第 48 卷第 5 期
2020 年 5 月

硅酸盐学报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 5
May，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190599

# 富硅钼尾矿的疏水改性

白宁娜，刘向春，邓　韬，陆　彤，张叶雯，郭　月，邓军平

(西安科技大学材料科学与工程学院，西安 710054)

**摘要**：通过高温加热、酸洗工艺对钼尾矿中 $SiO_2$ 提纯，采用甲基含氢硅油和二甲基二乙氧基硅烷(DDS)对其进行表面疏水改性。结果表明：采用煅烧和酸洗工艺可有效去除其中的钙、镁等杂质，可以使氧化硅的提纯含量达到 84.3%；当以甲基含氢硅油为改性剂时，改性后的钼尾矿活化度可以达到 77.6%，接触角最大可以达到 116°，甲基含氢硅油已成功接枝到钼尾矿表面；以二甲基二乙氧基硅烷为改性剂时，活化度可以达到 95.0%，接触角可以达到 130°，二甲基二乙氧基硅烷已经均匀包覆在钼尾矿表面。

**关键词**：钼尾矿；二氧化硅；甲基含氢硅油；二甲基二乙氧基硅烷
**中图分类号**：TD926.4 **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2020)05–0761–07
**网络出版时间**：2020–03–06



## Hydrophobic Modification on Surface of Silicon-rich Molybdenum Tailing Particles

*BAI Ningna*, *LIU Xiangchun*, *DENG Tao*, *LU Tong*, *ZHANG Yewen*, *GUO Yue*, *DENG Junping*
(Xi'an University of Science and Technology, School of MaterialsScience and Engineering, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The $SiO_2$ in the molybdenum tailings is purified by high-temperature heating and pickling, and the surface is modified with methylhydrogen-containing silicone oil and dimethyl diethoxysilane(DDS).The results show that the impurities such as calcium and magnesium can be effectively removed, and the purified content of silicon oxide can reach 84.3%. When methyl hydrogen-containing silicone oil is used as a modifier, the activation degree of modified slag can reach 77.6%, and the maximum contact angle can reach 116°. Methyl hydrogen-containing silicone oil can be effectively grafted onto the surface oftailing particles. When dimethyl diethoxy silane is used as a modifier, the activation degree can reach 95%, the contact angle can reach 130°, and dimethyl diethoxy silaneis uniformly coated on the surface of tailing particles. The application of modified molybdenum tailings silica in ammonium hydrogen phosphate extinguishing agent shows that it can improve the water repellency of ammonium hydrogen phosphate extinguishing agent.

**Keywords:** molybdenum tailings; silicon dioxide; methyl hydrogen silicone oil; dimethyl diethoxy silane

钼作为具有重要战略意义的基础材料之一，熔点高达 2 620 ℃，沸点 4 639 ℃，具有优异的高温强度，导电导热性，抗高温蠕变性及较低的热膨胀系数等优点，广泛应用于钢铁工业、化工、冶金、机械、航空航天、电子、核能技术等诸多领域[1]。我国的钼资源储量 840 万 t，排名世界第一，占全球总储量的 56%，但是我国钼矿平均品位较低，以入选平均品位为 0.3%计算，矿山每生产 1t 45%钼精矿，会产生 150 t 以上的尾矿[2]，同时，我国也是世界最大的钼生产国和钼消费国[3]。随着钼需求的日益增长，钼矿的开发力度越来越大，随之产生的尾矿堆积越来越严重。尾矿的大量堆积会造成大气污染，耕地和田地破坏，影响当地人的健康；同时，尾矿也是重要的二次资源，钼尾矿中存在着多种金属物质和非金属矿物质，如铜矿物、铁矿物、金红石、长石等[4]。

收稿日期：2019–08–31。修订日期：2019–11–04。
基金项目：凝固技术国家重点实验室开放课题资助荐(SKLSP201624)；
国家重点基础研发项目子课题资助项目(2017YFC0703204)。
第一作者：白宁娜(1993—)，女，硕士研究生。
通信作者：刘向春(1975—)，男，博士，教授。

**Received date:** 2019–08–31.　**Revised date:** 2019–11–04.
**First author:** BAI Ningna (1993–), female, Master candidate.
**E-mail:** 1311993618@qq.com
**Correspondent author:** LIU Xiangchun (1975–), male, Ph.D., Professor.
**E-mail:** liuxc_xust@163.com

