

# 某钨尾矿性质分析及制备新型复合 掺合料试验研究

黎胜龙<sup>1</sup> 缪兵权<sup>1</sup> 秦海兵<sup>1</sup> 邹宇林<sup>1</sup> 高桂波<sup>2</sup> 陈向阳<sup>3</sup>

(1. 中铁环境科技工程有限公司, 湖南长沙 410218;

2. 中国建筑科学研究院有限公司, 北京 100013;

3. 北京华晟创元环境科技有限公司, 北京 100043)

**[摘要]** 本文对湖南某钨选尾矿的粒度、成分、放射性、腐蚀性和浸出毒性等性质进行分析,结果表明该钨尾矿主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,与水泥水化所需的矿物组成基本一致,放射性、腐蚀性和浸出毒性指标均低于国家标准限定值,说明钨尾矿对环境无害,可探索资源化利用。在此基础上,以该钨尾矿作为主要原材料,通过物理激发和化学激发,采用合理的原料配合比和先进的制备工艺,制备一种新型复合掺合料,并分别采用胶砂法和试饼法对新型复合掺合料进行性能检测分析。检测结果表明,5个试样中,钨尾矿微粉用量适中、助磨外加剂和碱性激发剂用量较大的新型复合掺合料的1#和2#试样28d活性指数 $\geq 95\%$ ,5个试样安定性均合格。在钨尾矿微粉用量不变的情况下,新型复合掺合料的活性指数的增长与助磨外加剂和碱性激发剂的用量成正比,同时碱性激发活化效应对活性指数的提高发挥一定促进作用。

**[关键词]** 钨尾矿;放射性;浸出毒性;资源化利用;性质分析;制备工艺;活性指数;建筑材料

**[中图分类号]** TD982

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 2097-2423(2023)03-0013-06

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.03.003

## 0 前言

世界已探明的钨储量为290万t,中国是世界上最大的钨储藏国,已探明的钨储量约为180万t,主要分布在江西(黑钨矿为主)、湖南(白钨矿为主)<sup>[1]</sup>。钨矿原矿品位一般较低,为0.1%~0.7%,导致选矿过程中产生大量尾矿,尾矿量约占原矿90%以上。钨尾矿作为一种固体废弃物,除少部分用于矿井回填以外,大部分排放在尾矿库中未被有效利用,不但占用土地而且造成资源浪费,并引发环境污染和安全隐患。

目前,国内外关于钨尾矿资源化利用,主要从以下几个方向进行广泛的研究:一是从钨尾矿中回收有价金属;二是从钨尾矿中回收非金属矿物;三是利

用钨尾矿作为原料,制备建筑材料。温小毛等<sup>[2]</sup>开展了从钨细泥尾矿中回收钨资源的试验研究,获得 $\text{WO}_3$ 含量25.12%的钨精矿,回收率为68.09%;杨华玲等<sup>[3]</sup>采用氯化焙烧-水浸工艺从钨尾矿中提取铷、锂和钾,三种金属铷、锂、钾的浸出率分别为87.6%、75.9%和75.6%;傅联海<sup>[4]</sup>采用浮选工艺直接从钨重选尾矿中回收铷和铍,铷和铍的总回收率分别达到41.34%、32.5%,铷精矿品位达到46.85%,铍精矿品位达到23.05%。吴师金等<sup>[5]</sup>进行了从江西大余某钨锡尾矿中分离云母、长石和石英的研究,云母产率31.17%,长石产率12.44%,石英产率37.6%;冯胜雷<sup>[6]</sup>进行了从白钨尾矿中回收低品位萤石矿的试验研究,萤石精矿中 $\text{CaF}_2$ 品位达到96.93%, $\text{CaF}_2$ 回收率为64.25%;张志峰<sup>[7]</sup>进行了从钨尾矿中回收绿柱石的研究,闭路试验从 $\text{BeO}$ 品位为0.85%的尾矿中得到了 $\text{BeO}$ 品位为7.5%的绿柱石精矿,回收率为60.65%。司加保等<sup>[8]</sup>进行了利用钨尾矿制备水泥混合材试验,分析结果表明激活后的钨尾矿中的 $\text{SiO}_2$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,生成具有水硬性的

