

钼尾矿综合利用研究进展

张日恒¹, 寇青军², 安耿²

(1. 西安曲江华清文教有限公司, 陕西 西安 710054; 2. 金堆城钼业股份有限公司技术中心, 陕西 西安 710077)

摘要: 钼矿选别过程中产生大量尾矿, 尾矿堆积占用大量土地, 存在安全隐患并且对生态环境造成不利影响。综述了钼尾矿在资源化和材料化方面的相关研究进展。钼尾矿中含有钨、钼、铜和铁等许多有价金属, 以及金红石、石英和长石等非金属矿物, 可通过二次回收利用, 提高资源利用率; 钼尾矿中的脉石矿物如石英和长石等, 是天然建筑骨料的主要成分, 以钼尾矿为原料可以制备免烧砖、陶瓷、微晶玻璃、凝胶材料、水泥和混凝土等建筑材料和其他新型材料; 钼尾矿中微量金属元素是植物生长的营养元素, 可在农业中得到广泛应用。对钼尾矿进行综合利用, 符合国家对“三废”处理及环保工作的要求, 对当前解决钼尾矿大量堆积问题有重要意义。

关键词: 矿业工程; 钼尾矿; 有价金属; 建筑材料; 农业; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.002

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 02-0008-09

引用格式: 张日恒, 寇青军, 安耿. 钼尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 8-16+51.

ZHANG Riheng, KOU Qingjun, AN Geng. Research progress on comprehensive utilization of molybdenum tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 8-16+51.

金属钼因其具有高熔点、高强度、低电阻率、低膨胀系数、稳定性良好等优点, 被广泛应用于航空航天、电子信息、能源化工及冶金等多个领域^[1]。截至 2020 年, 中国钼金属储量 373.61 万 t。2016 年以来, 我国钼精矿产量呈现下降趋势, 2020 年钼精矿产量为 21.33 万 t, 同比下降 8.3%, 但表观消费量升高至 31 万 t, 对外依存度为 7%^[2]。我国钼矿整体储量大, 但呈现出多点分布且平均品位低的特点, 据统计, 我国钼品位高于 0.1% 的钼矿床仅占总储量的 35%, 因此在钼矿石开采加工过程中, 会产生大量选矿尾矿 (≥ 99%), 并被输送至尾矿库堆存, 成为矿山主要危险源之一^[3]。因此如何更好地利用钼尾矿, 发挥钼尾矿应有的价值成为当前国内外钼矿企业亟需解决的问题。我国单一型钼矿床储量仅占全国钼资源储量的 14%, 作为主矿产, 伴生其他有价金属

的矿床占总储量的 64%; 与铜和钨等金属共生或伴生钼矿床占总储量的 22%。选钼尾矿二次选别, 对伴生金属进行综合回收, 可以提高钼矿综合利用水平。除此之外, 钼尾矿中部分脉石矿物与建筑材料成分相似, 近年来, 以矿渣生产绿色建筑材料和其他新型材料的报道频出, 这为钼尾矿再利用提供了思路。

1 钼尾矿成分分析

我国钼矿床呈现多点分布的特点, 主要的钼矿床类型为矽卡岩型钼矿床和斑岩型铜钼矿, 不同成因的钼矿床所含矿石种类和化学成分存在差异, 但主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等硅酸盐矿物及铝和铁的氧化物, 其中 SiO_2 含量最多, 均在 40% 以上。除此之外, 钼尾矿中还存在其他有价金属矿物, 如黄铁矿、黄铜矿、白钨矿和磁铁

收稿日期: 2023-03-23

基金项目: 陕西省科技重大专项项目 (2020zdzx04-02-01)

作者简介: 张日恒 (1976-), 男, 高级工程师, 主要从事建筑材料研究及工程管理工作。

矿等，这类矿物含量不高、有价金属品位低，但钼尾矿体量大，整体数量可观，过去由于我国选矿技术制约，这些低品位伴生成分损失在钼尾矿中，造成资源的大量浪费。尾矿中含量最高的 SiO_2 是天然建筑骨料的主要成分，近年来，我国经济快速发展，天然建筑材料被大量消耗，建材矿山开采过程中的环境破坏问题愈演愈烈，而且开采成本较高^[4]。具有与天然建筑材料化学成分相似的钼尾矿经过处理取代天然建筑材料，可以大大降低对天然建筑材料的依赖性，实现钼尾矿再次利用^[5]。

2 有价成分回收

2.1 钨和钼回收

钨和钼具有相似的物理化学性质，在钼矿床中，往往伴生钨金属，钼主要以硫化物形式存在，在浮选过程中优先被烃油捕收剂捕收，剩余的氧化钼、氧化钨和少量辉钼矿残留在尾矿中。部分选矿工作者对于钼尾矿中钨、钼的回收分离进行大量研究，并取得了一定的研究成果，对于钼尾矿的综合利用具有重要意义。

杨剑波等^[6]实验从某钼尾矿中浮选白钨矿，钼尾矿中 WO_3 含量为0.21%，预先脱硫后的尾矿进行加温处理，ZL为捕收剂，水玻璃和NS为抑制剂，最终得到的 WO_3 含量为69.09%、回收率为84.19%的钨精矿。曾国旺^[7]对栾川某钼尾矿进行实验研究，钼尾矿 WO_3 含量为0.12%，选择油酸钠为捕收剂、氟化钠为抑制剂，常温和加温浮选对比实验发现，联合处理工艺获得的白钨精矿 WO_3 品位为22.34%、回收率为53.78%。邵伟华等^[8]对河南某钼尾矿回收钨钼进行实验研究，尾矿中钼品位为0.086%、钨品位为0.13%，且钼氧化率高达51.76%，经过弱磁选除铁-非磁脱泥浓缩后，以W-189为捕收剂进行钨钼混合浮选，混合粗精矿经浓缩加温浮选，获得了钼品位12.78%、钼回收率54.94%和 WO_3 品位21.96%、回收率72.45%的钨钼混合精矿。在实际生产中，为得到高品质钨钼精矿，加温精选是常用手段，但这无疑增加了生产成本。

