

## 钼尾矿在建筑材料中的二次利用研究进展

李峰, 崔孝炜, 刘璇, 刘彦峰, 刘明宝, 张国春, 周春生, 范新会

(商洛学院化学工程与现代材料学院, 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西商洛 726000)

**摘要:** 我国是钼资源大国, 随着钼矿开采量的逐年增加, 产生了大量的钼尾矿, 这不仅侵占土地资源, 也污染矿区周边环境, 因此, 尾矿的资源化利用问题已迫在眉睫。钼尾矿作为一种二次资源, 具有堆存量、成分复杂、利用率低等特点; 目前在钼尾矿资源综合利用方面, 建材化是个重要方向。文章介绍了钼尾矿的矿物组成和化学成分, 并综述了国内钼尾矿在砖、陶瓷、微晶玻璃、保温材料、胶凝材料、水泥、混凝土、胶砂等新型建筑材料中的应用研究进展, 并论述了钼尾矿建材化过程中存在的问题, 提出了建议并展望。

**关键词:** 钼尾矿; 资源化; 新型建筑材料; 研究进展; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.021

中图分类号: TD952; TU 522.0 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2021)03-0132-08

据美国地质调查局 (USGS) 2018 年发布的数据, 全球钼资源储量约 1700 万 t, 其中中国储量约 840 万 t, 位居世界第一。我国钼矿主要以辉钼矿 ( $\text{MoS}_2$ ) 状态存在 (约占 99%), 集中分布于陕西、河南、吉林等地, 大部分矿区的钼品位较低 (低于 0.1%), 而富矿 (品位高于 0.3%) 仅占钼矿总储量的 1%<sup>[1-3]</sup>。

随着我国经济的快速发展, 矿物资源不断被开发, 钼矿石的开采量逐年增加, 钼矿石经选矿后, 绝大部分 (约 99%) 以尾矿粉形式排出, 造成钼尾矿堆积如山, 既侵占大量土地, 又破坏了矿区周围生态环境<sup>[4-7]</sup>。尾矿作为二次资源已备受世界各国的重视, 大力开展钼尾矿资源化综合利用, 提高资源的有效利用率, 化害为利, 变废为宝, 有着十分重要的环境、经济和社会效益<sup>[8-11]</sup>。

根据钼尾矿主要成分和矿物组成, 钼尾矿的综合利用研究主要是有价金属回收、缓释肥制取和新型建筑材料制备等几个方面。其中钼尾矿在新型建筑材料方面的应用研究主要集中在生产各种建筑用砖、陶瓷、微晶玻璃、保温材料、胶凝材料、水泥、混凝土、砂浆等。

### 1 钼尾矿的化学成分

钼矿床由于成因、地理、气候等因素的不同, 导致了钼矿的多样性, 也造成了钼尾矿的矿物组成及化学成分较为复杂。我国钼尾矿主要含有方解石、长石、绿泥石、白云石、石英、金云母、透辉石、绢云母、钠长石、拉长石、正长石、滑石、闪石和磷石英等, 还有少量金属矿物, 如黄铁矿、磁铁矿等<sup>[12-22]</sup>。钼尾矿主要化学成分见表 1。

收稿日期: 2020-01-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21973058); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目 (18JS033); 商洛市科技创新团队项目 (SK2019-75); 商洛市科技计划项目 (SK2016-35); 商洛学院科学与技术研究项目 (16SKY032)

作者简介: 李峰 (1980-), 男, 讲师, 博士, 主要从事工业固体废弃物资源综合利用研究。

表1 国内主要钼尾矿化学成分<sup>[12-20]</sup>

Table1 Chemical composition of molybdenum tailings in China

项目	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO
中条山	65.27	14.95	4.2	4.35	1.21	3.48
朝阳	52.74	14.14	1.32	3.24	3.40	10.60
栾川	55.44	6.23	11.72	0.71	1.2	7.49
承德	74.39	9.07	2.95	4.16	1.52	0.24
商洛	72.38	3.88	9.19	1.93	0.27	1.08
砂卡岩型钼矿	47.51	8.04	8.57	2.10	0.55	4.71
斑岩型铜钼矿	65.29	12.13	5.98	4.62	0.60	2.34
斑岩型钼矿	72.21	11.19	1.86	4.65	2.14	1.14
项目	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub> /Mn	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /P	SO <sub>3</sub> /S	I.L
中条山	1.82	0.47	0.03	0.095	0.038	-
朝阳	7.42	0.2	-	-	-	6.49
栾川	12.27	-	-	-	1.42	1.59
承德	0.91	-	-	-	1.90	1.07
商洛	2.25	1.06	0.22	0.13	5.00	2.56
砂卡岩型钼矿	19.77	0.55	0.65	0.10	1.55	6.46
斑岩型铜钼矿	3.35	0.84	0.17	0.28	1.10	2.83
斑岩型钼矿	2.33	0.38	0.03	0.11	2.07	2.34