**[收稿日期]** 2022-12-06

**[作者简介]** 黎胜龙(1976—),男,硕士,研究方向:无机固体废弃物综合利用研究。

**[引用格式]** 黎胜龙,缪兵权,秦海兵,等.某钨尾矿性质分析及制备新型复合掺合料试验研究[J].绿色矿冶,2023,39(3):13-18.

水化硅酸钙,该水化产物的 28 d 强度明显提高;胡泊等<sup>[9]</sup>采用正交试验方法进行了钨尾矿基复合掺合料制备及其性能研究,确定了复合掺合料最优的配比及球磨时间;Alfonso Pura 等<sup>[10]</sup>进行了钨尾矿作为玻璃原料潜力的研究,研究表明所有的钨尾矿都适合生产商用玻璃。

本文在对湖南某钨选矿尾矿进行性质分析,表明该钨尾矿对环境无害的基础上,利用钨尾矿和高炉矿渣作为主要原材料,以铅锌渣、硫铁矿渣等作为辅助原材料,以助磨外加剂和碱性激发剂作为功能性原材料,采用合理的原料配合比和先进的制备工艺,制备一种新型复合掺合料,并探索使用该材料代替混凝土中高炉矿渣粉的可能性。

### 1 钨尾矿性质分析

本文钨尾矿为湖南某钨矿经选矿后排出的尾矿。钨尾矿浆经预处理和烘干工序后,含水率控制在 0.5% 以下。制备的钨尾矿微粉如图 1 所示。

#### 1.1 钨尾矿粒度测量

##### 1.1.1 采样方法

对经预处理和烘干工序处理的钨尾矿浆进行采样,采集份样数为 5 个,每个份样量为 500 g。钨尾矿微粉的物理性能检测结果见表 1。



图 1 钨尾矿微粉

表 1 钨尾矿微粉主要物理性能

类别	主要料性参数		
	容重/ $t \cdot m^{-3}$	粒度/mm	含水率/%
钨尾矿微粉	1.5 ~ 1.8	0 ~ 1.0	0 ~ 0.5

##### 1.1.2 检测方法

传统粒度测量方法主要采用筛分法,粒度大小常以“目”为单位。在筛分过程中,易出现聚集成团现象,影响测量结果的准确性。随着科学技术的进步,现粒度测量多采用集多项科学技术为一体的粒度测量仪器,例如激光粒度分析仪、库尔特计数器、颗粒图像处理仪和离心沉降仪等。

采用激光粒度分析仪干法测量钨尾矿微粉的粒度群<sup>[11-12]</sup>,钨尾矿微粉粒度检测结果见表 2。

表 2 钨尾矿微粉粒度

粒度分布							$\mu m$
	D10	D25	D50	D75	D90	D97	平均粒径
测量结果	34.32	55.65	73.21	81.59	85.98	88.37	71.37

由表 2 可知,钨尾矿微粉的平均粒径为 71.37  $\mu m$ ,即平均粒径小于 200 目。

#### 1.2 钨尾矿多元素分析

采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测得钨尾矿微

粉的化学成分及质量分数,结果见表 3。

从表 3 可见,钨尾矿微粉中  $SiO_2$  含量为 41.9%,因此钨尾矿微粉中主要矿物为硅酸盐,适合用作建筑材料; $SiO_2$ 、CaO 和  $Fe_2O_3$  三者含量合计

表 3 钨尾矿微粉化学成分

化学成分	$SiO_2$	CaO	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	MgO	$Mn_2O_3$	$SO_3$	$K_2O$	$Na_2O$	$WO_3$
含量	41.90	27.69	14.31	5.89	2.55	2.28	0.77	0.28	0.15	0.11

83.9%,这与水泥水化所需的矿物组成基本一致。

#### 1.3 钨尾矿放射性检测

钨尾矿微粉放射性检测方法依据《建筑材料放射性核素限量》(GB 6566—2010)。根据上述标准,建筑主体材料中天然放射性核素镭-226、钍-232、钾-40 的放射性比活度需同时满足内照射指数  $I_{Ra} \leq 1.0$  和外照射指数  $I_r \leq 1.0$  的需求。