尾矿再浮选是目前钼尾矿中钨钼分离的主要研究方向，但由于钨矿比钼矿更易实现单体解离，而辉钼矿的浮选要求磨矿细度更细，因此在

含有钨钼的钼尾矿中，部分钨矿已过粉碎，并产生泥化现象，导致浮选环境的严重恶化。有学者采用摇床分选，利用钨钼矿物密度不同的性质，对含钨和含钼尾矿进行分离，但两者密度差异不明显，导致摇床分选效果较差。因此，加强细粒级低品位钨钼矿新型浮选药剂、选矿设备、选冶联合工艺和常温浮选研究，获得高品质钨钼混合精矿，是实现钼尾矿中钨钼金属综合回收的有效途径。

2.2 铜、铁和硫综合回收

铜、铁和硫等在以硫化钼为主的矿床中大量存在，利用辉钼矿与其他金属矿的可浮性差异，对钼浮选尾矿再次选别，可以实现钼尾矿中铜、铁等金属的有效回收。尾矿中的黄铜矿、黄铁矿等硫化矿具有较好的可浮性，部分铁矿物具有较强的磁性，因此，可以分别通过浮选、磁选的方式对钼尾矿进行综合回收，提高企业经济效益。

吴玉洁等^[9]对栾川某钼尾矿中低品位铜回收进行了实验研究，铜矿物在钼粗选阶段被抑制从而进入尾矿，通过对铜矿物进行活化，浮选过程中使用丁基黄药作为捕收剂，最终获得铜品位24.78%、回收率为50.46%的铜精矿，工业化投产后，实现了巨大的经济效益。上官若凡等^[10]从钼矿山废水中的微生物菌群筛选出优势菌群，对钼尾矿进行生物浸出，研究发现，尾矿中钼、铜和铁浸出率分别达到82.87%、83.73%和88.78%，实现了钼尾矿中有价金属的有效浸出回收。白晓卿等^[11]对某选钼尾矿选铁工艺进行改进，用新型磁选机代替传统滚筒式湿式磁选机，在原有工艺基础上，铁精矿品位提高3~6个百分点，回收率高于94%。王夺等^[12]对河南某钼尾矿回收硫铁进行研究，尾矿中黄铁矿采用浮选回收后，对尾矿进行磁选-再磨-再磁选工艺回收磁性铁，获得硫精矿品位41.21%、回收率87.68%，铁精矿品位62.72%、回收率41.86%的回收效果。

辉钼矿具有较好的天然可浮性，浮选过程中通常被优先浮选，铜、铁和硫等大多进入钼尾矿中。其他有价矿物再选时，需要首先进行脱药活化，例如陕西金堆城钼矿在钼浮选中加入巯基乙酸钠抑制黄铜矿，铜选别时，再进行浓缩脱药处理，加之钼浮选6次左右的精选作业、硫铁选别作业，整体流程复杂，选厂管理难度增加。

2.3 其他有价金属综合回收

在钼尾矿中,除含有钨、钼、铜和铁等可回收元素外,部分钼矿床还伴生有铅、锌和钛等有价元素,由于品位低,嵌布粒度细,回收工艺复杂,常被丢弃在尾矿中,未得到有效利用,导致部分有价金属资源浪费。

张娜等^[13]对含铅 0.03%、锌 0.23% 的钼尾矿进行实验研究,不同工艺流程结果显示,钼尾矿过滤-强压强拉全优先浮选流程浮选得到 Pb 品位 60.70%、回收率 0.02% 的铅精矿和 Zn 品位 37.44%、回收率 66.59% 的锌精矿,有效回收了钼尾矿中的铅锌金属资源。秦红彬等^[14]采用湿法冶金对栾川钼尾矿中的铁、钙和镁有价金属进行提取和分离,通过对浓度、矿浆液固比、酸浸时间等条件进行优化,铁、钙和镁提取率分别达到 86.15%、83.29% 和 80.24%,这为钼尾矿中有价元素,尤其是极低品位金属提取提供了一条新途径。

2.4 非金属矿物回收

钼尾矿中除少量金属矿物外,其余大多数为非金属矿物,如石英、长石和云母等,用常规选矿方法对这些有价非金属矿物进行分离提纯回收,不仅可有效降低尾矿的堆存量,还能进一步增加企业的经济效益,提高尾矿资源综合利用水平。

金红石是生产钛金属及其合金的重要原料,王允火^[15]发现某钼尾矿中金红石含量为 0.31%,粒度细且脉石成分复杂,部分金红石被云母等脉石连生或包裹,通过浮选实验对药剂种类和用量、浮选流程进行优化后,得到 TiO_2 品位为 64.59%、回收率 77.25% 的金红石精矿。秦传明等^[16]采用预先筛分、磁-浮联合工艺对某钼尾矿中非金属矿物进行回收,获得产率为 36.6 % 的混合产品,石英和长石分离采用“无氟有酸”工艺,得到较好的回收效果,并且消纳了大量尾矿。郑海雷等^[17]对某铜钼尾矿中石英、长石进行回收,经过磁选、脱泥、再磨浮选分离等工艺,获得粗砂、长石和石英砂等产品,预计每年减少尾矿排放量约 35%,尾矿库使用年限延长 8 年,经济效益显著。

