. 2015-04-08.
- LU A X, WU T, LIU T Y, et al. A high-strength ceramic with tungsten tailings as the main raw material and its preparation method: CN104496433A[P]. 2015-04-08.

Research Progress on Comprehensive Utilization of Tungsten Tailings

Xiao Junjie¹, Kuang Jingzhong^{1,2}, Yu Mingming¹, Qiu Tingsheng¹, Zhang Shaoyan¹, Wang Xiaoyuan¹
(1.School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, China; 2.Key Laboratory of Mining Engineering of Jiangxi Key Laboratory of of Mining Engineering, Ganzhou, Jiangxi, China)

Abstract: This is an essay in the field of mining engineering, which summarized the current situation and characteristics of tungsten tailings resources, and expounds the urgency and necessity of comprehensive utilization of tungsten tailings resources under the requirements of current economic development and environmental protection. The research status of recovery of valuable metal and valuable non-metals in tungsten tailings was comprehensively evaluated. The application and application prospects of tungsten tailings in new building materials were introduced in detail. Combined with the current research focus on tungsten tailings resources in China, the development direction of comprehensive utilization of tungsten tailings is proposed.

Keywords: Mining engineering; Tungsten tailing; Comprehensive utilization; Valuable components; Building materials

////////////////////////////////////
(上接第 99 页)

Process Mineralogy of Molybdenum Ore with High Oxidation Rate in Sandaozhuang Mining Area

Jin Jianping^{1,2}, Che Wenfang¹, He Yaqing¹, Liu Shupeng¹, Li Fubo¹, Yang Jianbo¹, Chen Binglong²
(1.Luoyang Luanchuan Molybdenum Industry Group Co., Ltd, Luoyang, Henan, China; 2.Xi'an Northwest Nonferrous Geological Research Institute Co., Ltd, Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: This is an essay in the field of process mineralogy. By means of chemical multi-element analysis, chemical phase analysis, optical microscope and automatic mineral parameter analysis system (MLA), the systematic research on process mineralogy of the molybdenum ore with high oxidation rate in Sandaozhuang mining area has been done in this study, which mainly include mineralogical factors affecting molybdenum recovery, such as ore chemical composition, mineral composition, occurrence state of molybdenum and tungsten and embedding characteristics of target minerals. The results show that the content of Mo in the ore is 0.06%, and the content of WO_3 in the ore is 0.10%. The main metal minerals in the ore are pyrite, magnetite, molybdenite, scheelite and chalcopyrite. Nonmetallic minerals are mainly garnet, quartz, diopside and amphibole formed by alteration, and contain a small number of carbonate minerals, plagioclase, apatite, fluorite and epidote formed by alteration. The phase analysis of molybdenum in the raw ore shows that the proportion of molybdenum sulfide in the raw ore is 72.13%, and the proportion of molybdenum oxide is 27.87%. The carrier mineral of molybdenum oxide is mainly scheelite. This part of molybdenum will be recovered with the recovery of tungsten, so it will affect the recovery rate of molybdenum concentrate. Although the Cu content in the ore is low (0.016%), some chalcopyrite has good floatability, which will make the copper content in molybdenum concentrate exceed the standard. Therefore, the selection of copper inhibitors and the determination of process structure are also the focus of the beneficiation and recovery of the ore.

Keywords: Process mineralogy; High oxidation rate; Molybdenum ore; Mineral composition; Embedded characteristics