从表1中可以看出,国内主要钼尾矿化学组成基本相似,主要有SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MgO和CaO等,含量因地区不同而存在差异。但其中SiO<sub>2</sub>含量都较高,与天然砂的矿物成分相似<sup>[21]</sup>,因此可充分利用钼尾矿特点,开发多种针对钼尾矿主要化学成分的利用方法,尽可能地实现钼尾矿资源的回收和利用。

## 2 钼尾矿在新型建筑材料方面的应用

### 2.1 砖、陶瓷

钼尾矿中主要含有SiO<sub>2</sub>(接近80%)和其他一些金属氧化物,成分与传统制砖原料和陶瓷胚体相近,可用作建筑用砖、陶瓷等的原材料。

叶力佳等<sup>[12]</sup>以铜钼尾矿为主料,透辉石、长石、莱阳土为辅料,制备出了合格的陶瓷墙地砖。王秀兰等<sup>[13]</sup>以钼尾矿为主料,粘土与石英为辅料,制备建筑陶瓷砖,研究表明,当烧成温度1165℃、保温时间120min时,制备出的样品抗折强度为46.85MPa、吸水率为0.43%、体积密度为2.23g/cm<sup>3</sup>。

刘龙<sup>[14]</sup>以栾川南泥湖钼尾矿、粉煤灰、炉渣为原料,石灰、脱硫石膏为激发剂,制备承重蒸压砖。研究表明:样品强度可达到国家标准(JC 239-2001)中MU20级要求,其各项性能均符合国家标准技术规定,放射性检验符合A类建筑材料要求。

代文彬等<sup>[15-17]</sup>以承德钼尾矿为主料,进行了免烧砖制备研究。研究表明:①以68%的钼尾矿、12%的水泥、15%的石屑和5%的粉煤灰为原料制得的免烧砖,经1d静停、27d标准养护后,抗压强度达17.4MPa,满足MU15B级混凝土实心砖的性能要求。②当原材料配合比例为56%钼尾矿、15%水泥、18%石屑和11%粉煤灰时,固废总利用率达85%。③水泥-钼尾矿免烧压砖适宜的水泥/钼尾矿质量比为0.18~0.25,成型水/固体原料质量比为0.1,成型压强25MPa,保压时间30s。

李春等<sup>[18-19]</sup>以商洛钼尾矿为原料、水泥为胶凝材料制备尾矿砖。研究表明:①当以P·Q32.5R水泥为胶凝材料,钼尾矿添加量在80%以下时,所制得的免烧砖抗折强度为3.86MPa、抗压强度为11.65MPa,密度为2.3g/cm<sup>3</sup>。养护7d时,其强度达到了28d强度的80%。②当以氯氧镁水泥为胶凝材料,卤水波美度为28%,尾矿掺加量为80%时,样品28d的抗折强度为3.35MPa、抗压强度为9.28MPa。

廉晓庆等<sup>[23]</sup>以陕南钼尾矿粉、石英粉、铝酸钙水泥为主要原料,双氧水为发泡剂,采用化学发泡-烧结法制备多孔陶瓷,研究表明:双氧水添加量为2%、1100℃煅烧制备的多孔陶瓷,其体积密度为0.79g/cm<sup>3</sup>,显气孔率为69.6%,耐压强度为0.49MPa;气孔大小一致,分布均匀,孔径300μm。

舒豪等<sup>[24]</sup>采用直接发泡制备钼尾矿多孔陶瓷。研究表明:在高温熔融条件下,当SiC含量为0.1%时,气孔率为81%,体积密度为0.4g/cm<sup>3</sup>。