钼尾矿中主要成分为 $SiO_2$，以石英晶体和玻璃体以及其它矿物形式存在。$SiO_2$ 材料具有高绝热性能，被应用于绝热材料[5]、过滤材料[6]、催化材料[7]、补强填料[8]领域。但由于其分散性差，在潮湿的环境下吸附空气中的水分子极易形成团聚，与整体相容性差[9]，将严重影响其在声学、光学、热学、电学、力学等方面的性能，从而限制了其应用。因此，在二氧化硅作为疏水填料的应用时，需要对其进行表面改性。氧化硅的改性方法一般有物理修饰(吸附、涂覆和包覆等物理作用对粒子进行改性[10])和化学修饰(通过接枝、自组装[11]和改性[12])。

目前，对钼尾矿的利用主要集中于生产陶瓷[13]、微晶玻璃[14]、水泥熟料[15]、空心砌块[16]等建筑材料，以及肥料[17]、土壤改性剂[18]等，其它方面的的应用还不多见。以钼尾矿作为主要原料生产建筑材料，不可避免地会产生新的废料，二次污染环境，而且这种利用方式技术附加值较低。因此，开发钼尾矿在高新技术领域的应用对提高其利用价值具有重要意义。基于此，本工作中拟展开对钼尾矿的提纯和表面改性研究，以期获得一种具有良好疏水性能的富硅钼尾矿材料，开发其在磷酸氢铵干粉灭火剂中的应用。

# 1　实验

## 1.1　原料

所选用的钼尾矿来自金堆城钼矿，$D_{50}$=24.10 μm；盐酸(HCl、纯度 36%~38%)、氢氧化钠(NaOH、分析纯)、无水乙醇(纯度≥99.7%)、甲基含氢硅油$(CH_3)_3SiO[(CH_3)(H)SiO]_nSi(CH_3)_3$)，上述试剂均由西安化学试剂厂提供。二甲基二乙氧基硅烷($(CH_3)_2Si(C_2H_5O)_2$、分析纯)，由麦克林提供。

## 1.2　制备

1.2.1　氧化硅的提纯工艺　首先，将钼尾矿进行球磨，称取球磨之后的钼尾矿粉末于 500 ℃(升温速率 5 ℃/min)于高温炉中保温 4 h，自然冷却至室温。再称取 30 g 的钼尾矿于 60 ℃磁力搅拌，用盐酸和去离子水清洗、过滤、烘干，再研磨，重复酸洗 3 次，直到钼尾矿呈现灰白色。

1.2.2　氧化硅的疏水改性　称取 5 g $SiO_2$(用前一步中所制备的 $SiO_2$)粉末分散到 20 mL 蒸馏水，搅拌加热至 100 ℃后，加入适量的疏水剂，保温 30 min，随后在 100 ℃烘干。

## 1.3　分析表征

采用上海仪电科学仪器股份有限公司生产的 WJL-602 型激光粒度分析仪测定样品的粒度；采用日本岛津公司生产的 XRD-7000S 型 X 射线粉末衍射仪测定物相；采用美国 Nicolet 公司生产的 20SX 型 Fourier 变换红外光谱仪测定样品红外光谱；采用 TESCAN 贸易有限公司生产的 TESCAN VEG A3 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。

## 1.4　疏水性能测试

采用活化度法测定改性后样品的疏水性：活化度的测量方法为，称取质量为 $W_1$ 的实验样品，加入盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中，置于磁力搅拌器上搅拌 20 min，静置 24 h，将沉淀在杯底的样品过滤、100 ℃烘干、称量质量为 $W_2$，根据式(1)计算活化度 $H$。

$$H=\frac{W_1-W_2}{W_1} \tag{1}$$

采用半球法测接触角：用相机拍摄，测量液滴的高度 $h$ 和底面圆半径 $r$，根据式(2)计算接触角 $\theta$。

$$\sin\theta=\frac{2hr}{(h^2+r^2)} \tag{2}$$

# 2　结果与讨论

## 2.1　化学成分特征

表 1 为钼尾矿在经过酸洗前后的化学成分表。可以看出，经过提纯之后钼尾矿中的 CaO、MgO、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$ 的含量有了明显的下降，$SiO_2$ 的含量上升，对 CaO、MgO 的除杂效果是比较明显，但 $Fe_2O_3$、$Al_2O_3$ 的去除率还是比较低，总的来说，钼尾矿渣中二氧化硅的含量，已经达到了氧化硅代替白炭黑用作磷酸氢铵灭火剂的目的。

