

高莲凤,田释梦,张振国,等.钼尾矿资源综合利用研究进展.吉林大学学报(地球科学版),2024,54(5):1544-1557.doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20230261.

Gao Lianfeng, Tian Shimeng, Zhang Zhenguo, et al. Research Progress on Comprehensive Utilization of Molybdenum Tailings Resources. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024, 54(5): 1544 - 1557. doi: 10.13278/j.cnki.jjuese.20230261.

钼尾矿资源综合利用研究进展

高莲凤^{1,2}, 田释梦^{1,2}, 张振国^{1,2}, 张平^{1,2}, 马瑞雪^{1,2}, 邢佳琪^{1,2}, 张忠鑫^{1,2}

1. 辽宁工程技术大学矿业学院, 辽宁 阜新 123000

2. 辽宁省矿产资源绿色开发重点实验室, 辽宁 阜新 123000

摘要: 伴随我国工业化进程, 金属钼的需求量不断增加, 开采规模不断扩大, 钼尾矿堆存量也快速增长。其除占用大量土地资源外, 也不同程度存在环境污染风险, 另外易存在溃坝、泥石流等矿山地质灾害隐患。但从另一方面看, 钼尾矿还是一种富含有价矿物的宝贵资源, 有着非常广阔的综合利用前景。本文分析了钼矿资源分布现状及钼尾矿组分特征, 阐述了开展钼尾矿资源综合利用的必要性和可行性, 介绍了钼尾矿中长石、方解石、钼、钨、铁等有价矿物的回收现状, 评述了钼尾矿在建筑行业、农业、矿山充填等方面的综合利用现状。回收有价金属很难解决钼尾矿大量堆存的问题, 而建筑材料制备、尾矿充填等均能大规模消纳尾矿, 但制备建筑材料需考虑尾矿组分的强度、耐磨、耐久等各项性能指标, 另外应用于农业上时还需考虑重金属污染等问题。

关键词: 资源综合利用; 有价矿物回收; 重金属污染; 钼尾矿; 钼矿

doi: 10.13278/j.cnki.jjuese.20230261

中图分类号: P59; P618.45

文献标志码: A

Research Progress on Comprehensive Utilization of Molybdenum Tailings Resources

Gao Lianfeng^{1,2}, Tian Shimeng^{1,2}, Zhang Zhenguo^{1,2}, Zhang Ping^{1,2}, Ma Ruixue^{1,2},
Xing Jiaqi^{1,2}, Zhang Zhongxin^{1,2}

1. College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China

2. Key Laboratory of Green Development of Mineral Resources, Liaoning Province, Fuxin 123000, Liaoning, China

Abstract: As China's industrialization advances, the demand for molybdenum continues to grow, leading to an expansion in mining and a corresponding increase in molybdenum tailings. These tailings

收稿日期: 2023-10-12

作者简介: 高莲凤(1970—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事矿产资源勘查与评价、矿山地质与环境地质方面的研究,
E-mail: ytgao1f@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41972004); 辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-14)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41972004) and the Project of the Discipline Innovation Team of Liaoning Technical University (LNTU20TD-14)

not only occupy significant land but also pose environmental risks, such as pollution and geological hazards like dam breaks and debris flows. Despite these challenges, molybdenum tailings remains a valuable resource, rich in minerals with promising potential for comprehensive utilization. This paper analyzes the distribution of molybdenum ore resources and the composition characteristics of molybdenum tailings, highlighting the necessity and feasibility of their comprehensive use. It introduces the recovery of valuable minerals, including feldspar, calcite, molybdenum, tungsten, and iron from molybdenum tailings, and reviews their applications in construction, agriculture, mine filling and other aspects. While recovering valuable metals does not fully address the surplus of molybdenum tailings, large-scale applications in building materials and tailings filling are possible. However, the effectiveness of these materials depends on performance metrics such as strength, wear resistance, and durability, while agricultural applications must also mitigate heavy metal pollution.

Key words: comprehensive utilization of resources; recovery of valuable minerals; heavy metal pollution; molybdenum tailings; molybdenum ore

0 引言

钼尾矿是指矿石在特定情况下,经过破碎、筛分、研磨、浮选等工艺流程,提取钼精矿后堆积成的大宗工业固体废弃物。金属钼熔点和强度高,抗腐蚀性和耐磨性好,在各行业中都被广泛应用。我国是钼资源最丰富的国家之一,主要矿物为辉钼矿,具有储量大、品位低的特点^[1]。随着全球对钼需求量的增长,钼矿石的开采量剧增,但钼矿石的品位低,受选矿技术的制约,开采量的 95% 左右会以尾矿的形式存在,尾矿的大量堆积不仅占用土地,还含有重金属元素,残留大量浮选药剂,不利于植被生长,对周围淡水资源造成污染,易引发溃坝、泥石流等灾害,威胁着人民生命财产安全^[2-3]。因此,研究钼尾矿综合利用,实现变废为宝,化害为利,不仅能带来良好的社会效益,还能推动经济建设。

1 我国钼尾矿资源的现状

2023 年中国矿产资源报告^[4-5]显示,我国 2022 年钼矿储量为 590.05 万 t,占世界钼产量的 40%。当前我国钼矿探明储量多、品位低,但有益成分高,具有较高的经济价值。据统计,我国钼矿资源主要集中在河南、内蒙古、西藏等地,其中河南省的钼矿资源量为 126.14 万 t,占全国的 21.38%,居国内第一(图 1)。我国钼矿储量大,但品位普遍偏低,导致钼矿选矿过程中大量尾矿排出,尾矿堆积占用大量土地、污染环境和易引发地质灾害。

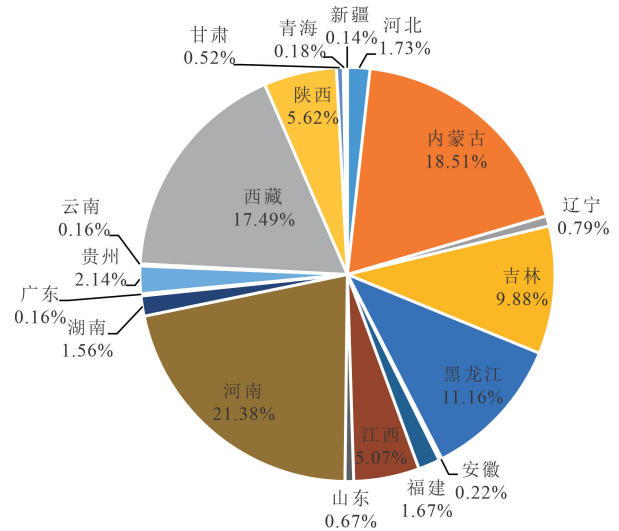


图 1 2022 年全国钼矿资源分布

Fig.1 Distribution of national molybdenum resources in 2022

2022 年我国尾矿产量为 13.57 亿 t,年综合利用率仅约 4.47 亿 t,综合利用率为 32.9%,矿业发达国家的尾矿综合利用率已高达 62%^[6-7]。随着我国工业化进程加快,对矿产资源的需求量日益加剧,钼矿的开采量快速上升,仅依靠原矿难以满足需求,同时钼尾矿中伴生有色组分种类广、数量多,具有较高的经济价值。基于此,研究人员越来越重视钼尾矿资源的综合利用,从有色组分回收、建筑材料制备、矿山充填、农业肥料生产等多方面进行研究,常见的钼尾矿特征及综合利用途径如表 1 所示。

表 1 钼尾矿特征及综合利用途径

Table 1 Characteristics and comprehensive utilization approaches of molybdenum tailings