采用全自动低本底多道  $\gamma$  能谱仪检测钨尾矿微

粉的放射性。经检测,钨尾矿  $I_{Ra} = 0.5, I_r = 0.3$ 。这表明内照射指数和外照射指数检测结果值低于国家标准限定值,因此钨尾矿微粉的产销与使用范围不受限制,可以用作建筑主体材料和建筑装饰装修材料的基材。

#### 1.4 钨尾矿危险废物属性鉴别

##### 1.4.1 采样方法

依据《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298—

2019),在钨尾矿浆预处理过程的板框压滤工序进行取样,将板框压滤机各板框按顺序编号,用随机数表法抽取与需要采集的份样数相同数目的板框作为采样单元采取试样。采样时,在压滤脱水后取下板框,刮下固体废物。以每个板框内采集的钨尾矿微

粉作为1个份样,采集份样数为5个,每个份样量为500 g。

### 1.4.2 腐蚀性和浸出毒性检测

对钨尾矿微粉综合样进行腐蚀性和浸出毒性检测,结果见表4。

表4 钨尾矿微粉腐蚀性和浸出毒性检测结果

检测项目	浸出方法	限值	检测结果	检测方法	检测仪器			
pH值	水浸	2~12.5	8.45	玻璃电极法	MIK-PH6.0型工业在线PH检测仪			
Cu/mg·L <sup>-1</sup>	酸浸	≤100	0.072	电感耦合等离子体质谱法	ICAP-Q型电感耦合等离子体质谱仪			
Zn/mg·L <sup>-1</sup>		≤100	0.13					
Cd/mg·L <sup>-1</sup>		≤1	0.005					
Pb/mg·L <sup>-1</sup>		≤5	0.1					
Cr/mg·L <sup>-1</sup>		≤15	0.05					
Hg/mg·L <sup>-1</sup>		≤0.1	0.01					
Be/mg·L <sup>-1</sup>		≤0.02	0.005					
Ba/mg·L <sup>-1</sup>		≤100	ND					
Ni/mg·L <sup>-1</sup>		≤5	0.04					
Ag/mg·L <sup>-1</sup>		≤5	ND					
As/mg·L <sup>-1</sup>		≤5	0.25					
Se/mg·L <sup>-1</sup>		≤1	ND					
六价铬/mg·L <sup>-1</sup>		酸浸	≤5			ND	二苯碳酰二肼分光光度法	721G型可见分光光度计
无机氟化物/mg·L <sup>-1</sup>		酸浸	≤100			0.46	离子色谱法	CIC-260型离子色谱仪
氰化物/mg·L <sup>-1</sup>	酸浸	≤5	0.01	离子色谱法	ICS-3000型多功能离子色谱仪			

注:ND表示未检出。

由表4可知,钨尾矿微粉的腐蚀性和浸出毒性均在国家标准规定的限值以内,对环境没有危害。

## 2 制备新型复合掺合料试验研究

### 2.1 制备新型复合掺合料试验原料

主要原材料为钨尾矿、碱性高炉矿渣(图2);辅助原材料为铅锌渣(图3)、硫铁矿渣(图4)、脱硫石膏(图5)等;功能性原材料包括助磨外加剂和碱性激发剂。

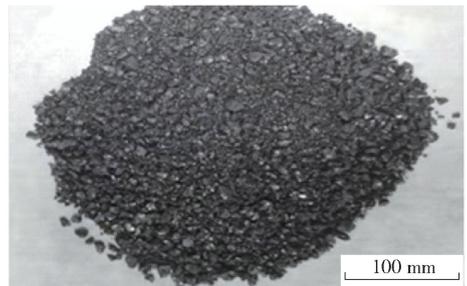


图3 铅锌渣



图2 高炉矿渣



图4 硫铁矿渣

铅锌渣主要化学成分分析见表5。

由表5可知,铅锌渣中的碱含量(Na<sub>2</sub>O + 0.658K<sub>2</sub>O)为2.46%,说明铅锌渣碱性较强,有助于

发挥碱激发效应,即更加有助于提高新型复合掺合料的活性。

硫铁矿渣主要化学成分分析见表6。

表 5 铅锌渣化学成分

化学成分	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	ZnO	SO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
含量/%	32.59	30.04	16.37	8.38	4.26	1.79	1.76	1.31	1.29	1.02