钼尾矿中非金属矿物种类较多,含量高,并且多种非金属矿物共生,产品含杂要求严格,选矿难度大,流程复杂。但随着非金属矿物分离提

纯技术的发展,从尾矿中回收非金属矿物,成为实现尾矿资源化回收利用,提高企业经济效益的重要途径。

3 材料方面的应用

3.1 免烧砖

传统的黏土砖主要以黏土为原料,经烧结而成,能耗较高,并且在生产过程中存在非法毁田取土的现象,容易造成土地流失。免烧砖以铝酸盐矿物、尾矿渣和粉煤灰为原料,制备过程中无需烧结,经高压压制成型,具有强度高、耐腐蚀的优点,是一种新型环保的建筑材料。钼尾矿中含大量脉石矿物,以硅铝酸盐及其他围岩为主,这与制备免烧砖原料的化学成分十分相似,因此可以将其作为制备免烧砖的重要原料。

以钼尾矿为掺杂原料,与胶凝材料混合、搅拌,可制成具有一定强度的免烧砖。李春等^[18]研究了钼尾矿掺量对免烧砖性能的影响规律,结果表明:尾矿掺量与样品力学性能呈反比,养护时间越长,力学性能越好,7 d 时强度已达到 28 d 的 80% 以上。代文彬等^[19]对以钼尾矿为原料制备免烧砖的成型工艺进行研究,结果表明:钼尾矿制备免烧砖过程中,水泥质量分数不低于 20%,水固比 0.1,压强 25 MPa、保压 30 s,制备的免烧砖的性能优良。上述研究所用钼尾矿,均未进行机械力活化,对钼尾矿进行机械力预活化,可一定程度上增强免烧砖力学性能。崔乐等^[20]研究发现,球磨 20 min 的钼尾矿制备的免烧砖抗折强度和抗压强度分别为 6.53 MPa 和 22.36 MPa,符合 MU20 强度等级要求,机械球磨可一定程度上增强钼尾矿活性,粒度越小,填充度越高,压制的免烧砖密实度也越高,性能越好。Mulak 等^[21]通过对钼尾矿输入机械能,提高了钼尾矿制备过程的反应活性,对尾矿进行必要的预处理,实现免烧砖性能的优化。

不同产地钼尾矿颗粒力学性能、粒度组成和成分含量等存在差异,制备免烧砖工艺不能一概而论,尾矿添加量、适宜的成型条件、一定程度的机械力活化等因素,是提高免烧砖性能的关键,对免烧砖制备过程进行优化,制备出更高品质的新型墙体材料,不仅降低可以烧结砖用量,并且对大量钼尾矿实现了再利用,是践行节约环

保的重要举措。

3.2 泡沫陶瓷

泡沫陶瓷是一种新型的无机非金属建筑材料，耐高温、耐腐蚀且机械强度良好，其性能优于聚氨酯泡沫。我国在泡沫陶瓷方面的研究起步晚，与国外相比有一定差距，但经过这几年的飞速发展，我国部分陶瓷产品已达到出口技术水平。

泡沫陶瓷主要原料为氧化铝、石英和长石等金属材料，这与尾矿所含成分相似，用尾矿制备泡沫陶瓷，可以缓解大量尾矿堆存问题，实现资源综合利用，为我国泡沫陶瓷行业的发展做出贡献。赵威等^[22]以商洛钼尾矿为主要原料，采用正交实验确定发泡剂、升温速率、保温时间和烧成温度等因素的较优参数，钼尾矿用量达80%，并最终制得气孔分布均匀的高性能轻质保温隔热泡沫陶瓷材料。李兆威等^[23]采用辽宁葫芦岛钼尾矿制备一种泡沫陶瓷，钼尾矿为发泡基体，用量为60%，辅助发泡剂为钾长石、高岭土等，经过球磨-烧结，烧结体具一定晶相结构，最终成品性能指标达到发泡板材 MU8.0 使用标准。廉晓庆等^[24]以陕南废弃钼尾矿为原料，采用化学发泡-烧结法制备多孔陶瓷，结果发现，发泡剂用量与陶瓷显气孔率成正比，与体积密度和耐压强度成反比，烧结温度升高，产品耐压强度增强。在泡沫陶瓷烧结过程中，升温速率过快将导致试样内部形成温度梯度，造成气孔不稳定，分布不均匀，为解决这一难题，赵威等^[25]提出了在烧结过程中，发泡剂和原料分层分区布料，产品性能优异，有效解决发泡不均的难题。Zhiheng Tang 等^[26]以钼尾矿为原料、SiC 为发泡剂制备泡沫陶瓷。结果表明，随着 SiC 含量的增加，液相黏度降低，进而增强了体系的整体膨胀，导致热导率降低。

以钼尾矿为发泡基体，辅之以其他发泡剂，严格控制升温速率、原料配比等因素，是制备高性能泡沫陶瓷的关键。作为一种新型的建筑材料，可用于隔墙板、保温材料和装饰等，具有巨大的应用前景。但在钼尾矿制备高性能过滤材料方面，还未见相关报道。

3.3 微晶玻璃

微晶玻璃是一种在一定温度下进行晶化热处理，析出大量微小晶体形成致密微晶相和玻璃相

的多相复合体，是一种新型的建筑材料。相比于普通玻璃，其内部由规则排列的晶体组成，强度更高。制备微晶玻璃的原料主要有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 K_2O 等，这与尾矿成分非常相似，国内外均有以尾矿为原料，根据微晶玻璃用途和性能，成功研制出微晶玻璃的先例，而这些成分在钼尾矿中含量丰富，这促进了钼尾矿在微晶玻璃上的应用。