钼尾矿的综合利用途径	钼尾矿类型	钼尾矿添加量	$w(\text{SiO}_2)/\%$	主要矿物成分	主要化学成分	粒度特征
制备水泥	钙镁质钼尾矿	15%~30%	<50	石英、金云母、黄铁矿	SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Fe_2O_3	细砂
制备混凝土	高硅型钼尾矿	20%~50%	>70	石英、钾长石、云母	SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3	针棒状颗粒。粒径 < 0.16 mm 制备胶凝材料, >0.16 mm 作为细骨料
制备建筑用砖	硅铝质钼尾矿	50%~80%	70~80	石英、长石、云母	SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O	颗粒粒径主要分布在 0.01~0.40 mm 之间
制备微晶玻璃	硅铝质钼尾矿	30%~50%	70~80	石英、赤铁矿、绿泥石	SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3	粒径 < 0.14 mm
制备涂料	高硅型钼尾矿	12 g~15 g	>70	石英、方解石、白云石、伊利石	SiO_2	粒径 40~120 目占 80% 以上
作为充填材料				石英、方解石、白云石	SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3	粒径为 0.5~300 μm
作为土壤调理剂	低硅型钼尾矿		<35	将石英、长石分离回收	Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO	需过 300 目筛孔
作为硅肥	高硅型钼尾矿		>75	石英、白云石	SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 Mo	含粉砂质及黏粒组分

2 我国主要钼尾矿的组分特征

由于钼矿床类型、成因、选矿工艺等因素的差异,钼矿提取精矿后钼尾矿元素质量分数、矿物组成较为复杂。钼尾矿的化学成分主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 、

K_2O 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 等,组分相似但质量分数不同,如表 2 所示。钼尾矿中矿物组分一般包括方解石、长石、石英和金云母等非金属矿物,辉钼矿、黄铁矿和磁铁矿等金属矿物。

表 2 我国主要钼尾矿化学成分

Table 2 Chemical composition of main molybdenum tailings in China

主要钼矿床、钼选厂、钼矿类型	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	烧失量	数据来源
栾川某钼矿床	55.44	6.23	11.72	—	7.49	12.27	1.20	0.71	1.59	[8]
商洛某钼矿床	72.38	3.88	9.19	1.06	1.08	2.25	0.27	1.93	2.56	[9]
福建某铜钼矿床	69.32	14.60	—	—	1.15	2.18	2.49	3.32	—	[10]
内蒙古某钼选厂	77.40	12.78	1.17	—	—	—	2.20	5.84	—	[11]
安徽某钼矿床	72.36	9.65	1.84	0.032	0.40	1.03	2.10	4.87	—	[12]
陕西某钼矿床	71.06	9.44	3.59	0.657	2.09	1.82	0.385	4.42	—	[13]
砂卡岩型钼矿床	47.51	8.04	8.57	0.55	4.71	19.77	0.55	2.10	6.46	[14]
斑岩型铜钼矿床	72.21	11.19	1.86	0.38	1.14	2.33	2.14	4.65	2.34	[14]
斑岩型钼矿床	65.29	12.13	5.98	0.84	2.34	3.35	0.60	4.62	2.83	[15]

注:化学成分质量分数单位为%。

3 钼尾矿中有价非金属及金属矿物的回收

历史上,受限于选矿技术水平及选矿机械设备,导致大量有价矿物损失在钼尾矿中,占用土地,浪费大量资源,还易造成污染,对生态环境造成安全隐患。近年来,关于回收钼尾矿中有价矿物的研究越来越多,从钼尾矿中回收有价矿物,是实现钼尾矿高附加值利用的有效途径。

3.1 钼尾矿中有价非金属矿物的回收

钼尾矿中含有大量的长石、石英、方解石和白云石等有价非金属矿物,回收利用有价非金属元素,能带来显著的经济效益^[9]。

传统的酸法回收长石工艺易出现腐蚀设备、污染环境等问题。福建铜钼尾矿^[10]选用矿浆阴-阳离子混合浮选法,用碱法工艺代替酸法工艺。还可以采用无氟有酸的方式,先在酸性介质中采用阳离子捕收剂浮选回收云母,再分离回收石英与长石^[15],安全高效,流程简单。针对钼尾矿中低品质的长石与石英,可调节 pH 为 11,利用 Mg^{2+} 作为阳离子活化石英,低成本浮选分离钼尾矿中的石英与长石;但需控制 Mg^{2+} 的用量,过多会生成沉淀,影响浮选结果^[15]。

方解石、白云石都属于碳酸盐矿物,都有很强的助溶效果,性质相似,可以一并回收^[16],常用的非金属矿物捕收剂对药剂种类、用量要求较高,可选择性较差。李彩霞等^[17]以自制新型氨基酸类十二烷基甘氨酸钠(SD)为捕收剂,浮选结果与纯矿物浮选结果相近,回收率大于以往使用油酸钠作为捕收剂进行的浮选,且 SD 试剂用量比油酸钠少约 25%,还可用于分离金云母和其他矿物,降低了药剂成本。

一般采用浮选法回收钼尾矿中的云母。王秀兰等^[18]利用小锥角水力旋流器脱除蒙脱石;然后使用磁选管分选出磁铁矿,并将选丁基黄原药作为捕收剂浮选黄铁矿;最后参考碱性阴阳离子浮选云母的方法得到金云母精选精矿的回收率达到 46.02%,扫选精矿的回收率为 26.46%。

因此,在回收钼尾矿中的有价非金属矿物时,要考虑药剂对设备的腐蚀性、对环境的污染,以及回收成本高等问题。根据钼尾矿的矿石性质、矿物可选性差异,确定回收组分,调整工艺流程,选择合适的药剂,才能低成本、高效益、绿色环保地回收钼尾矿中的有价非金属矿物,提高钼尾矿资源的综合利用率。

3.2 钼尾矿中有价金属矿物的回收

钼尾矿中的有价金属矿物主要有钨、铜和铁等,对这些金属矿物通过浮选和磁选等工艺进行回收,不仅可以解决资源紧缺、开发利用难的问题,还能促进行业可持续发展,实现资源高效利用,为社会经济发展做出贡献。

以往从尾矿中回收钨矿物时,优先浮选硫化矿再选氧化矿^[19],流程复杂、耗时长、生产成本低。邵伟华等^[20]通过试验表明,对于长期堆存、氧化程度高的钼尾矿来说,混合浮选工艺效果更好。常学勇等^[21]采用重选-浮选联合工艺代替以往单一重选工艺,大大降低了钼钨浮选成本。

当前,从钼尾矿中回收钼多选用阶段磨矿、阶段浮选的方式。吕政超^[22]经过单独试验认为,磨矿细度为 75%最佳,采用一粗六精二扫的工艺流程,最终钼回收率达到 65.71%。为更好地实现工业实践,秦华江等^[23]利用旋流-静态微泡浮选柱半工业设备对微细粒的辉钼矿进行分选,以该试验为基础进行工业实践,得到的钼精矿产品回收率为 62.71%,品位为 31.096%,项目可回收约 1 144 t 的钼精矿,可获得 2 078.22 万元的净利润,经济效益可观。

三道庄钼矿床中铜质量分数为 0.012%,品位较低。吴玉洁等^[24]利用硫酸铜作为活化剂,采用一粗四精二扫的工艺流程实现该尾矿中铜的回收,铜品位为 23.14%,回收率达 86.52%,工业实验结果表明从钼尾矿中回收铜的成本远低于其他铜类矿山,经济效益显著。

铁矿石是钢铁工业不可或缺的重要原料,储量丰富,但贫矿多、品质差、多元素复合共生矿石多,开采成本较高^[25-26]。能否从钼尾矿回收铁矿石取决于回收技术以及回收成本。王夺等^[27]从化学药剂以及磁选流程两方面控制回收成本;张子瑞等^[28]针对典型的伴生超贫磁铁矿,通过减少选矿能耗来降低选矿成本;何建成等^[29]使用 KWM 高效卧式搅拌磨机取代低效的球磨机。

回收有价金属元素时,根据不同钼尾矿矿物特性,灵活调整捕收剂、活化剂、起泡剂,改进机器设备,尽量早抛尾矿,减少入磨矿石量,优化选矿工艺流程,有层次地回收有价组分,以期降低选矿成本,提高精矿的品位及回收率。