图 5 脱硫石膏

由表 6 可知,硫铁矿渣中的碱含量( $\text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O}$ )为 1.24%,说明硫铁矿渣碱性较强,有助于发挥碱激发效应。硫铁矿渣呈棕黑色,与含铁量高有关,即使掺加量少也会导致新型复合掺合料的颜色呈现暗红。

脱硫石膏主要化学成分分析见表 7。

由表 7 可知,脱硫石膏的碱含量( $\text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O}$ )为 0.31%,说明脱硫石膏碱性较弱,发挥碱激发效应有限,但可发挥缓凝作用。

表 6 硫铁矿渣化学成分

化学成分	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	ZnO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
含量/%	41.04	17.03	7.74	6.28	6.24	4.14	1.28	1.07	0.79	0.77	0.73

表 7 脱硫石膏化学成分

化学成分	SO <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O
含量/%	53.48	35.10	3.16	0.41	0.33	0.28	0.19	0.13

## 2.2 制备新型复合掺合料工艺方法

新型复合掺合料制备工艺如图 6 所示,主要包括压滤烘干、立磨(预粉磨)烘干和球磨(终粉磨)三个部分。因钨尾矿选矿阶段经过磨矿工序,微粉平均粒径为 71.37  $\mu\text{m}$ ,无需进行预粉磨,可直接进行终粉磨;而高炉矿渣、铅锌渣等原料为颗粒状,不适合采用配置小球的球磨机进行研磨,所以要先进行预粉磨,成为比表面积 350 ~ 400  $\text{m}^2/\text{kg}$  的矿粉,再与钨尾矿微粉共同进行终粉磨,成为比表面积 600 ~

650  $\text{m}^2/\text{kg}$  的新型复合掺合料;在终粉磨阶段加入助磨外加剂和碱性激发剂<sup>[13]</sup>。在制备试验过程中,干基主原材料钨尾矿、高炉矿渣和其他辅助原料按照约 6:3:1 比例配合比,并进行微调,制备 5 个复合掺合料试样。其中,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>试样的钨尾矿粉用量适中,助磨外加剂和碱性激发剂用量较大;3<sup>#</sup>试样的钨尾矿粉用量适中,助磨外加剂和碱性激发剂用量较低;4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>试样的钨尾矿粉、助磨外加剂和碱性激发剂用量均适中。