在微晶玻璃制备过程中，烧成温度是影响产品指标的重要因素。阎赞等^[27]以钼尾矿为主要原料，研究烧成温度对玻璃性能的影响规律，结果表明：随着温度升高，微晶玻璃抗折、抗压强度和体积密度先增大后减小。叶楚桥等^[28]研究了钼尾矿含量对微晶玻璃显微结构及性能的影响，结果表明：钼尾矿添加量与产品中主晶相 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 的析出量成正比，采用 FESEM 等手段研究微晶玻璃的显微结构，发现晶相具有规律的网状结构，这一定程度上增强了产品的机械强度。Jiang Shi 等^[29]将钼尾矿与其他化工原料混合烧结成 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 装饰微晶玻璃，结晶相均匀分布在整個表面，并充分互锁在一起，微晶玻璃在 1110°C 下核化并晶化 2 h，生成了外观适合建筑装饰的材料。亢小红等^[30]以金属尾矿为原料，采用不同尾矿配比，通过控制微晶中晶系生成条件，制备出不同主晶系的微晶玻璃。

微晶玻璃的机械性能、热膨胀系数、化学和耐热稳定性均优于普通玻璃，作为建筑装饰材料，用途广泛。制备过程中，可根据产品性能，调整不同基础原料间配比和热处理方式，制备出不同主晶系和性能的微晶玻璃，并且原料易得，还能消耗大量的钼尾矿，变废为宝，充分利用钼尾矿资源。

3.4 胶凝材料

胶凝材料是一种可以胶结其他物料制成有一定机械强度的物质，其中水泥属于一类重要的无机胶凝材料，当前应用最广泛的是硅酸盐水泥，其主要原料为石灰石和黏土，主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO 等。据统计，仅 2021 年全国水泥产量即达 236 281 万 t，原材料消耗巨大，由原料化学成分可以看出，钼尾矿与水泥原料基本相似，若能利用钼尾矿资源作为水泥制备原料，每年将消纳大量钼尾矿，并且减少天然水

泥原料的开采。

王长龙等^[31]以钼尾矿制备复合凝胶材料进行实验研究,结果发现:当磨矿时间为 80 min,尾矿掺量为 40% 时,制得的材料性能优良。朱建平^[32]以钼尾矿为主要原料制备水泥熟料,研究不同配料比对水泥熟料性能的影响,结果表明:当钼尾矿用量为 23.3% 时,水泥熟料强度最高。张金良等^[33]公开了一种用钼尾矿代替黏土制备普通硅酸盐水泥熟料的方法,钼尾矿掺量为 5%~20%,经过混合-搅拌-磨制-煅烧-冷却,最后形成普通硅酸盐水泥。尾矿具有潜在的火山灰活性,采用合理的方法进行激活,使其成为一种类似于天然火山灰的高活性材料,进而为制备凝胶材料提供原材料。通过机械活化、化学活化和热活化等手段改变尾矿表面性质,提高尾矿活性,作为掺合料用于水泥熟料生产,不仅提高尾矿综合利用效率,同时缓解水泥行业环境污染,降低能耗。

3.5 混凝土和砂浆

砂石骨料作为建筑主要材料,2020 年中国砂石需求量为 178.27 亿 t,在未来,砂石骨料等原材料消耗还将继续保持较高水平,如此庞大的骨料用量,全部采自河砂、采石场等,将对生态环境造成巨大的影响。而每年大量产生的钼尾矿,其粒度、化学成分等与天然骨料相似,作为替代品用于建筑行业,不仅可以大量消纳钼尾矿,还能减少天然砂石的开采,提高尾矿综合利用水平。

崔孝炜等^[34]以商洛某地钼尾矿为原料,运用极差分析和功效系数分析优化各条件参数,制备的钼尾矿混凝土 28 d 抗折强度为 11.25 MPa,抗压强度为 45.5 MPa,达到国家标准 MU30 抗压强度要求。曹晓润等^[35]研究不同钼尾矿掺量对混凝土性能的影响,结果表明:掺量低于 50% 时,掺量与坍落度和扩展度成反比,掺量为 40% 时,达到混凝土强度和耐久性的要求。罗翔等^[36]用不同比例的钼尾矿替换天然砂制备水泥砂浆,抗压实验发现,当钼尾矿掺量为 30% 时,强度达到峰值,水泥砂浆性能提高 13.5%。Salman Siddique 等^[37]考查以钼尾矿为填料水泥砂浆的力学性能和耐久性,发现钼尾矿的加入能够改善水泥砂浆的性能,生产含钼尾矿水泥砂浆是解决这些材料回收利用的可行方案。Luo Tao 等^[38]以钼尾矿为原料研究混凝土水化及强度形成机理,结果发现,在水

化反应后期,主要产生与其他水化产物交织的 C-S-H 凝胶和凝聚体(Aft),而不参与反应的细晶粒填充体系的孔隙,从而提高混凝土的抗压强度。

钼尾矿制备混凝土的过程中,尾矿成分、粒径和颗粒形态对混凝土性能有显著影响。硅铝酸盐等氧化脉石矿物,可促进水泥的水化反应,但游离的 CaO 和 MgO 等又会阻碍水化反应,导致混凝土强度降低;尾矿粒径分布及颗粒形态影响混凝土孔隙率及黏结性能,这与混凝土强度相关。因此不同产地的钼尾矿在制备混凝土时,要对尾矿进行全面考查和评价,以确保制备的混凝土达到强度要求。各地钼尾矿粒度分布和化学成分略有不同,因此在作为混凝土和砂浆天然骨料替代品时,掺量也存在差异,根据不同产地钼尾矿矿石类型和粒度分布等特征,针对性地进行尾矿掺量、胶凝材料比例和砂率等影响因素的研究,在混凝土性能基本相似的同时,可更好地利用钼尾矿资源。免烧砖、水泥和混凝土等每年用量极大,优化制备工艺取代天然建筑骨料,可大量消耗钼尾矿现有库存,充分发挥钼尾矿价值。