4 钼尾矿在建筑行业的应用

随着城镇化进程的推进,建筑规模不断突破历

史新高,建材需求量过大。钼尾矿的组成成分与建筑原材料要求相近,钼尾矿中 SiO_2 质量分数较高,可用于制备水泥、混凝土和免烧砖等。将钼尾矿建材化,是提高钼尾矿综合利用率、缓解建材供应紧张的有效途径,同时也是尾矿大宗高附加值利用的重要研究方向。

4.1 制备水泥

水泥是建筑的基础,其制备需要大量的黏土和石灰石等,钼尾矿中含有 SiO_2 和 Al_2O_3 ,与黏土成分相近,可代替部分硅质原料制备水泥,有效降低建筑成本。

在利用钼尾矿制备水泥时掺入适量的 SO_3 可以提高活化性,但掺量过高就会导致熟料强度下降。朱建平等^[30]通过对比试验得出,质量分数为 1.5% 的石膏掺量生产水泥效果最佳,此时熟料液相形成温度明显下降,高温晶型稳定, C_2S 生成量增加,熟料强度最大。

发泡水泥具有轻质、抗压、高强和保温等优点,如何提高发泡水泥的强度是当前的研究热点。郭家林等^[31]的研究结果表明,钼尾矿用量是发泡水泥抗压强度的主要影响因素,不得超出固体料的 15%。制备时使用双氧水发泡会出现气泡分布不均、大小不一致和泡壁裂纹等情况,降低发泡水泥的各项性能,可同时加入铝粉发泡剂^[32],提高发泡水泥的抗压性能。此外,将氢氧化钠和钼尾矿按质量比 1:5 混合配备,在 450 °C 下煅烧 60 min,可得到活化钼尾矿^[33]。掺入活化钼尾矿可以起到填充作用,提高发泡水泥的抗压强度^[34]。

使用钼尾矿代替部分硅质原料制备水泥,可以

降低能耗、提高熟料强度,符合“双碳”目标的要求。水泥的材料成分直接决定了成品质量,需严格把控钼尾矿的掺入量。钼尾矿的化学成分不稳定,对水泥的耐热性、抗冻性、安定性和凝结时间等产生影响,因此限制了钼尾矿在制备水泥上的大量应用。

4.2 制备混凝土

钼尾矿中含有大量的硅质原料,钼尾矿粒度较细,石英体积分数较高,可作为骨料制备混凝土,降低制备成本,提高钼尾矿附加值,减少矿山灾害。

钼尾矿砂表面粗糙,结构疏松,吸水性较强。从图 2a 可以看出,随着钼尾矿砂掺量的增加,混凝土流动度明显下降。当从 10% 增至 20% 时,流动度降幅最大,水胶比固定时,钼尾矿砂掺量越多,混凝土中的黏稠度越大,流动度越小^[35-37];钼尾矿砂掺量达到 30% 后,混凝土中的流动度趋于平稳,孔隙吸水达到饱和。随着钼尾矿砂掺量的增加,第 3、7、28 天的抗压强度呈现先增大后减小的趋势,掺量为 20% 时,抗压强度最大,此时第 3、7、28 天的抗压强度均高于不添加钼尾矿砂掺量时的抗压强度(图 2b)。因此,可以使用钼尾矿砂代替石英砂作为混凝土骨料,且钼尾矿砂掺量在 20% 左右最佳^[35]。

混凝土保温砌块是指具有保温、隔热、质轻和隔声等^[38]优点的混凝土拌合料,主要由水泥、石膏、石灰、河沙等组分构成。钼尾矿砂粒度较细,石英体积分数较高,表面较为粗糙,有作为细骨料代替河沙制备混凝土保温砌块的潜力,为混凝土保温砌块提供主要强度,减少河沙无序开采对河床生态造成的危害。钼尾矿砂中放射性核素的比活度符合 A 类装修材料的标准要求^[39]。传统的有机泡沫保温材料

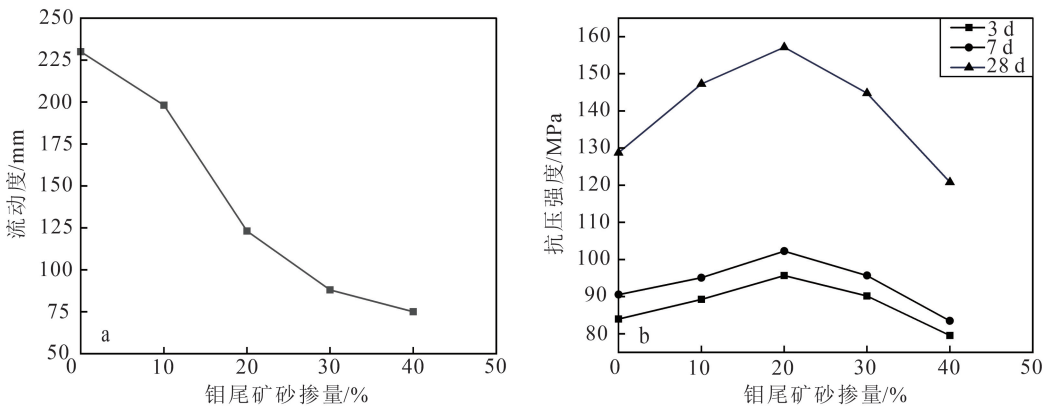


图 2 钼尾矿砂掺量对活性粉末混凝土流动度、抗压强度的影响^[35]

Fig.2 Influence of molybdenum tailings content on fluidity and compressive strength of reactive powder concrete^[35]

易燃、易老化,为居民的生命财产安全带来隐患;而掺入钼尾矿的保温材料保温效果较佳,具有较好的阻燃性能。狄燕清等^[40]以洛南县黄龙铺九龙钼尾矿及 425 水泥为主要原材料,钼尾矿砂掺量为 10%,水胶配比为 0.52,粉磨 80 min,制备出的外墙保温材料达到 A1 级防火标准。

以往利用钼尾矿制备混凝土保温材料的钼尾矿掺量较低,难以实现消纳大量钼尾矿的目的。邓军平等^[41]针对提高钼尾矿利用率的问题,使用 Image Pro Plus 软件分析孔隙率对混凝土导热系数的影响,对钼尾矿经行机械活化、化学活化,使用化学发泡工艺,最终制备得到的钼尾矿水泥基泡沫保温板符合 JC/T2200—2013 标准^[42],且钼尾矿粉用量达到了 50%,其导热、抗压性能良好,为钼尾矿的高附加利用提供了可行方案。

4.3 制备建筑用砖

传统的烧结普通砖以黏土为主要原料,大量取用黏土对土地资源造成了巨大损害。近年来,利用工业固废制砖备受重视。不同地区的钼尾矿成分质量分数不尽相同,部分地区的钼尾矿属于高硅高铁低铝型,高硅满足烧结砖的需求,但高铁会增加烧结砖的密度,低铝会限制低共熔体系的形成,从而严重影响烧结砖的性能。因此,在利用钼尾矿制备烧结砖时,需要配合高铝低铁的粉煤灰弥补钼尾矿中缺少的化学成分,粉煤灰掺量过低难以达到提高烧结砖抗压强度的目的,过高会增加制砖成本,掺量为 5%最佳^[43-44]。

为响应国家节能减排号召,利用工业固废制备免烧砖的研究发展迅速。免烧砖的早期强度主要来源于胶凝材料的水化作用,活性氧化铝、氧化硅与氢

氧化钙发生水化反应,形成骨架结构,为免烧砖提供力学性能;随着钼尾矿掺量的增加,胶凝材料越来越少,骨架结构也对应减弱,从而导致免烧砖的抗压、抗折性能降低。如图 3 所示,随着养护时间的增长,力学性能呈现增长趋势,水化反应主要在 7 天内完成,此时免烧砖硬化进程较快,7 天后硬化速度降低。钼尾矿添加量为 50%时,得到的免烧砖符合 MU30 标准,在 75%~80%时得到的免烧砖符合 MU10 标准^[45]。