赵威等<sup>[25-26]</sup>以商洛钼尾矿为主料, SiC为发泡剂制备轻质保温隔热泡沫陶瓷材料。研究表明: ①以8℃/min的升温速度升至1000℃, 再以1℃/min升至1140℃, 保温20 min, 样品体积密度0.33 g/cm<sup>3</sup>, 抗压强度2.6 MPa, 平均孔径1.2 mm。②当添加钾长石、高岭土等辅料时, 以8℃/min的升温速度升至800℃, 再以1℃/min升至1140℃, 保温20 min, 样品体积密度0.34 g/cm<sup>3</sup>, 抗压强度3.2 MPa, 平均孔径1.8 mm。

## 2.2 微晶玻璃

钼尾矿中多含有SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物, 是制作玻璃的主要原料, 可用于制作各种对透明度要求不高的玻璃。

沈洁等<sup>[27]</sup>以钼尾矿为主料制备微晶玻璃, 探讨了钼尾矿用于生产建筑用微晶玻璃的可行性以及生产工艺和性能特点。叶楚桥等<sup>[28]</sup>以钼尾矿和工业化学药品为原料, 制备微晶玻璃。研究表明: 样品的抗折强度可达67.5 MPa, 密度为2.71 g/cm<sup>3</sup>, 显微硬度为649.93 HV, 线膨胀系数为5.89 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>。

戚昊等<sup>[29]</sup>以钼尾矿为主料, 碳粉为发泡剂, 硼砂为助熔剂, 制备出了高性能微晶泡沫玻璃产品。研究表明, 当钼尾矿的掺入量为40%时, 制得样品的晶相主要是钙铁透辉石, 其密度为0.2 kg/m<sup>3</sup>, 导热率为0.089 W/(m·K), 气孔分布均匀, 孔径约为0.8-1.2 mm。

## 2.3 保温材料

无机保温材料主要集中在气凝胶毡、玻璃棉、岩棉、膨胀珍珠岩、微纳隔热、发泡水泥, 无机活性墙体保温材料等具有一定保温效果的材料, 能够达到A级防火。钼尾矿富含SiO<sub>2</sub>, 成分与制备无机保温材料的原料相近, 可作为无机保温材料的原料。

吴伟东等<sup>[30]</sup>利用钼尾矿替代砂制备混凝土小型空心砌块。到了生产钼尾矿粉混凝土小型空心

砌块的合理的替代量和优化配合比。研究表明, 利用钼尾矿粉替代部分砂制作的混凝土小型空心砌块及砌筑的砌体的主要性能均能满足相关规范要求, 能运用于实际工程中。

李建涛等<sup>[31]</sup>以钼尾矿、水泥、石灰、石膏为原料, 铝粉为发泡剂制备微孔混凝土保温砌块。研究表明, 当石灰为水泥质量的87.5%、铝粉为水泥质量的2.75%, 加入发泡剂后的搅拌时间90 s, 浆体发泡温度40℃时, 样品符合国家标准(GB/T11969-2008)中B06等级的要求。

狄燕清等<sup>[32-34]</sup>利用钼尾矿制备保温材料。研究表明, ①当纤维掺量为0.5%、双氧水掺量为5%、硬脂酸钙掺量为0.5%、水温40℃时, 制备的样品(28 d)抗压强度为0.53 MPa、干密度为250.46 kg/m<sup>3</sup>、吸水率为9.1%。②当水泥掺量90%, 尾矿掺量10%, 粉磨时间80 min, 水胶比0.52时制备的样品(28 d), 抗压强度为0.47 MPa、干密度为242 kg/m<sup>3</sup>。③在钼尾矿掺量10%、水胶比0.51、发泡剂掺量5%、纤维掺量0.5%时制备的样品(28 d), 抗压强度为0.45 MPa、干密度为239 kg/m<sup>3</sup>。

## 2.4 胶凝材料、水泥

传统水泥主要原料为石灰石, 配料有黏土质原料、校正原料、辅助原料等, 由于钼尾矿的主要成分为SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等, 可作为黏土质原料的替代品。

崔孝炜等<sup>[35-37]</sup>以钼尾矿、矿渣、熟料和石膏为原料制备胶凝材料。研究表明: ①当钼尾矿在胶凝材料中掺量为20%、减水剂掺量为0.4%、采用60℃湿热养护(28 d)所制备胶砂试块抗压强度为73.2 MPa。②当钼尾矿粉在胶凝材料中掺量为40%, 胶凝材料的初凝时间为195 min、终凝时间为290 min, 胶砂试块养护28 d抗压强度为55.9 MPa。③当胶凝材料和骨料质量比为1:3.0、砂率为0.35时, 养护28 d的混凝土试块的抗压强度为68.7 MPa。