3.6 其他材料方面的应用

3.6.1 隔热保温材料

导热系数是评价隔热保温材料的重要指标,内部结构、容重、材质等是影响导热系数的重要因素,隔热保温材料按其成分可分为有机材料和无机材料,有机材料隔热性能好,但自身具有可燃性,存在极大的安全隐患,且耐久性及耐火性不如无机材料。我国每年大量能源用于建筑行业的热量耗散,寻求价格低、性能优的隔热保温材料在建筑领域应用势在必行。

钼尾矿掺加胶凝材料、纤维等原料等可制备具有一定抗压强度的保温材料,这种材料内部是气相和固相体系,孔结构(气孔率、气孔尺寸和孔径分布)对材料力学和热学性能的影响至关重要。狄燕青等^[39]利用钼尾矿制备保温材料,在钼尾矿矿浆中添加双氧水,并在温水中搅拌会形成气泡,这些气泡分布在钼尾矿矿浆中,形成的气孔分布及孔径均匀,且多为密闭孔,微细粒又可形成亚微米和纳米颗粒,孔隙率降低,尾矿保温性能增强。邓军平等^[40]在 40% 钼尾矿的掺量下,经机械力活化,研究保温板材料内部孔径及孔隙

率对导热系数的影响规律,结果表明,导热系数与平均孔径呈负相关,除此之外,保温材料内部形成封闭气孔,气孔中的大量气体,是影响导热系数的重要原因。

3.6.2 吸附材料

钼尾矿中含有大量的非金属矿物和金属氧化物,如硅酸盐矿物、 Al_2O_3 等,这使得钼尾矿具有一定的络合、吸附和离子交换等性能,这为钼尾矿应用于离子吸附材料提供可能。叶媛媛等^[41]发现钼尾矿中含有可与氟离子作用的层状结构及化学成分,以钼尾矿为原料,加入致孔剂,混匀造粒,经硬化灼烧制备除氟吸附剂,研究发现,致孔剂浓度越高,吸附剂孔隙越多,吸附量越大,但灼烧温度低,则不能完全分解致孔剂,温度过高,又会造成吸附剂内部坍塌,通过对工艺优化,制备出了对氟离子有一定吸附能力的吸附剂,这为钼尾矿制备吸附剂提供了理论支撑。刘倩等^[42]对钼尾矿吸附 Cr(VI) 性能进行研究,钼尾矿经水洗烘干,结果表明,动力学拟合结果更符合二级动力学方程,钼尾矿对 Cr(VI) 的吸附属于化学吸附,在较佳工艺下, Cr(VI) 去除率达 86% 以上,吸附效果明显。随着我国工业快速发展,环境问题日益严重,重金属对土地资源的污染尤为突出。胡崢^[43]以钼尾矿为原料,尝试 14 种改性方法,最终制备出 Na 型和 K 型硅质钝化剂,吸附酸性土壤中的重金属镉离子,去除率达 98% 以上,XRD、SEM 检测分析发现,Na 型钝化剂具有良好的介孔结构,这种结构对镉离子的吸收有利。

作为新型材料,钼尾矿制备吸附材料相关研究有待深入,利用吸附材料内部多孔的性质,将钼尾矿吸附材料用于污水治理和土壤修复,或是用于尾气处理和有毒气体过滤,可实现钼尾矿在水体、土壤和大气等环境中综合治理的作用。

4 在农业方面的应用

钼尾矿中含有 K、P 和 Si 等植物生长必需元素,还有 Mo、Cu 和 Fe 等植物生长所需的微量元素,可用于制备硅肥和缓释肥等农业化肥。除此之外,钼尾矿对部分重金属离子具有吸附作用,利用细磨的钼尾矿制备土壤改良剂,可减少重金属离子对农作物的危害。

硅肥是一种中量元素肥料,能提高作物叶绿

素含量,促进有机物积累,增强茎秆机械强度,硅元素成为继“N、P、K”之后的肥料第四大元素,钼尾矿中含有大量的硅元素,对其回收并进行二次资源利用,制备符合使用标准的农业肥料,可为缓解我国钼尾矿堆积问题和农业发展提供技术保障。徐晓萍等^[44]利用钼尾矿(SiO_2 含量 77.91%, Mo 含量为 0.009 3%,同时含有 K、P、Zn 和 Cu 等对农作物生长有益的元素,并且有害元素低于国家标准含量)回收钼及制备硅肥,实验经一次粗选五次精选两次扫选的浮选工艺流程,获得低品位钼精矿,尾矿烘干与白云石按照一定比例混合,高温焙烧冷淬,即得到合格硅肥。董坚^[45]对钼尾矿制备的硅肥在农作物中的施用效果进行研究,结果表明,水稻、玉米、果蔬等产量显著增加,表土疏松,易于耕作,其他肥料用量减少,成本降低,经济效益显著。