钼尾矿除了可以制备烧结砖、免烧砖以外,还可用于烧制建筑陶瓷。利用钼尾矿烧制陶瓷砖对温度的要求较为严格,叶力佳等^[46]试验得到制备陶瓷地砖的最佳烧结温度为(1 160±10)℃,内墙砖最佳烧结温度为(1 080±10)℃。李峰等^[47]使用模压成型法烧制陶瓷透水砖,得到最佳烧结温度为 1 200℃,钼尾矿用量为 80%。利用钼尾矿制备得到的陶瓷地砖、内墙砖、透水砖各项技术指标均能达到国家技术标准,为消纳大量钼尾矿、提高钼尾矿附加值提供了新途径。

综上,利用钼尾矿制备建筑用砖在力学性能上基本可行,能解决土地资源损毁问题,缓解建材消耗量大、资源紧缺的难题,降低因尾矿堆存造成的土地占用和重金属污染,但大部分尾矿库位置较偏,制砖附加值较低,运输成本较高,对比其他制砖材料,在价格上不占优势。因此,降低生产成本是能否利用钼尾矿大批量制砖的关键。

4.4 制备微晶玻璃

微晶玻璃具有绝热、耐腐蚀、抗风化、不导电、热稳定性和高机械强度等优势,相比于建筑用砖,微晶玻璃对强度的要求要低。钼尾矿是含有大量硅酸盐

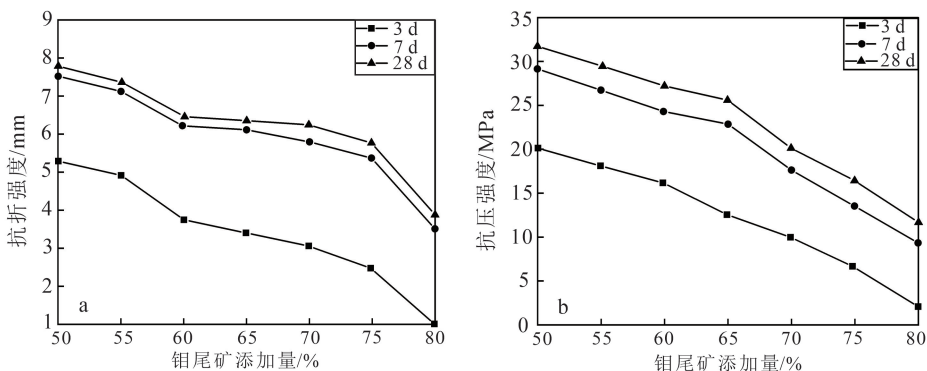


图 3 钼尾矿添加量对抗折强度、抗压强度的影响^[45]

Fig.3 Effect of molybdenum tailings addition on folding strength and compressive strength^[45]

的高硅尾矿,主要成分与微晶玻璃相近^[48],因此,可以将钼尾矿看作制备微晶玻璃的潜在硅源。

根据钼尾矿成分特征,一般选择硅灰石、透辉石作为主晶相。晶核剂的选择是制备微晶玻璃的关键。沈洁等^[49]掺入 30% 的钼尾矿制备微晶玻璃,将 TiO_2 作为晶核剂,对制备出的样品进行耐酸性、抗弯强度、耐磨性测试,均达到国家标准。阎赞等^[50]将低品位金红石代替 TiO_2 作为晶核剂,试验显示更有利于促进微晶玻璃的核化、析晶、微晶化,得到的产品各项性能优于大理石、花岗石。因此,利用钼尾矿制备微晶玻璃是可行的。

以钼尾矿作为微晶玻璃的原料,将低品位金红石作为晶核剂,能大大降低微晶玻璃的生产成本。但不同地区的钼尾矿成分不尽相同,制备出的微晶玻璃性能也不同。钼尾矿掺量对微晶玻璃的颜色和性能影响较大,掺量过多会导致颜色过深,无法满足微晶玻璃的外观需求,当前,钼尾矿掺量一般在 30%~50% 之间。另外,还需根据微晶玻璃对颜色、性能的需求,探究如何进一步加大钼尾矿掺量。

4.5 用作建筑涂料

涂料是具有保温、隔热和装饰等功能的建筑材料,随着建筑行业的快速发展,涂料的需求量剧增,导致涂料价格上涨。为响应国家节能减排的号召,降低建筑能耗,学者对新型绿色建材的研究越来越多。将钼尾矿磨细后,可用作建筑涂料填料^[51]。如图 4 所示,随着钼尾矿粉用量从 12 g 增加至 15 g,涂料的发射率、反射率缓慢下降;由于钼尾矿中含有大量石英,石英的反光性较差,会影响涂料的反射率;继续增加钼尾矿粉用量,涂料的发射率、反射率出现大幅下降。

相比于普通的墙面涂料,保温真石漆涂料能提供更立体、独特的装饰效果,设计感更强,在建筑领域受到了高度认可,但制备真石漆的成本较高。钼尾矿中石英体积分数偏高,将钼尾矿作为细骨料代替天然砂制备真石漆,能降低真石漆的生产成本^[52]。如图 5 所示,当钼尾矿用量为 255 时,粗细骨料粒度级配最合理,涂料的黏结强度达到最高^[53]。

利用钼尾矿制备建筑涂料能有效降低生产成本,缓解尾矿堆存带来的环境污染及安全隐患。但目前对于钼尾矿制备涂料的研究较少,其耐磨性、耐久性等各项指标能否满足建筑结构施工要求还需要进一步研究。

5 钼尾矿在矿山充填方面的应用

矿产资源的大量开采导致采空区范围不断扩大,易引发地面坍塌、地震等灾害,易对附近桥梁、道路等建筑产生外力作用,引发变形,给人民的生命、财产带来极大的安全隐患。注浆充填法能有效治理矿山采空区,但实践表明^[54-55],矿山充填成本是采矿成本的 1/3,甚至达到了 2/3,成本问题导致充填工艺不能在所有矿山实施。利用钼尾矿充填矿山采空区则能大幅降低采空区充填成本,同时也是大量消纳钼尾矿最直接、最有效的方式之一。

传统水泥流动性差、膏体材料输送成本高、化学材料含有毒物质,利用钼尾矿代替天然砂作为细骨料制备触变性水泥浆液能降低充填成本,触变性水泥浆液能形成网络结构,流动性能良好,在充填采空区过程中起到加固作用^[56]。此外,钼尾矿还可以作为充填矿山的胶凝材料,先通过干法加碱煅烧的方

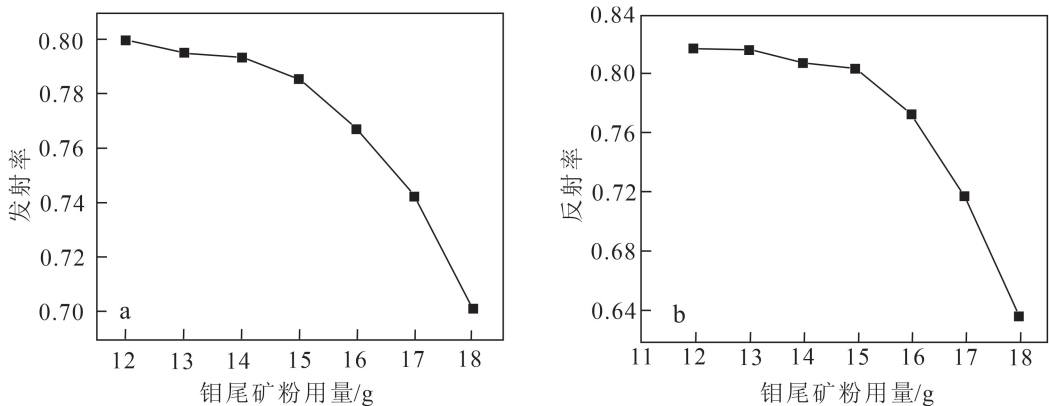


图 4 钼尾矿粉用量对涂料发射率、反射率的影响^[51]

Fig.4 Influence of molybdenum tailings powder dosage on emissivity and reflectivity of coatings^[51]