刘彦峰等<sup>[38]</sup>利用商洛地区钼尾矿与钼尾矿，制备了掺杂双尾矿发泡水泥。研究表明：当掺杂钼尾矿（18%）和钼尾矿（3%）时，样品经球磨后，抗压强度最大为0.609 MPa、抗折强度最大为0.511 MPa，绝干密度最小为0.291 g/cm<sup>3</sup>，当球磨时间为20~27 min时，样品综合性能较优。

朱建平<sup>[39]</sup>以钼尾矿为主料制备贝利特水泥熟料。研究表明：当以钼尾矿23.3%、河砂3.4%和石灰石73.3%为原料，添加石膏1.5%作活化剂时，在1350℃下煅烧0.5 h制得的贝利特水泥熟料强度最高。

张金良<sup>[40]</sup>发明了一种利用钼尾矿代替黏土制备普通硅酸盐水泥熟料的方法。原料配方见表2。

表2 原料配方 /%

Table 2 Raw materials formula

钼尾矿	石灰石	调整剂
5~20	70~85	0~10

首先将混合料磨成生料，然后在干法回转窑系统中煅烧，煅烧冷却后形成普通硅酸盐水泥熟料。

### 2.5 混凝土、胶砂

普通混凝土通常以水泥为主要胶凝材料，与水、砂、石子等，按适当比例配合，经过均匀搅拌、密实成型及养护硬化而成的人造石材。钼尾矿中含有丰富的硅质原料，可作为混凝土的骨料，起到代替天然河砂成分的作用。

李春<sup>[41]</sup>采用免蒸压工艺制备加气混凝土。研究表明：当原料配比为（钼尾矿：矿渣：水泥：石灰：膏）=（40：25：10：22：3），Al粉为0.06%，水料比质量分数为0.6时，样品抗压强度为3.12 MPa，干密度为660 kg/m<sup>3</sup>。

刘世昌<sup>[42]</sup>将钼尾矿替代河砂制备高强混凝土，当复合胶凝材料：钼尾矿砂：卵石=24.5：27：48.5时，样品（28 d）抗压强度为70 MPa，材料其余各项性能符合商品高强混凝土要求。

崔孝炜<sup>[43]</sup>以钼尾矿为原料制备钼尾矿骨料

混凝土。研究表明：当原料质量比为（钼尾矿：水泥）=（4：6），PC减水剂掺入量为水泥量的0.5%，水灰比为0.25时，可制得样品（28 d）抗折强度为11.25 MPa、抗压强度为45.5 MPa，符合国家标准（MU30）要求。

狄燕清<sup>[44]</sup>以氯氧镁水泥为胶凝材料，钼尾矿为细骨料，制备氯氧镁水泥基钼尾矿胶砂试块。结果表明：当氯化镁溶液波美度为26°Bé、掺量为200 mL、m（钼尾矿）：m（MgO）=66：34时，制备样品（28 d）抗折强度为5.0 MPa、抗压强度为10.7 MPa。

林东旭<sup>[45]</sup>发明一种利用钼尾矿砂制备适于制造板材的加气混凝土的方法，原料配方见表3。

表3 原料组成 /%

Table 3 Composition of raw materials

钼尾矿砂	农作物的副产物	水泥	生石灰	石膏	铝粉
30~65	30~60	5~15	12~25	3~5	0.03~0.13

该方法利用钼尾矿砂替代天然砂（不可再生能源），还利用了农作物副产物（可再生能源），研究结果使混凝土的某些特性有所改变，更有利于加工特殊板材，使加气混凝土的使用范围扩大。

### 3 结语和展望

（1）钼尾矿制备砖、陶瓷等的研究大多仅限于实验室小试样品，其扩大工业产品性能的稳定性、外形的规整性等还有需进一步研究。由于钼尾矿中化合物成分较多，存在协同-互补效应，还需要深入研究其多化学组元反应机理，以达到所制备材料的可控性。

（2）钼尾矿在制备微晶玻璃过程中只考察了物理性能，但由于钼尾矿中成分复杂，使得组分间的固溶和可能存在的各种化合导致核化和晶化的机理复杂，这还有待进一步研究。同时还应根据钼尾矿的组成特点，选择加入其他原料协同研发微晶玻璃，制备高附加值的微晶产品。

（3）钼尾矿在制备保温砖过程中只对部分主

要性能（抗压强度、干密度等）进行了研究，但其他许多性能指标（导热系数、吸声性能、放射性检测等），以及内部微观结构仍需进行研究。此外，对于保温砖的大规模生产还需进一步探索。