缓释肥是通过专业的包膜控释技术,将包裹的肥料缓慢释放出来,避免肥料流失,和出现烧苗现象,独特的缓释特点使肥料肥效时间更长,用量更少,与其他肥料配合作基肥一次施用,方便省工。吴摇贵等^[46]将钼尾矿与 KCL、磷酸铵、尿素按一定比例造粒获得的缓释肥用作小麦生长肥料,并与不施肥和等 NPK 对比发现,施用缓释肥的小麦作物成穗数、每穗结粒数和产量均显著高于其他对照组。

5 结论与展望

钼尾矿中的有价矿物,如白钨矿、黄铜矿、黄铁矿和磁铁矿等以及非金属矿物,二次回收可最大限度地提高资源利用率,除有价矿物回收外,尾矿粒度和化学成分与天然建筑材料相似,将钼尾矿应用到建筑材料中,不仅可以解决尾矿堆积问题,还能缓解建筑行业对骨料的需求压力。我国尾矿产量大、分布广,整体尾矿资源利用不到 1/3,与国外尾矿资源 60% 以上的利用率相比,仍有很大差距,因此加强对尾矿的综合利用,提高尾矿综合利用水平刻不容缓。

(1) 加强针对钼尾矿中多金属复杂难选有价矿物选别的新型药剂研发,尤其是应用于边界品位以下伴生矿物回收药剂研究;非金属矿物注重产品的分离与提纯,在理论研究的基础上,开发适用于尾矿综合回收利用的新技术、新设备、新

工艺。

(2) 利用钼尾矿生产部分新型建筑材料, 产品性能与天然建筑骨料相比极其相似, 但工业化应用程度不够高, 并且产品用作装饰材料时成色较天然建材原料略差, 尾矿制备建筑材料相关评价体系尚不明确。加强对尾矿制备建筑材料的理论研究, 研发用于尾矿建材改良剂和着色剂, 并建立尾矿建材应用的评价体系, 推动我国尾矿工业利用水平。

(3) 钼尾矿中含有植物生长必需的元素, 可用于制备农业肥料, 但尾矿成分复杂, 部分元素超标或残留选矿药剂会造成土壤污染。因此尾矿在农业方面的应用, 不仅成本及元素含量要求较高, 还要避免土壤二次污染。

参考文献:

- [1] 王国彬, 蓝卓越, 赵清平, 等. 钼尾矿中有价金属的综合回收研究现状[J]. 矿产综合利用, 2021(3):140-148.
- WANG G B, LAN Z Y, ZHAO Q P, et al. Review of comprehensive recovery of valuable metals from molybdenum[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):140-148.
- [2] 中国矿产资源报告[J]. 国土资源情报, 2021(11): 2.
- China mineral resources report [J]. Land and Resources Information, 2021 (11): 2.
- [3] 李峰, 崔孝伟, 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(3):132-139.
- LI F, CUI X W, LIU X, et al. Research progress in secondary utilization of molybdenum tailings in building materials[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):132-139.
- [4] 魏毋忧, 王伟, 陈桂明, 等. 钼尾矿在混凝土中应用的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2023(1):155-161.
- WEI W Y, WANG W, CHEN G M, et al. Research progress on application of molybdenum tailings in concrete[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(1):155-161.
- [5] 郭家林, 王之宇, 刘明宝. 铝粉增强钼尾矿发泡水泥力学性能研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4):167-171.
- GUO J L, WANG Z Y, LIU M B. Study on reinforced mechanical properties of molybdenum tailings foam cement by aluminum powder[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):167-171.
- [6] 杨剑波, 车文芳, 王洪岭, 等. 某选钼尾矿浮选白钨实验研究[J]. 现代矿业, 2021, 37(3):105-109.
- YANG J B, CHE W F, WANG H L, et al. Experimental study on flotation of scheelite from a molybdenum tailings[J]. Modern Mining, 2021, 37(3):105-109.
- [7] 曾国旺. 栾川三道庄钼尾矿中白钨矿浮选工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- ZENG G W. Study on flotation technology of scheelite from Sandaozhuang molybdenum tailings in Luanchuan [D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2019.
- [8] 邵伟华, 赵平, 郭珍旭, 等. 河南某库存钼尾矿回收钨钼选矿实验[J]. 金属矿山, 2014(10):176-180.
- SHAO W H, ZHAO P, GUO Z X, et al. Mineral processing test of recovering tungsten and molybdenum from a stock molybdenum tailings in Henan[J]. Metal Mine, 2014(10):176-180.
- [9] 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 Y J, ZHANG Y H, ZHAO W Y, et al. Study on comprehensive recovery process and industrialization of low-grade copper from Sandaozhuang molybdenum tailings in Luanchuan[J]. China Molybdenum Industry, 2018, 42(5):30-32.
- [10] 上官若凡, 郝瑛轩, 张湛博. 钼尾矿中钼、铜和铁的生物浸出实验研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(4):119-122.
- SHANGGAUN R F, HAO Y X, ZHANG Z B. Experimental study on bioleaching of molybdenum, copper and iron from molybdenum tailings[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(4):119-122.
- [11] 白晓卿. 选钼尾矿选铁工艺改进探索[J]. 现代矿业, 2019, 35(8):270-272.
- BAI X Q. Exploration on the improvement of iron separation process from molybdenum tailings[J]. Modern Mining, 2019, 35(8):270-272.
- [12] 王夺, 徐龙华. 钼尾矿综合回收硫铁实验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(6):45-47+55.
- WANG D, XU L H. Experimental study on comprehensive recovery of sulfur and iron from molybdenum tailings[J]. Non-ferrous Metals (mineral processing), 2013(6):45-47+55.
- [13] 张娜, 吴迪. 大兴安岭岔路口钼尾矿分选实验研究[J]. 选煤技术, 2018(6):34-37+41.
- ZHANG N, WU D. Experimental study on separation of molybdenum tailings at fork junction in Daxing'anling[J]. Coal Preparation Technology, 2018(6):34-37+41.
- [14] 秦红彬, 张海龙, 徐利华, 等. 钼尾矿中有价金属的提取

与分离[J]. 金属矿山, 2010(5):175-178+188.