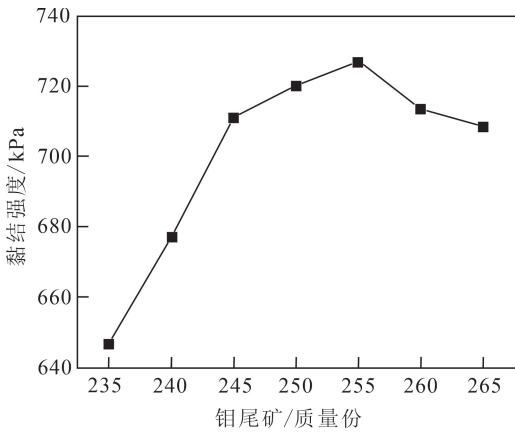


图 5 钼尾矿用量对真石漆黏结强度的影响^[53]

Fig.5 Effect of the amount of molybdenum tailings on the bond strength of real stone paint^[53]

式活化钼尾矿,再作为充填采空区地聚物材料的原料,其重金属含量均在允许范围内,不会对环境造成危害^[57-58]。

将钼尾矿作为充填材料成本低、污染小、就地取材,能减少材料运输成本,解决部分地区不能建立尾矿库的问题,大量消纳钼尾矿,但还需探究钼尾矿替代水泥作为充填胶凝材料的早强问题。

6 钼尾矿在农业上的应用

回收提取钼尾矿中的有价元素,难以达到消纳大量钼尾矿的目的。钼尾矿中常常含有硅、钾、钼、锌、钙等促进农作物生长的营养元素,因此可以将钼尾矿应用在农业上。钼尾矿中 $w(\text{SiO}_2) < 35\%$,尾矿砂过 300 目筛孔时^[59],可用于制备土壤调理剂; $w(\text{SiO}_2) > 75\%$,重金属元素质量分数符合肥料限量要求(表 3),可用于制备硅肥,实现钼尾矿的高附加值利用。

表 3 肥料中重金属元素限量要求^[60]

Table 3 Limit requirements for heavy metal elements in fertilizers^[60]

重金属元素	质量分数限量/(mg/kg)
总镉	≤10
总汞	≤10
总砷	≤10
总铅	≤10
总铬	≤10
总铊	≤10

6.1 作为土壤调理剂

沙土土壤养分低、持水量低、有机胶体量较低,无害化处理后的尾矿用作土壤调理剂能为土壤提供所需的微量元素,提高土壤的持水能力,改善土壤结构,促进植被生长发育^[61]。刘晓等^[62]分析了无害化污泥与钼尾矿配施对土壤的影响,试验表明无害化污泥与钼尾矿配施能有效提高沙化潮土有机质质量分数,污泥与 $75 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 钼尾矿配施后土壤的水稳性团聚体结构稳定性更好。孙蓟锋等^[63]在针对土壤调理剂原料分类分析时,发现钼尾矿土壤调理剂中 Pb 元素质量分数超标。重金属元素质量分数超标会危害人类健康和污染生态环境^[64]。因此,在利用钼尾矿制备土壤调理剂时要考虑重金属质量分数对土壤的影响。

6.2 制备硅肥

钼尾矿中二氧化硅质量分数较高,结合碱金属、碱土金属氧化物生成活性二氧化硅,能够组配出富含钾、磷、钙等利于农作物的优质硅肥^[65]。

沈宏集团早在 1999 年开始利用钼尾矿制备硅肥,并进行了水稻、玉米和蔬菜等多种农作物田间试验,试验结果表明使用这种硅肥生长的农作物各项性能都得到了优化^[66]。徐晓萍等^[67]在浮选预先回收钼后,经过焙烧冷淬的方式制备硅肥,试验表明,利用钼尾矿制备硅肥能为农业生产提供低价优质肥料,同时实现钼尾矿的全值化利用。吴摇贵^[68]将无害化处理后的钼尾矿用于制备新型可控缓释肥,试验表明,钼尾矿新型缓释肥能延缓小麦衰老,同时小麦籽粒产量显著提升。

钼尾矿能优化土壤性能,为土壤提供微量元素,促进农作物生长,能为农业生产提供低价优质的肥料,提高农作物的品质、产量,推动农业现代化建设。但要把握钼尾矿用量,过高会影响土壤容重、土壤微生物量碳、土壤微生物量氮等,在作为土壤调理剂、制取肥料前,需先测定钼尾矿重金属质量分数,判断其是否低于土壤重金属质量分数指标。

7 结语和建议

通过分析我国钼矿资源分布和钼尾矿特征,以及钼尾矿有价非金属回收、有价金属回收、作为充填材料、在建筑行业的应用、在农业上的应用等方面的研究现状,可以看出,当前我国钼尾矿的综合利用体系还不够成熟,一方面是考虑到工艺流程、药剂用量、运输等成本问题,另一方面是对钼尾矿的认可度

不高,没有系统的标准体系支撑钼尾矿投入实际生产中,很多应用方向还在起步阶段,还需要大量的理论与试验支持。针对目前钼尾矿综合利用现状提出如下几点建议和设想:

1)钼尾矿中的有价金属矿物主要有钨、钼和铁等,需控制回收成本,根据不同钼尾矿矿物特性,灵活调整捕收剂、活化剂、起泡剂,对机器设备改进,尽量早抛尾矿,减少入磨矿石量,优化选矿工艺流程,有层次地回收有价组分,以期降低选矿成本,提高精矿的品位及回收率。

2)钼尾矿中含有大量有价非金属矿物,随着对浮选药剂的研究、选矿设备的更新、工艺流程的优化,尾矿中的有用金属质量分数很低,短期内很难再取得技术突破。针对长石、方解石、白云石等非金属矿物的回收更具有价值,但要考虑到药剂对设备的腐蚀性、对环境的污染、药剂用量过大等问题,需要调整工艺流程,选择合适的药剂,才能实现低成本、高效益、绿色环保地回收钼尾矿中的有价非金属矿物。

3)目前对钼尾矿在建筑行业上的应用研究较为全面,钼尾矿粒度较细,二氧化硅质量分数高,能够代替天然砂,而天然砂是当前建材中较为紧缺、成本较高的材料。利用钼尾矿制备建筑材料,能够有效减低建材的生产成本,实现大规模消纳尾矿,但对于建材的耐磨性、耐久性和外观需要等各项指标还需要进一步研究。

4)将钼尾矿作为充填材料解决了运输问题,是消纳钼尾矿最直接、最有效的方式之一,然而这种方式经济效益不高,早强问题尚未解决。

5)钼尾矿能为农作物提供钾、钼、锌、钙等营养元素,因此可以用来制备土壤调理剂、肥料,能为农作物提供低价优质的肥料,推动农业现代化建设,实现钼尾矿的高附加值利用,但需要建立评价体系,用以评估钼尾矿中的重金属质量分数。

参考文献(References):

[1] 陈衍景,张成,李诺,等.中国东北钼矿床地质[J].吉林大学学报(地球科学版),2012,42(5):1223-1268.
Chen Yanjing, Zhang Cheng, Li Nuo, et al. Geology of Molybdenum Deposit in Northeast China[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2012, 42(5):1223-1268.

[2] 薛亮.数百亿吨“废石”,成灾还是成金?[J].国土资源,2016,33(2):21-24.

Xue Liang. Tens of Billions of Tons of “Waste Stone”, Disaster or Gold? [J]. Land and Resources, 2016, 33(2):21-24.

[3] 李晓艳,张青伟,洪松涛,等.不同氧化还原条件下铅锌矿尾砂中重金属元素活化迁移规律[J].吉林大学学报(地球科学版),2022,52(2):434-441.
Li Xiaoyan, Zhang Qingwei, Hong Songtao, et al. Activation and Migration of Heavy Metals in Lead-Zinc Tailings Under Different REDOX Conditions[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2022, 52(2):434-441.

[4] 中华人民共和国自然资源部.2023年中国矿产资源报告(2023)[M].北京:地质出版社,2023.
Ministry of Natural Resources of People's Republic of China (PRC). Report on Mineral Resources of China in 2023 (2023) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2023.