(4) 钼尾矿在水泥基材料中主要集中在工艺与材料宏观性能方面的研究，对于其水硬化机理、胶凝体系水化动力学等理论研究仍需继续深入。由于钼尾矿中矿物化学性质稳定，很难作活化处理，导致处理方式较单一，因此活化方式的选择也仍需进一步研究。此外，应该向高附加值水泥基材料方向转变。

(5) 钼尾矿作为矿物掺合料用于混凝土的主要研究成果多集中于应用方面，包括钼尾矿掺量、水灰比等对混凝土宏观性能的影响等，对于钼尾矿胶凝材料体系的亚微观研究不够深入。此外，在耐久性方面评价不够，如在复杂环境下性能指标还需进一步研究。

钼尾矿应用于新型建筑材料既有利于废弃物的资源回收，又有利于区域环境的保护，还可替代部分天然砂，具有广阔的应用前景，但仍要看到以尾矿为主要原料的新型建筑材料相关理论研究还不够深入，可控性还不稳定，需要广大科研工作者继续努力。同时与新型建筑材料相对应的综合评价体系还不完善，应尽快建立对应的体系标准，以便为上述材料的工程实践提供支撑和保障。今后随着新型建筑材料理论研究的进一步深入和综合评价体系的不断完善，钼尾矿在未来必定有更广泛的应用。

### 参考文献：

- [1] 王殿华. 神秘的战略金属—钼[J]. 百科知识, 2012(20):516-17.
- WANG D H. Mystic strategic metal-molybdenum[J]. Encyclopedia Knowledge, 2012(20) : 516-17.
- [2] 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(8):169-174.
- WU H Q, LIU C, CHEN Y F. Research progress of and comprehensive utilized on molybdenum tailings resources in China[J]. Metal Mine, 2018(8): 169-174.
- [3] 胡卜亮, 王快社, 胡平, 等. 钼尾矿资源回收综合利用研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(19):123-127+134.
- HU B L, WANG K S, HU P, et al. Research progress of molybdenum tailings resources recycling and utilization[J]. Materials Reports, 2015, 29(19): 123-127+134.
- [4] 杨云云, 刘开平, 王宏震. 浅谈尾矿危害及综合利用途径[J]. 应用化工, 2013(S1):159-162.
- YANG Y Y, LIU K P, WANG H Z. Discuss the harm and comprehensive utilization ways of the tailings[J]. Applied Chemical Industry, 2013(S1): 159-162.
- [5] ANTONELLI M P, FRASER H L, GARDNER C W. Long term carbon sequestration potential of biosolids-amended copper and molybdenum mine tailings following mine site reclamation[J]. Ecological Engineering, 2018, 117:38-49.
- [6] WANG X L, WANG J M, MA Z J. Experimental research on recycling phlogopite from molybdenum tailings[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1010-1012:1609-1612.
- [7] LIN L, XIAN J L, JUN Q, et al. The study on the flotation of tailings of molybdenum minerals for the reclamation of Iron[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 12:453-458.
- [8] ZHU X Z, YAO J, WANG F, et al. Combined effects of antimony and sodium diethyldithiocarbamate on soil microbial activity and speciation change of heavy metals. Implications for contaminated lands hazardous material pollution in nonferrous metal mining areas[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 349:160-167.
- [9] TANG C F, CHEN Y H, ZHANG Q N, et al. Effects of peat on plant growth and lead and zinc phytostabilization from lead-zinc mine tailing in southern China: Screening plant species resisting and accumulating metals[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 176: 42-49.
- [10] LIMA A T, MITCHELL K, O'CONNELL D W, et al. The legacy of surface mining: remediation, restoration, reclamation and rehabilitation[J]. Environmental Science and Policy, 2016, 66: 227-233.
- [11] CONCAS A, ARDAU C, CRISTINI A, et al. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site[J]. Chemosphere, 2006, 63: 244-253.
- [12] 叶力佳, 申士富, 王志平, 等. 利用铜钼尾矿制备建筑陶瓷砖的实验研究[J]. 矿冶, 2015, 24(3):68-71.
- Ye L J, SHEN S F, WANG Z P, et al. Study on preparation of building ceramic tiles using copper-molybdenum tailings[J].