QIN H B, ZHANG H L, XU L H, et al. Extraction and separation of valuable metals from molybdenum tailings[J]. Metal Mine, 2010(5):175-178+188.

[15] 王允火. 某铜钼尾矿中金红石的浮选回收实验[J]. 金属矿山, 2014(11):167-170.

WANG Y H. Flotation recovery of rutile from a copper-molybdenum tailings[J]. Metal Mine, 2014(11):167-170.

[16] 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 C M, LI X Y, WANG Y J, et al. Study on recovery and utilization of non-metallic minerals in molybdenum tailings[J]. China Molybdenum Industry, 2016, 40(3):9-13.

[17] 郑海雷, 张敏. 某铜钼尾矿二次资源综合利用工艺流程设计研究[J]. 有色金属设计, 2019, 46(1):16-21.

ZHENG H L, ZHANG M. Study on the technological process design of comprehensive utilization of secondary resources of a copper-molybdenum tailings[J]. Design of Nonferrous Metals, 2019, 46(1):16-21.

[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. Study on preparation of unfired brick by doping Shangluo molybdenum tailings[J]. New Building Materials, 2016, 43(7):90-92.

[19] 代文彬, 陈旭峰, 苍大强. 原材料配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 D Q. Effect of raw material ratio on compressive strength of unfired brick with metal tailings[J]. Concrete and Cement Products, 2017(11):64-69.

[20] 崔乐, 李春, 周文博. 机械力活化钼尾矿制备高性能免烧砖研究[J]. 商洛学院学报, 2021, 35(6):13-17.

CUI L, LI C, ZOU W B. Study on preparation of high performance unfired bricks by mechanically activating molybdenum tailings[J]. Journal of Shangluo University, 2021, 35(6):13-17.

[21] MULAK W, BALA P, CHOJNACKA M. Chemical and morphological changes of millerite by mechanical activation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 66(1-4):233-240.

[22] 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. Study on the preparation of foam ceramics from Shangluo molybdenum tailings[J]. Journal of Artificial Lens, 2017, 46(3):475-479.

[23] 李兆威, 钟路生. 一种高掺量钼尾矿渣泡沫陶瓷的研制[J]. 陶瓷, 2017(6):27-29.

LI Z W, ZHONG L S. Development of foam ceramic with high content of molybdenum tailings[J]. Ceramics, 2017(6):27-29.

[24] 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. Porous ceramics were prepared by chemical foaming of molybdenum tailings[J]. Refractories, 2019, 53(2):126-128.

[25] 赵威, 王竹, 戴永刚, 等. 分层分区布料工艺制备轻质保温发泡陶瓷的研究[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(7):1356-1359+1371.

ZHAO W, WANG Z, DAI Y G, et al. Study on the preparation of lightweight thermal insulation foamed ceramics by layered distribution process[J]. Journal of Artificial Lens, 2019, 48(7):1356-1359+1371.

[26] ZHIHENG TANG, et al. Effect of SiC content on viscosity and thermal properties of foam ceramic prepared from molybdenum tailings[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2019, 513:15-23.

[27] 阎赞, 李峰, 孙武, 等. 钼尾矿微晶玻璃的制备及性能研究[J]. 非金属矿, 2020, 43(6):43-45.

YAN Z, LI F, SUN W, et al. Study on preparation and properties of molybdenum tailings glass-ceramics[J]. Non-metallic Ores, 2020, 43(6):43-45.

[28] 叶楚桥, 何峰, 梅书霞, 等. 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, 2015: 279.

YE C Q, HE F, MEI S X, et al. Study on the Preparation of Architectural Decorative Glass-ceramics from Molybdenum Tailings [C]//Proceedings of the first academic exchange Conference on solid waste treatment and eco-environmental materials of the solid waste branch of china silicate society, 2015: 279.

[29] JIANG S, et al. Preparation and characterization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics from molybdenum tailings[J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 197:57-64.

[30] 亢小红. 尾矿制备微晶玻璃及发光性能[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.

KANG X H. Preparation of glass-ceramics from tailings and their luminescent properties [D]. Xi'an: Xi'an University of Architectural Science and Technology, 2017.

[31] 王长龙, 叶鹏飞, 张凯帆, 等. 钼尾矿复合胶凝材料的制备及其水化机理研究[J]. 金属矿山, 2020(9):41-47.