[5] 胡贵生,章超,钱晨阳,等.钼尾矿资源综合利用最新研究进展概述[J].材料导报,2019,33(增刊2):233-238.
Hu Guisheng, Zhang Chao, Qian Chenyang, et al. Overview of the Latest Research Progress on Comprehensive Utilization of Molybdenum Tailings Resources[J]. Materials Guide, 2019, 33(Sup.2):233-238.

[6] 华经情报网.中国尾矿综合利用行业市场调查研究及投资潜力预测报告(2024-2030年)[R].北京:华经情报网,2023.
Huajing Intelligence Network. Market Research and Investment Potential Prediction Report on China's Comprehensive Utilization of Tailings Industry (2024-2030) [R]. Beijing: Huajing Intelligence Network, 2023.

[7] 张长青,李其在,李德先,等.尾矿资源化综合利用应用研究:以京津冀崇礼矿产资源集中区为例[J].中国矿业,2022,31(7):49-60.
Zhang Changqing, Li Qizai, Li Dexian, et al. Study on Comprehensive Utilization of Tailings: Taking Chongli Mineral Resources Concentration Area in Beijing, Tianjin and Hebei as an Example[J]. China Mining, 2022, 31(7):49-60.

[8] 张锦瑞.金属矿山尾矿综合利用与资源化[M].北京:冶金工业出版社,2002.
Zhang Jinrui. Comprehensive Utilization and Resource Utilization of Metal Mine Tailings[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.

[9] 李峰,崔孝炜,刘璇,等.钼尾矿在建筑材料中的二次利用研究进展[J].矿产综合利用,2021,42(3):132-

- 139.
- Li Feng, Cui Xiaowei, Liu Xuan, et al. Research Progress of Secondary Utilization of Molybdenum Tailings in Building Materials [J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2021, 42(3): 132 - 139.
- [10] 王国标. 某铜钼尾矿回收长石的试验研究[J]. *黄金*, 2017, 38(2): 66 - 69.
- Wang Guobiao. Experimental Study on Recovering Feldspar from a Copper-Molybdenum Tailings[J]. *Gold*, 2017, 38(2): 66 - 69.
- [11] 陈旭, 董红辰, 刘大业, 等. 内蒙古陈巴尔虎旗莫勒格尔河地区钼成矿潜力分析[J]. *世界地质*, 2023, 42(3): 461 - 471.
- Chen Xu, Dong Hongchen, Liu Daye, et al. Analysis of Molybdenum Metallogenic Potential in Molegerhe Area, Chenbarhu Banner, Inner Mongolia[J]. *World Geology*, 2023, 42(3): 461 - 471.
- [12] 高文博, 陆长龙, 肖骏, 等. 某钼尾矿浮选回收钾长石试验研究[J]. *中国钼业*, 2016, 40(3): 4 - 8.
- Gao Wenbo, Lu Changlong, Xiao Jun, et al. Experimental Study on Flotation Recovery of Potash Feldspar from a Molybdenum Tailings[J]. *China Molybdenum Industry*, 2016, 40(3): 4 - 8.
- [13] 刘恋, 郝情情, 郝梓国, 等. 中国金属尾矿资源综合利用现状研究[J]. *地质与勘探*, 2013, 49(3): 437 - 443.
- Liu Lian, Hao Qingqing, Hao Ziguo, et al. Study on Comprehensive Utilization of Metal Tailings in China[J]. *Geology and Exploration*, 2013, 49(3): 437 - 443.
- [14] 王锦, 李德先, 李胜荣, 等. 基于冀东金厂峪金矿尾矿综合利用的矿物特征[J]. *地质通报*, 2022, 41(7): 1249 - 1257.
- Wang Jin, Li Dexian, Li Shengrong, et al. Mineral Characteristics Based on Comprehensive Utilization of Tailings in Jidong Jinchangyu Gold Mine[J]. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(7): 1249 - 1257.
- [15] 秦传明, 李晓瑜, 王漪靖, 等. 钼尾矿中非金属矿物的回收利用研究[J]. *中国钼业*, 2016, 40(3): 9 - 13.
- Qin Chuanming, Li Xiaoyu, Wang Yijing, et al. Study on the Recycling of Nonmetallic Minerals in Molybdenum Tailings[J]. *China Molybdenum Industry*, 2016, 40(3): 9 - 13.
- [16] 崔永琦, 蓝卓越, 王国彬, 等. 用选矿方法回收钼尾矿中非金属矿物的研究现状[J]. *矿冶*, 2021, 30(5): 119 - 127.
- Cui Yongqi, Lan Zhuoyue, Wang Guobin, et al. Research Status of Recovering Nonmetallic Minerals from Molybdenum Tailings by Mineral Processing [J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(5): 119 - 127.
- [17] 李彩霞, 白阳, 赵鑫, 等. 新型氨基酸类捕收剂在钼尾矿浮选中的应用[J]. *非金属矿*, 2019, 42(5): 55 - 57, 61.
- Li Caixia, Bai Yang, Zhao Xin, et al. Application of New Amino Acid Collectors in Molybdenum Tailings Flotation[J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(5): 55 - 57, 61.
- [18] 王秀兰, 张乾伟, 任瑞晨. 钼尾矿中有用矿物回收实验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(10): 2472 - 2476.
- Wang Xiulan, Zhang Ganwei, Ren Ruichen. Experimental Study on Recovery of Useful Minerals from Molybdenum Tailings[J]. *Bulletin of Silicate*, 2014, 33(10): 2472 - 2476.
- [19] 李俊萌. 云南某白钨矿浮选试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2013, 65(2): 33 - 35.
- Li Junmeng. Experimental Study on Flotation of Scheelite in Yunnan[J]. *Nonferrous Metals: Mineral Processing Section*, 2013, 65(2): 33 - 35.
- [20] 邵伟华, 赵平, 郭珍旭, 等. 河南某库存钼尾矿回收钨钼选矿试验[J]. *金属矿山*, 2014, 43(10): 176 - 180.
- Shao Weihua, Zhao Ping, Guo Zhenxu, et al. Mineral Processing Test of Recovering Tungsten and Molybdenum from Molybdenum Tailings in a Stock in Henan[J]. *Metal Mine*, 2014, 43(10): 176 - 180.
- [21] 常学勇, 邵伟华, 郭珍旭, 等. 重选-浮选联合回收某硫化钼尾矿中氧化钨钼矿[J]. *矿产保护与利用*, 2017, 37(4): 40 - 43.
- Chang Xueyong, Shao Weihua, Guo Zhenxu, et al. Recovery of Molybdenum Tungsten Oxide from Molybdenum Sulfide Tailings by Gravity Separation and Flotation [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017, 37(4): 40 - 43.
- [22] 吕政超. 钼尾矿中钼回收工艺技术试验研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2011.
- Lü Zhengchao. Experimental Study on Molybdenum Recovery Technology from Molybdenum Tailings [D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2011.
- [23] 秦华江, 张海军, 何川, 等. 旋流-静态微泡浮选柱回收钼精选尾矿中钼金属[J]. *中国钼业*, 2016, 40(4): 6 - 9.
- Qin Huajiang, Zhang Haijun, He Chuan, et al. Recovery of Molybdenum from Molybdenum Tailings by Cyclone-Static Microbubble Flotation Column[J].