- Mining and Metallurgy, 2015, 24(3): 68-71.
- [13] 王秀兰, 田达威, 史尚松, 等. 钼尾矿制备建筑陶瓷及性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46(8): 1517-1520.
- WANG X L, TIAN D W, SHI Q H, et al. Preparation and Performances of Building Ceramic by Molybdenum Tailings[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(8): 1517-1520.
- [14] 刘龙. 钼尾矿-粉煤灰-炉渣承重蒸压砖的研制 [J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 960-965.
- LIU L. Development of molybdenum tailing-fly ash-slag autoclaved bearing brick[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(4): 960-965.
- [15] 代文彬, 陈旭峰, 苍大强. 承德钼尾矿免烧砖的制备与着色 [J]. 金属矿山, 2017(8): 204-208.
- DAI W B, CHEN X F, CANG D Q. Preparation and coloring of baking-free brick made of chengde molybdenum tailings[J]. Metal Mine, 2017(8): 204-208.
- [16] 代文彬, 郑永超, 陈旭峰, 等. 钼尾矿水泥免烧砖压制工艺及着色特性 [J]. 工程科学学报, 2018, 40(10): 1196-1207.
- DAI W B, ZHENG Y C, CHEN X F, et al. Pressing process and coloring property of baking-free bricks made of molybdenum tailing and cement[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(10): 1196-1207.
- [17] 代文彬, 陈旭峰, 苍大强. 原材料对比对金属尾矿免烧砖抗压强度的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2017(11): 64-69.
- DAI W B, CHEN X F, CANG Da Q. Effects of raw materials ratio on compressive strength of baking-free brick with metal tailing[J]. China Concrete and Cement Products, 2017(11): 64-69.
- [18] 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 C, WANG E F, CUI L, et al. Preparation of unfired brick by molybdenum tailings of Shangluo[J]. New Building Materials, 2016, 43(7): 90-92.
- [19] 李春, 崔乐, 周春生, 等. 掺钼尾矿氯氧镁水泥免烧砖的制备 [J]. 混凝土与水泥制品, 2015(6): 93-95.
- LI C, CUI L, ZHOU C S, et al. Preparation of baking-free brick with magnesium oxychloride cement adding molybdenum tailing[J]. China Concrete and Cement Products, 2015(6): 93-95.
- [20] 王长拼. 大兴安岭某钼尾矿综合回收长石石英试验研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- WANG C P. Experimental study on comprehensively recycling feldspar and quartz from molybdenum tailing in greater higgan mountains[D]. Wuhan: Wuhan University of technology, 2016.
- [21] 王波. 铁尾矿砂与天然砂对混凝土质量影响的研究 [J]. 市政技术, 2016, 34(2): 177-181.
- WANG B. On the effects of iron tailing and natural sand on the concrete quality[J]. Municipal Engineering Technology, 2016, 34(2): 177-181.
- [22] 宋文磊, 许成, 王林均, 等. 陕西黄龙铺碳酸岩脉型钼矿床成因初探 [J]. 矿物学报, 2009, 29(S1): 250-251.
- SONG W L, XU C, WANG L J, et al. Primary study on genesis of carbonate vein molybdenum deposit in Huanglongpu, Shaanxi[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 29(S1): 250-251.
- [23] 廉晓庆, 张璐, 黄悦. 钼尾矿化学发泡法制备多孔陶瓷 [J]. 耐火材料, 2019, 53(2): 126-128.
- LIAN X Q, ZHANG L, HUANG Y. Preparation of porous ceramics by chemical foaming using molybdenum tailings[J]. Refractories, 2019, 53(2): 126-128.
- [24] 舒豪, 何峰, 严芳玲, 等. 发泡剂对钼尾矿多孔陶瓷性能的影响 [J]. 中国陶瓷, 2016, 52(7): 52-56.
- SHU H, HE F, YAN F L, et al. Influence of the foaming agent on porous ceramics preparing by molybdenum tailing[J]. China Ceramics, 2016, 52(7): 52-56.
- [25] 赵威, 王彬宇, 刘明宝, 等. 以商洛钼尾矿为主要原料制备泡沫陶瓷的研究 [J]. 中国陶瓷, 2017, 53(8): 53-58.
- ZHAO W, WANG B Y, LIU M B, et al. Research on preparation of foam ceramics with Shang Luo molybdenum tailings[J]. Ceramics, 2017, 53(8): 53-58.
- [26] 赵威, 张国春, 周春生, 等. 商洛钼尾矿制备泡沫陶瓷的研究 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46(3): 475-479.
- ZHAO W, ZHANG G C, ZHOU C S, et al. Preparation of Foaming ceramics with Shangluo molybdenum tailings[J]. Journal of Synthetic Crystal, 2017, 46(3): 475-479.
- [27] 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 J, ZHAO Y Z, LI H X, et al. Preliminary study on preparation of glass ceramics in building with molybdenum tailings[J]. Glass, 2010, 37(3): 3-5.
- [28] 叶楚桥. 利用钼尾矿制备建筑装饰微晶玻璃的研究 [C]//中国硅酸盐学会固废分会. 中国硅酸盐学会固废分会成立大会第一届固废处理与生态环境材料学术交流会论文集. 北京: 中国硅酸盐学会, 2015: 266.
- YE C Q. Preparation and properties of industrial glass-ceramics containing molybdenum tailings waste[C]//Solid Waste Branch of Chinese Society of Ceramics. Proceedings of the first academic exchange meeting on solid waste treatment and ecological environment materials held at the founding conference of solid waste branch of Chinese Society of Ceramics. Beijing: Chinese Society of Ceramics, 2015: 266.
- [29] 戚昊, 何峰, 严芳玲, 等. 利用钼尾矿制备微晶泡沫玻璃 [J]. 陶瓷学报, 2017, 38(1): 76-81.