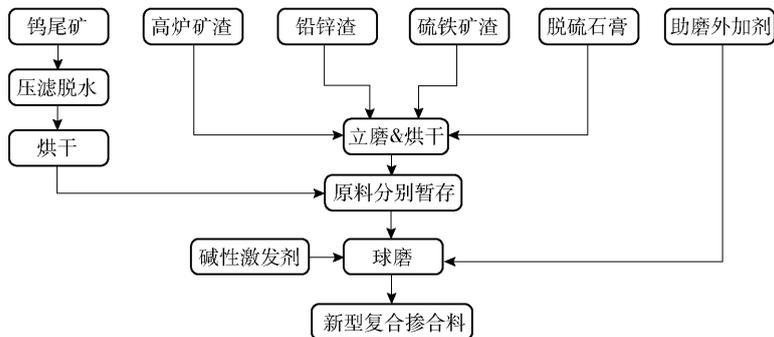


图 6 新型复合掺合料制备工艺流程

## 2.3 新型复合掺和料性能研究

### 2.3.1 活性指数检测

依据《用于水泥、砂浆和混凝土中的粒化高炉

矿渣粉》(GB/T 18046—2017), S95 级矿渣粉的活性指数 7 d  $\geq 70\%$ , 28 d  $\geq 95\%$ 。

检测采用胶砂法,依据《水泥胶砂强度检验方

法(ISO法)》(GB/T 17671—2021)。经检测,新型复合掺合料不同龄期的活性指标见表8。

表8 新型复合掺合料不同龄期的活性检测指标

检测样	复合掺合料/g	水泥(P·O 42.5R)/g	标准砂/g	水/g	3 d		7 d		28 d	
					抗压强度/MPa	活性指数/%	抗压强度/MPa	活性指数/%	抗压强度/MPa	活性指数/%
对照组	0	450	1 350	225	23.9	—	37.6	—	49.0	—
1#试饼	225	225	1 350	225	19.9	83	33.2	88	46.5	95
2#试饼	225	225	1 350	225	20.8	87	34.6	92	47.0	96
3#试饼	225	225	1 350	225	15.2	64	27.0	69	41.6	85
4#试饼	225	225	1 350	225	15.7	68	28.5	80	43.9	92
5#试饼	225	225	1 350	225	17.0	74	30.1	84	44.9	94

由表8可知,1#、2#、4#、5#试样的7 d活性指数>70%,超过S95级矿渣粉活性指数;1#和2#试样的28 d活性指数 $\geq$ 95%,达到或超过S95级矿渣粉活性指数。

1#和2#试样,钨尾矿微粉用量适中,助磨外加剂和碱性激发剂用量较大,3 d、7 d、28 d活性指数持续升高,7 d的活性指数>70%,28 d的活性指数 $\geq$ 95%;4#和5#试样,钨尾矿微粉用量适中,助磨外加剂和碱性激发剂用量适中,3 d、7 d、28 d活性指数持续升高,7 d的活性指数>70%,28 d的活性指数<95%;3#试样,钨尾矿微粉用量适中,助磨外加剂和碱性激发剂用量较低,3 d、7 d、28 d活性指数持续升高,7 d的活性指数<70%,28 d的活性指数<95%。

综上所述可知,在钨尾矿微粉用量不变的情况下,新型复合掺合料的活性指数的增长与助磨外加剂和碱性激发剂的用量成正比,同时碱性激发活化效应对活性指数的提高发挥一定作用<sup>[14]</sup>。

### 2.3.2 安定性检测

测试依据《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)中的试饼法。采用标准稠度净浆制备的试饼,经养护、沸煮、冷却至室温后,试饼未发现裂缝和翘曲,检测结果表明试饼安定性合格<sup>[15-16]</sup>。未来拟考虑采用压蒸法进一步检测新型复合掺合料的安定性。相比于高炉矿渣粉,新型复合掺合料的试饼经沸煮处理后颜色较深,这说明采用新型复合掺合料替代水泥混合材或预拌混凝土中的高炉矿渣粉,可能会导致水泥和预拌混凝土凝固后的颜色发生一定的变化。新型复合掺合料试饼状态如图7所示。

## 3 结论

利用钨尾矿和高炉矿渣作为主要原材料,以铅

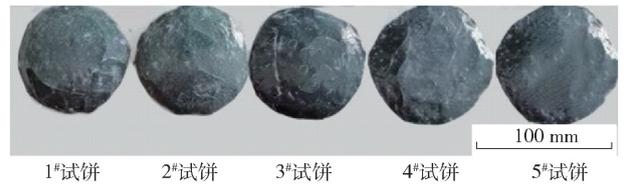


图7 新型复合掺合料试饼

锌渣、硫铁矿渣等作为辅助原材料,以助磨外加剂和碱性激发剂作为功能性原材料,通过试验,采用合理的原料配合比和先进的制备工艺,利用物理激发和化学激发原理,制备一种新型复合掺合料,并探索使用该材料代替混凝土中矿粉的可能性。

新型复合掺合料的活性指数和安定性检测结果表明,1#和2#试样的28 d活性指数 $\geq$ 95%,1#~5#试样的安定性均合格,说明在钨尾矿微粉用量不变的情况下,活性指数的增长与助磨外加剂和碱性激发剂用量成正比,同时碱性激发活化效应对活性指数的提高具有一定作用。

基于本文新型复合掺合料配方开发和制备工艺研究,笔者未来还将针对新型复合掺合料替代水泥混合材和预拌混凝土中的高炉矿渣粉,进行抗压强度、和易性和耐久性等应用技术试验研究。