- China Molybdenum Industry, 2016,40(4):6-9.
- [24] 吴玉洁,张燕红,赵文雅,等.栾川三道庄钼尾矿中低品位铜综合回收工艺研究及产业化[J].中国钼业, 2018,42(5):30-32.
Wu Yujie, Zhang Yanhong, Zhao Wenya, et al. Research and Industrialization of Comprehensive Recovery Process for Low-Grade Copper from Molybdenum Tailings in Sandaozhuang, Luanchuan [J]. China Molybdenum Industry, 2018,42(5):30-32.
- [25] 赵立群,王春女,张敏,等.中国铁矿资源勘查开发现状及供需形势分析[J].地质与勘探, 2020,56(3):635-643.
Zhao Liqun, Wang Chunnu, Zhang Min, et al. Present Situation of Iron Ore Resources Exploration and Development and Analysis of Supply and Demand Situation in China[J]. Geology and Exploration, 2020,56(3):635-643.
- [26] 马东梅,彭晓蕾,佟悦鹏,等.辽宁杨家杖子钼尾矿矿砂矿物组成及地球化学特征[J].世界地质, 2019,38(3):746-758.
Ma Dongmei, Peng Xiaolei, Tong Yuepeng, et al. Mineral Composition and Geochemical Characteristics of Tailings from Yangjiazhangzi Molybdenum Mine, Liaoning Province[J]. World Geology, 2019,38(3):746-758.
- [27] 王夺,徐龙华.钼尾矿综合回收硫铁试验研究[J].有色金属(选矿部分), 2013,65(6):45-47,55.
Wang Duo, Xu Longhua. Experimental Study on Comprehensive Recovery of Sulfur and Iron from Molybdenum Tailings[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Part), 2013,65(6):45-47,55.
- [28] 张子瑞,辛百军.从某钼尾矿中回收铁的选矿试验及工业实践[J].矿业研究与开发, 2022,42(7):51-55.
Zhang Zirui, Xin Baijun. Mineral Processing Test and Industrial Practice of Recovering Iron from a Molybdenum Tailings[J]. Mining Research and Development, 2022,42(7):51-55.
- [29] 何建成,袁树礼,刘之能.卧式搅拌磨机在钼尾矿选铁再磨作业中的应用[J].现代矿业, 2015,31(9):204-205,229.
He Jiancheng, Yuan Shuli, Liu Zhineng. Application of Horizontal Stirring Mill in Iron Separation and Regrinding of Molybdenum Tailings[J]. Modern Mining, 2015,31(9):204-205,229.
- [30] 朱建平,侯欢欢,尹海滨,等.钼尾矿制备贝利特水泥熟料早期性能研究[J].硅酸盐通报, 2015,34(7):1839-1843.
Zhu Jianping, Hou Huanhuan, Yin Haibin, et al. Study on Early Performance of Belite Cement Clinker Prepared from Molybdenum Tailings[J]. Silicate Bulletin, 2015,34(7):1839-1843.
- [31] 郭家林,王之宇.利用商洛钼尾矿制备发泡水泥[J].科技资讯, 2015,13(2):48.
Guo Jialin, Wang Zhiyu. Preparation of Foamed Cement from Shangluo Molybdenum Tailings [J]. Science and Technology Information, 2015,13(2):48.
- [32] 郭家林,王之宇,刘明宝.钼粉增强钼尾矿发泡水泥力学性能研究[J].矿产综合利用, 2020,41(4):167-171.
Guo Jialin, Wang Zhiyu, Liu Mingbao. Study on Mechanical Properties of Foamed Cement Reinforced with Molybdenum Tailings by Aluminum Powder[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2020,41(4):167-171.
- [33] 李峰,崔孝炜,刘璇,等.低活性钼尾矿的活化工艺研究[J].非金属矿, 2021,44(3):72-75.
Li Feng, Cui Xiaowei, Liu Xuan, et al. Study on Activation Technology of Low-Activity Molybdenum Tailings[J]. Non-Metallic Mines, 2021,44(3):72-75.
- [34] 李峰,崔孝炜,刘东,等.掺活化钼尾矿发泡水泥的制备研究[J].非金属矿, 2022,45(6):94-96.
Li Feng, Cui Xiaowei, Liu Dong, et al. Study on Preparation of Foamed Cement Mixed with Activated Molybdenum Tailings[J]. Non-Metallic Mines, 2022,45(6):94-96.
- [35] 权宗刚,冯晓兰,陈媛媛.利用钼尾矿制备活性粉末混凝土的研究[J].新型建筑材料, 2022,49(3):46-49.
Quan Zonggang, Feng Xiaolan, Chen Yuanyuan. Study on Preparation of Reactive Powder Concrete from Molybdenum Tailings[J]. New Building Materials, 2022,49(3):46-49.
- [36] Salahuddin H, Qureshi L A, Nawaz A, et al. Effect of Recycled Fine Aggregates on Performance of Reactive powder Concrete[J]. Construction and Building Materials, 2020,243:118223.
- [37] Li Xiaoying, Li Jun, Lu Zhongyuan, et al. Preparation and Properties of Reactive Powder Concrete by Using Titanium Slag Aggregates[J]. Construction and Building Materials, 2020,234:117342.1-117342.14.
- [38] 闫振甲,何艳君.高性能泡沫混凝土保温制品实用技术[M].北京:中国建材工业出版社, 2015.
Yan Zhenjia, He Yanjun. Practical Technology of

- High Performance Foam Concrete Thermal Insulation Products[M]. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2015.
- [39] 李建涛,崔杰,王之宇.利用商洛钼尾矿制备混凝土保温砌块的试验研究[J].新型建筑材料,2015,42(3):80-83.
- Li Jiantao, Cui Jie, Wang Zhiyu. Experimental Study on Preparation of Concrete Thermal Insulation Blocks from Shangluo Molybdenum Tailings [J]. New Building Materials, 2015,42(3):80-83.
- [40] 狄燕清,崔孝炜,庞华,等.掺尾矿新型轻质建筑保温材料的制备[J].混凝土与水泥制品,2016,43(6):66-69.
- Di Yanqing, Cui Xiaowei, Pang Hua, et al. Preparation of New Lightweight Building Insulation Materials with Tailings[J]. Concrete and Cement Products, 2016,43(6):66-69.
- [41] 邓军平,张晓涵.高掺量钼尾矿制备超轻水泥基泡沫保温板试验研究[J].材料导报,2021,35(增刊1):288-290.
- Deng Junping, Zhang Xiaohan. Experimental Study on Preparation of Ultra-Light Cement-Based Foam Insulation Board with High Content of Molybdenum Tailings[J]. Material Guide, 2021,35(Sup.1):288-290.
- [42] 水泥基泡沫保温板:JC/T2200—2013[S].北京:中华人民共和国工业和信息化部,2013.
- Foamed Cement Insulation Panel:JC/T 2200-2013 [S]. Beijing: Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China, 2013.
- [43] 黄杰,王星,徐名特.成型条件对钼尾矿粉煤灰烧砖性能的影响[J].矿业工程,2022,20(1):51-54.
- Huang Jie, Wang Xing, Xu Mingte. Influence of Molding Conditions on Properties of Sintered Brick Made of Molybdenum Tailings and Fly Ash[J]. Mining Engineering, 2022,20(1):51-54.
- [44] 赵云良,张一敏,陈铁军.采用低硅赤铁矿尾矿制备蒸压砖[J].中南大学学报(自然科学版),2013,44(5):1760-1765.
- Zhao Yunliang, Zhang Yimin, Chen Tiejun. Autoclaved Brick Made from Low-Silicon Hematite Tailings[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2013,44(5):1760-1765.
- [45] 李春,王恩峰,崔乐,等.掺杂商洛钼尾矿制备免烧砖的研究[J].新型建筑材料,2016,43(7):90-92.
- Li Chun, Wang Enfeng, Cui Le, et al. Study on Preparation of Baking-Free Brick by Doping Shangluo Molybdenum Tailings[J]. New Building Materials, 2016,43(7):90-92.
- [46] 叶力佳,申士富,王志平,等.利用铜钼尾矿制备建筑陶瓷砖的试验研究[J].矿冶,2015,24(3):68-71.
- Ye Lijia, Shen Shifu, Wang Zhiping, et al. Experimental Study on Preparation of Architectural Ceramic Tiles from Copper-Molybdenum Tailings[J]. Mining and Metallurgy, 2015,24(3):68-71.
- [47] 李峰,王宏,周春生,等.钼尾矿制备陶瓷透水砖的研究[J].非金属矿,2020,43(1):33-36.
- Li Feng, Wang Hong, Zhou Chunsheng, et al. Study on Preparation of Ceramic Permeable Bricks from Molybdenum Tailings[J]. Nonmetallic Minerals, 2020,43(1):33-36.
- [48] 顾晓薇,艾莹莹,赵昀奇,等.铁尾矿资源化利用现状[J].中国有色金属学报,2023,33(1):1-19.
- Gu Xiaowei, Ai Yingying, Zhao Yunqi, et al. Status of Iron Tailings Resource Utilization[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023,33(1):1-19.
- [49] 沈洁,赵跃智,李红霞,等.钼尾矿制备建筑用微晶玻璃的初步研究[J].玻璃,2010,37(3):3-5.
- Shen Jie, Zhao Yuezhi, Li Hongxia, et al. Preliminary Study on Preparation of Building Glass-Ceramics from Molybdenum Tailings[J]. Glass, 2010,37(3):3-5.
- [50] 阎赞,王想,王闻单,等.低品位金红石精矿对钼尾矿制备微晶玻璃性能的影响[J].矿产保护与利用,2022,42(2):157-161.
- Yan Zan, Wang Xiang, Wang Wendan, et al. Effect of Low-Grade Rutile Concentrate on Properties of Glass-Ceramics Prepared from Molybdenum Tailings [J]. Mineral Protection and Utilization, 2022,42(2):157-161.
- [51] 李建涛,韩兵正,王之宇,等.钼尾矿为填料制备保温涂料及模型实测分析[J].非金属矿,2022,45(4):91-96.
- Li Jiantao, Han Bingzheng, Wang Zhiyu, et al. Preparation of Thermal Insulation Coating with Molybdenum Tailings as Filler and Model Measurement Analysis[J]. Non-Metallic Minerals, 2022,45(4):91-96.
- [52] 段德丹,廖洪强,王佳娜,等.固废基真石漆涂料的制备与性能研究[J].非金属矿,2020,43(4):16-19.
- Duan Dedan, Liao Hongqiang, Wang Jiana, et al. Preparation and Properties of Solid Waste-Based Real Stone Paint Coatings[J]. Non-Metallic Mines, 2020,