- WANG C L, YE P F, ZHANG K F, et al. Study on preparation and hydration mechanism of molybdenum tailings composite cementitious material[J]. *Metal Mine*, 2020(9):41-47.
- [32] 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. Study on early properties of belite cement clinker prepared from molybdenum tailings[J]. *Silicate Bulletin*, 2015, 34(7):1839-1843.
- [33] 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[J]. *中国钼业*, 2018, 42(6): 51.
- A method for preparing ordinary portland cement clinker using molybdenum tailings instead of clay [J]. *China Molybdenum Industry*, 2018, 42 (6): 51.
- [34] 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 Y, DI Y Q, NAN N, et al. Experimental study on molybdenum tailings aggregate concrete[J]. *Concrete and Cement Products*, 2016(8):84-87.
- [35] 曹晓润, 刘冬, 李建伟, 等. 利用钼尾矿配制混凝土的可行性研究[J]. *河南建材*, 2016(4):268-270.
- CAO X R, LIU D, LI J W, et al. Study on the feasibility of preparing concrete with molybdenum tailings[J]. *Henan Building Materials*, 2016(4):268-270.
- [36] 罗翔, 王晓强, 顾福才. 利用钼尾矿砂制备水泥砂浆实验研究[J]. *江西建材*, 2020(7):15-16+18.
- LUO X, WANG X Q, GU F C. Experimental study on preparation of cement mortar from molybdenum tailings[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2020(7):15-16+18.
- [37] SALMAN SIDDIQUE, JEONG GOOK JANG. Assessment of molybdenum mine tailings as filler in cement mortar[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 31(pre-publi):101322-101322.
- [38] Tao L A , Yu Y A , Fang L A , et al. Early-age hydration and strength formation mechanism of composite concrete using molybdenum tailings[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 16: e01101.
- [39] 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 Y, NAN N, et al. Study on the technology of preparing thermal insulation material from molybdenum tailings[J]. *New Building Materials*, 2017, 44(2):121-124.
- [40] 邓军平, 刘向春, 闫文. 高掺量钼尾矿粉水泥基保温板孔结构调控研究[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(2):85-87+137.
- DENG J P, LIU X C, YAN W. Study on pore structure regulation of cement-based thermal insulation plate with high content of molybdenum tailings powder[J]. *New Building Materials*, 2019, 46(2):85-87+137.
- [41] 叶媛媛, 李星, 杨维鸽. 钼尾矿吸附剂的制备及其对氟离子吸附性能研究[J]. *商洛学院学报*, 2021, 35(6):35-40.
- YE Y Y, LI X, YANG W G. Preparation of molybdenum tailings adsorbent and its adsorption properties for fluoride ions[J]. *Journal of Shangluo University*, 2021, 35(6):35-40.
- [42] 刘倩, 常亮亮. 钼尾矿对 Cr(VI) 吸附性能的研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2016, 45(3):80-84+140.
- LIU Q, CHANG L L. Study on the adsorption properties of molybdenum tailings for Cr (VI)[J]. *Aging and Application of Synthetic Materials*, 2016, 45(3):80-84+140.
- [43] 胡峥. 基于钼尾砂的硅质钝化剂研发及其在酸性土壤中的应用[D]. 广州: 华南农业大学, 2017.
- HU Z. Development of siliceous passivator based on molybdenum tailings and its application in acidic soil [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2017.
- [44] 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 X P, GAO Y D, MENG Q B. Study on recovery of molybdenum and preparation of silicon fertilizer from a molybdenum tailings[J]. *Materials Research and Application*, 2018, 12(1):55-58+63.
- [45] 董坚. 综合治理钼选矿尾砂生产优质硅肥[J]. *中国钼业*, 2007(4):38-42.
- DONG J. Comprehensive treatment of molybdenum mineral processing tailings to produce high quality silicon fertilizer[J]. *China Molybdenum Industry*, 2007(4):38-42.
- [46] 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(21): 166+248.
- WU Y G. Field effect analysis of controllable slow release fertilizer for harmless molybdenum tailings [J]. *Science and Technology Entrepreneur*, 2013 (21): 166+248.

(下转第 51 页)

systematically studied. The samples before and after reaction were tested by XRD, FTIR and SEM-EDS to clarify the mechanism of interaction between talc and nickel ions. The results demonstrated that the precipitation capacity of talc on heavy metals was significantly enhanced after ball-milling. Ball-milling of talc induced the collapse of crystal structure, with the dissolution of $\text{OH}^-/\text{Mg}^{2+}$ from the talc structure, facilitating the interaction between OH^- and Ni^{2+} in solution to form amorphous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precipitation on talc surface, which worked as the main mechanism for nickel fixation by ball-milled talc. This achieved a maximum precipitation capacity of nickel ions up to 198 mg/g at the conditions of milling speed at 500 r/min and the initial Ni^{2+} concentration of 1 000 mg/L, which was 10 times that of the pristine talc. This study provided a novel concept for the heavy metal pollution prevention and recovery of secondary metal resource, as well as the comprehensive utilization of talc minerals, which can possibly be a reference for the efficient utilization of resources and environmental purification.

Keywords: Talc; Ball-milling; Chemical precipitation; Nickel ion; Secondary resource recovery

////////////////////////////////////

(上接第16页)

Research Progress on Comprehensive Utilization of Molybdenum Tailings

ZHANG Riheng¹, KOU Qingjun², AN Geng²

(1.Xi'an Qujiang Huaqing Culture and Education Co., Ltd., Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2.Technical Center, Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, Shaanxi, China)

Abstract: A large number of tailings are produced in the process of molybdenum ore separation, and the tailings accumulate and occupy a lot of land, which has hidden dangers and has an adverse impact on the ecological environment. The research progress of molybdenum tailings in resource utilization and material utilization is reviewed. Molybdenum tailings contain many valuable metals such as tungsten, molybdenum, copper and iron, as well as non-metallic minerals such as rutile, quartz and feldspar, which can be recycled to improve resource utilization. Gangue minerals such as quartz and feldspar in molybdenum tailings are the main components of natural building aggregates. Unfired bricks, ceramics, glass-ceramics, gel materials, cement and concrete and other new materials can be prepared from molybdenum tailings. Trace metal elements in molybdenum tailings are nutrient elements for plant growth and can be widely used in agriculture. The comprehensive utilization of molybdenum tailings meets the national requirements for the treatment of "three wastes" and environmental protection, and is of great significance to solve the problem of massive accumulation of molybdenum tailings at present.

Keywords: Mining engineering; Molybdenum tailings; Valuable metal; Building materials; Agriculture; Comprehensive utilization