- QI H, HE F, YAN F L, et al. Preparation of foam glass-ceramic from molybdenic tailings[J]. *Journal of Ceramics*, 2017, 38(1): 76-81.
- [30] 吴伟东, 杨俊杰. 利用钼尾矿粉替代砂研制混凝土小型空心砌块[J]. *丽水学院学报*, 2012, 34(5): 70-77.
- WU W D, YANG J J. On substituting molybdenum tailings powder for sands in production of small concrete bricks[J]. *Journal of Lishui University*, 2012, 34(5): 70-77.
- [31] 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实验研究[J]. *新型建筑材料*, 2015, 42(3): 80-83.
- LI J T, CUI J, WANG Z Y. Experimental study on the preparation of heat-insulating concrete block using Shangluo molybdenum tailings[J]. *New Building Materials*, 2015, 42(3): 80-83.
- [32] 狄燕清, 崔孝炜, 南宁, 等. 利用钼尾矿制备保温材料的工艺研究[J]. *新型建筑材料*, 2017, 44(2): 121-124.
- DI Y Q, CUI X W, NAN N, et al. Study on the process of thermal insulation materials prepared by molybdenum tailings[J]. *New Building Materials*, 2017, 44(2): 121-124.
- [33] 狄燕清, 崔孝炜, 庞华, 等. 钼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(6): 66-69.
- DI Y Q, CUI X W, PANG H, et al. Preparation of new type of lightweight building insulation materials with tailings[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2016(6): 66-69.
- [34] 狄燕清, 崔孝炜, 李春, 等. 钼尾矿发泡水泥保温材料的制备[J]. *新型建筑材料*, 2016, 43(4): 10-13.
- DI Y Q, CUI X W, LI C, et al. Study on preparation of porous insulation materials with molybdenum tailings[J]. *New Building Materials*, 2016, 43(4): 10-13.
- [35] 崔孝炜, 狄燕清, 刘璇, 等. 利用商洛钼尾矿制备混凝土[J]. *矿产综合利用*, 2017(4): 102-106.
- CUI X W, DI Y Q, LIU X, et al. Preparation of high performance concrete with molybdenum tailings of Shangluo[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(4): 102-106.
- [36] 崔孝炜, 庞华, 狄燕清. 利用钼尾矿制备矿物掺合料的实验研究[J]. *矿产保护与利用*, 2017(2): 90-95.
- CUI X W, PANG H, DI Y Q, et al. Study on the preparation of mineral admixtures with molybdenum tailings[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(2): 90-95.
- [37] 崔孝炜, 狄燕清, 庞华, 等. 用某钼尾矿制备高性能混凝土的实验[J]. *金属矿山*, 2017(7): 193-196.
- CUI X W, DI Y Q, PANG H, et al. Research on preparation of high performance concrete with molybdenum tailings[J]. *Metal Mine*, 2017(7): 193-196.
- [38] 刘彦峰, 王之宇, 张淼, 等. 掺杂钒钼双尾矿制备发泡水泥的工艺研究[J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(4): 5-8.
- LIU Y F, WANG Z Y, ZHANG M, et al. Study on preparation of foamed cement with double tailings of vanadium and molybdenum[J]. *New Building Materials*, 2018, 45(4): 5-8.
- [39] 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 J P, HOU H H, YIN H B, et al. Early performances of belite cement clinker from molybdenum tailings[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(7): 1839-1843.
- [40] 张金良, 席晓光, 廉玉利. 一种利用钼尾矿代替黏土制备普通硅酸盐水泥熟料的方法: 201510839116.9[P]. 2016-02-03.
- ZHANG J L, XI X G, LIAN Y L. The invention relates to a method of preparing ordinary Portland cement clinker by using molybdenum tailings instead of clay: 201510839116.9[P]. 2016-02-03.
- [41] 李春, 王恩峰, 崔乐, 等. 钼尾矿免蒸压加气混凝土的实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(5): 80-84.
- LI C, WANG E F, CUI L, et al. Experimental study on non-autoclaved aerated concrete from molybdenum tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(5): 80-84.
- [42] 刘世昌. 极细颗粒钼尾矿制备高强混凝土的研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2017.
- LIU S C. Study on preparation of high strength concrete by ultrafine particle molybdenum tailings[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2017.
- [43] 崔孝炜, 狄燕清, 南宁, 等. 钼尾矿骨料混凝土的实验研究[J]. *混凝土与水泥制品*, 2016(8): 84-87.
- CUI X W, DI Y Q, NAN N, et al. Experimental research on molybdenum tailing aggregate concrete[J]. *China Concrete and Cement Products*, 2016(8): 84-87.
- [44] 狄燕清, 崔孝炜, 庞华等. 氯氧镁水泥基钼尾矿胶砂的制备[J]. *新型建筑材料*, 2017, 44(7): 112-114.
- DI Y Q, CUI X W, PANG H, et al. Preparation of mortar block with magnesium oxychloride cement based molybdenum tailings[J]. *New Building Materials*, 2017, 44(7): 112-114.
- [45] 林东旭. 利用钼尾矿砂制备适于制造板材的加气混凝土: 201510104176.6[P]. 2016-02-03.
- LIN D X. Using molybdenum tailing sand to prepare aerated concrete suitable for plate manufacture: 201510104176.6[P]. 2016-02-03.