- 43(4):16-19.
- [53] 李建涛,韩兵正,王之宇,等.钼尾矿及钼矿废石制备保温真石漆的试验研究[J].新型建筑材料,2022,49(6):56-60,68.
- Li Jiantao, Han Bingzheng, Wang Zhiyu, et al. Experimental Study on Preparation of Thermal Insulation Real Stone Paint from Molybdenum Tailings and Molybdenum Wastes[J]. New Building Materials, 2022,49(6):56-60,68.
- [54] 张璐,吕广忠.金属矿山充填采矿法中充填材料的应用及展望[J].现代矿业,2010,26(1):20-22.
- Zhang Lu, Lü Guangzhong. Application and Prospect of Filling Materials in Metal Mine Filling Mining Method[J]. Modern Mining, 2010,26(1):20-22.
- [55] 董越.多固废资源在金川矿山充填采矿中协同综合利用研究[D].北京:北京科技大学,2019.
- Dong Yue. Study on Collaborative Comprehensive Utilization of Multi-Solid Waste Resources in Jinchuan Mine Filling Mining [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [56] 李伟,高山,许有纯,等.煤炭采空区触变性钼尾矿充填浆液配比研究[J].矿业安全与环保,2023,50(3):1-5.
- Li Wei, Gao Shan, Xu Youchun, et al. Study on The Proportion of Thixotropic Molybdenum Tailings Filling Slurry in Coal Goaf[J]. Mining Safety and Environmental Protection, 2023,50(3):1-5.
- [57] 李峰,崔孝炜,胡哲哲,等.钼尾矿制备胶结充填材料的研究[J].非金属矿,2021,44(6):49-52.
- Li Feng, Cui Xiaowei, Hu Zhezhe, et al. Study on Preparation of Cemented Filling Materials from Molybdenum Tailings [J]. Non-Metallic Mines, 2021,44(6):49-52.
- [58] 李峰,崔孝炜,刘璇,等.活化钼尾矿制备地聚物胶凝材料的研究[J].非金属矿,2021,44(1):96-99.
- Li Feng, Cui Xiaowei, Liu Xuan, et al. Study on Preparation of Geopolymer Cementitious Materials by Activating Molybdenum Tailings[J]. Non-Metallic Mines, 2021,44(1):96-99.
- [59] 张夫道.主要金属尾矿无害化处理后用作土壤调理剂的方法:CN101831304A [P].2010-09-15.
- Zhang Fudao. Method of Using Main Metal Tailings as Soil Conditioner After Harmless Treatment: CN101831304A [P]. 2010-09-15.
- [60] 肥料中有毒有害物质的限量要求:GB 38400—2019 [S].北京:国家市场监督管理总局国家标准化委员会,2019.
- Limitation Requirements of Toxic and Harmful Substance in Fertilizers:GB 38400-2019 [S].Beijing: The State Administration for Market Regulation and the National Standardization Administration,2019.
- [61] Weber J, Karczewska A, Drozd J, et al. Agricultural and Ecological Aspects of a Sandy Soil as Affected by the Application of Municipal Solid Waste Composts [J]. Soil Biol Biochem,2007,39:1294-1302.
- [62] 刘晓,黄林,郭康莉,等.无害化污泥与钼尾矿配施对沙化潮土土壤质量的影响[J].农业环境科学学报,2016,35(12):2385-2396.
- Liu Xiao, Huang Lin, Guo Kangli, et al. Effect of Combined Application of Harmless Sludge and Molybdenum Tailings on Soil Quality of Sandy Fluvo-Aquic Soil[J]. Journal of Agricultural Environmental Science, 2016,35(12):2385-2396.
- [63] 孙蓊锋,王旭,刘红芳,等.我国土壤调理剂中重金属元素及其相关原料农业资源化利用现状[J].中国土壤与肥料,2017,54(6):149-154.
- Sun Jifeng, Wang Xu, Liu Hongfang, et al. Present Situation of Agricultural Resource Utilization of Heavy Metal Elements and Related Raw Materials in Soil Conditioners in China[J]. Soil and Fertilizer in China, 2017,54(6):149-154.
- [64] 李英钧,宋泽峰,杨悦锁,等.石棉尾矿场地土壤污染地球化学特征及其对微生物多样性的影响[J].吉林大学学报(地球科学版),2024,54(3):980-992.
- Li Yingjun, Song Zefeng, Yang Yuesuo, et al. Geochemical Characteristics of Soil Pollution in Asbestos Tailings Site and Its Impact on Microbial Diversity[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024,54(3):980-992.
- [65] 伍红强,刘诚,陈延飞.我国钼尾矿资源综合利用研究进展[J].金属矿山,2018,47(8):169-174.
- Wu Hongqiang, Liu Cheng, Chen Yanfei. Research Progress on Comprehensive Utilization of Molybdenum Tailings Resources in China[J]. Metal Mine, 2018,47(8):169-174.
- [66] 董坚.综合治理钼选尾矿砂生产优质硅肥[J].中国钼业,2007,31(4):38-42.
- Dong Jian. Comprehensive Treatment of Molybdenum Tailings to Produce High-Quality Silicon Fertilizer [J]. China Molybdenum Industry, 2007,31(4):38-42.
- [67] 徐晓萍,高玉德,孟庆波.利用某钼尾矿回收钼及制备硅肥的研究[J].材料研究与应用,2018,12(1):55-58,63.

Xu Xiaoping, Gao Yude, Meng Qingbo. Study on Recovering Molybdenum from a Molybdenum Tailings and Preparing Silicon Fertilizer[J]. Materials Research and Application, 2018, 12 (1): 55 - 58,63.

[68] 吴摇贵.无害化钼尾矿可控缓释肥田间效果分析[J].

科技创业家,2013,4(21):166,248.

Wu Yaogui. Field Effect Analysis of Controlled Slow-Release Fertilizer from Harmless Molybdenum Tailings[J]. Science and Technology Entrepreneur, 2013,4(21):166,248.