通过探索钨尾矿资源化利用,将钨尾矿变废为宝,既可节约土地资源,亦可降低建筑材料生产成本,具有重大的经济效益和社会效益。

### [参考文献]

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 杨华玲,王华来,赵玲,等. 用氯化焙烧-水浸工艺从钨尾矿渣中提取有价金属铷锂钾[J]. 湿法冶金,2019,

- 38(4):267-270.
- [4] 傅联海. 从钨重选尾矿中浮选回收钼铋的实践[J]. 中国钨业, 2006, 21(3): 18-20, 36.
- [5] 吴师金, 陈军, 黄六老. 江西大余某钨锡尾矿云母、长石和石英分离研究[J]. 现代矿业, 2017, 33(11): 135-137.
- [6] 冯胜雷. 湖南某白钨尾矿渣回收低品位萤石矿的试验研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(4): 58-60.
- [7] 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.
- [8] 司加保, 李琳, 黄震, 等. 用钨尾矿制备水泥混合材试验[J]. 现代矿业, 2016, 32(7): 222-225.
- [9] 胡泊, 万振东, 王斌云, 等. 钨尾矿基复合掺合料的制备及其性能研究[J]. 江西建材, 2020, (9): 37-39.
- [10] Alfonso Pura, Tomasa Oriol, Garcia-Valles Maite, et al. Potential of tungsten tailings as glass raw materials [J]. Materials Letters, 2018, 228(10): 456-458.
- [11] 黎胜龙, 黄强, 叶南海. 散料物料产尘和水雾除尘检测技术分析[J]. 矿业安全与环保, 2017, 44(4): 106-109.
- [12] 董汇标, 张晓奇, 李飞. 采用激光粒度仪干法测定铁尾矿细粉粒径分布的方法研究[J]. 江西建材, 2014(12): 220-225.
- [13] 张耀君, 杨梦阳, 康乐. 一类新型碱激发胶凝材料催化剂的研究进展[J]. 无机材料学报, 2016, 31(3): 225-233.
- [14] 崔孝炜, 狄燕清, 刘璇. 黄龙铺钼尾矿作为活性掺合料的粉磨特性[J]. 非金属矿, 2017, 40(2): 59-62.
- [15] 侯新凯, 徐德龙, 薛博, 等. 钢渣引起水泥体积安定性问题的探讨[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(5): 588-595.
- [16] 吴福飞, 侍克斌, 董双快. 锂渣、钢渣混凝土的体积安定性[J]. 混凝土, 2014, (5): 77-79, 82.

## Property Analysis of a Tungsten Tailings and Experimental Study on Preparation of New Composite Admixture

LI Shenglong, MIAO Bingquan, QIN Haibing, ZOU Yulin, GAO Guibo, CHEN Xiangyang

**Abstract:** In this paper, the particle size, composition, radioactivity, corrosion and leaching toxicity of a tungsten tailings in Hunan were analyzed. The results show that the main components of the tungsten tailings are  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , which are basically consistent with the mineral composition required for cement hydration. The radioactive, corrosive and leaching toxicity indexes are lower than the limit values of national standard, indicating that the tungsten tailings are harmless to the environment and can be explored for resource utilization. On this basis, using the tungsten tailings as the main raw material, a new type of composite admixture was prepared by physical excitation and chemical excitation, using reasonable raw material mix ratio and advanced preparation process, and the performance of the new composite admixture was tested and analyzed by mortar method and test cake method respectively. The test results show that the 28 d activity index of 1<sup>#</sup> and 2<sup>#</sup> samples of the new composite admixture with moderate amount of tungsten tailings micropowder, large amount of grinding aid admixture and alkaline activator is  $\geq 95\%$ , and the stability of five samples is qualified. When the amount of tungsten tailings powder is constant, the increase of activity index of new composite admixture is proportional to the amount of grinding aid admixture and alkaline activator, and the activation effect of alkaline excitation plays a certain role in promoting the increase of activity index.

**Key words:** tungsten tailings; radioactivity; leaching toxicity; utilization; property analysis; manufacturing process; activity index; building materials