## Research Progress in Secondary Utilization of Molybdenum Tailings in Building Materials

Li Feng, Cui Xiaowei, Liu Xuan, Liu Yanfeng, Liu Mingbao, Zhang Guochun, Zhou Chunsheng, Fan Xinhui (Department of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo, Shaanxi, China))

**Abstract:** China is a big country with molybdenum resources. With the annual increase of molybdenum mining, a large number of molybdenum tailing is produced, which not only occupies land resources but also pollutes the surrounding environment. Therefore, the recycling of tailings is an urgent problem. As a kind of secondary development resource, molybdenum tailing has the characteristics of large quantity, complex composition and low utilization rate. At present, building materials is an important direction in comprehensive utilization of molybdenum tailing resources. This paper introduces the mineral composition and chemical composition of molybdenum tailings, and summarizes the domestic molybdenum tailings application research progress of new building materials in brick, ceramic, glass-ceramic, insulation materials, gelled material, cement, concrete, mortar, etc. and discusses the problems existing in the process of molybdenum tailings building materials and puts forward some suggestions and prospects.

**Keywords:** Molybdenum tailings; Resource; New building materials ; Research progress; Comprehensive utilization

////////////////////////////////////  
(上接 151 页)

## Effect of Flocculant on Zinc Electrowinning

Xie Tingfang<sup>1,2</sup>, Luo Yongguang<sup>2</sup>, Ma Aiyuan<sup>3</sup>

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an, shaanxi, China; 2. Yunnan Chihong Zn-Ge Co., Ltd., Qujing, Yunnan, China; 3. School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui, Guizhou, China)

**Abstract:** The paper studied the influence of flocculant 3# on long-periodic zinc electrolysis and the concentration of COD by implementing the small electrolytic tests. The results showed that the presence of flocculant 3# will increase the viscosity of solution, easy to produce bubble, and cause the zinc re-dissolving, decrease the current efficiency, increase the consumption of electric energy. The COD concentration in electrolyte should be controlled within 90 mg/L. This can provide the reference for the use and management of flocculant in industrial production.

**Keywords:** Zinc hydrometallurgy; Zinc electrowinning; Flocculant ; Energy consumption; COD