**表 1　钼尾矿化学成分表**

**Table 1　Chemical composition of molybdenum Tailings**

| Chemical composition | Mass fraction *w*/% | | Purification rate/% | Removal rate/% |
|---|---|---|---|---|
| | Pre-pickling | Post pickling | | |
| $SiO_2$ | 71.4 | 84.3 | 15.3 | |
| CaO | 2.69 | 0.27 | | 89.96 |
| MgO | 2.09 | 0.18 | | 91.39 |
| $Fe_2O_3$ | 4.75 | 1.80 | | 62.11 |
| $Al_2O_3$ | 10.45 | 6.31 | | 39.62 |

## 2.2　粒度分析

图 1 为未粉磨时钼尾矿的粒径分布。从图 1 可以看出，钼尾矿未经处理时，它的粒径分布并不均匀，且中位径分布 24.10 μm，比表面积=0.99；90% 通过率粒径 $D_{90}$=83.52 μm，表明原始钼尾矿粒径分

布较宽，20 μm 以上的颗粒含量超过 50%，这对钼尾矿提纯和疏水改性处理均会产生很大影响，而且也对疏水处理工艺的普遍适用性产生影响。因此，在开展疏水处理之前，需对钼尾矿进行研磨和提纯处理。

图 2 为酸洗两次之后的粒径分布。经过两次酸洗之后，钼尾矿的粒径明显的变小，平均粒径为 1.90 μm。

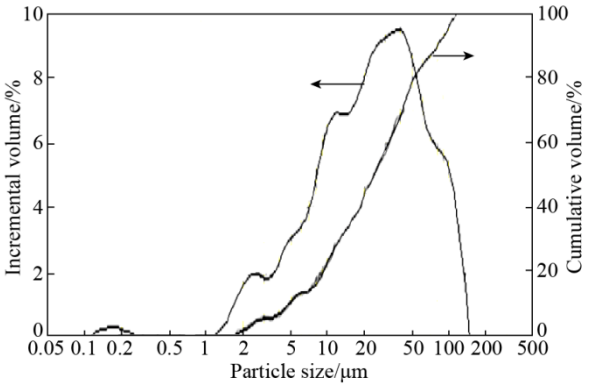



图 1　钼尾矿渣粉未粉磨时的粒径分布

Fig. 1　Particle size distribution of molybdenum tailings without grinding

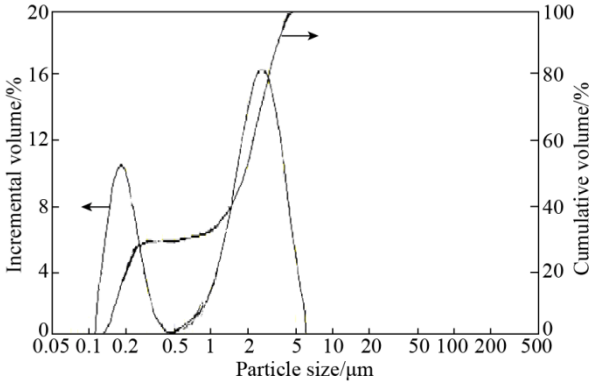



图 2　尾矿二次粉磨后的粒径分布

Fig. 2　Particle size distribution of molybdenum tailings after secondary grinding

## 2.3　物相组成

图 3 为对钼尾矿和经过煅烧、酸洗之后的尾矿进行 XRD 分析结果。从图 3 可以看出，原始的钼尾矿主要物相有石英，此外还有少许杂质晶相：正长石、磁铁矿、蓝晶石、顽辉石和透闪石。经过高温煅烧之后，除主晶相石英以外，其中的正长石、顽辉石以及透闪石等物相的特征衍射峰消失，只残留有微弱的磁铁矿和蓝晶石物相的特征峰；进一步经过酸洗处理，可以看出蓝晶石物相的特征峰消失，尽管还残留有微弱的磁铁矿相衍射峰，但其相对强度已明显降低。上述结果说明，钼尾矿经过煅烧、酸洗两步之后，可以较为有效去除大部分杂质相，石英的纯度得到明显提高，结晶度也有所提升。这不仅有利于下一步疏水改性剂的选取，也有利于对钼尾矿表面的疏水改性处理，酸洗过程可活化钼尾矿中二氧化硅的表面，同时形成表面的不平整结构，使疏水剂更容易包覆颗粒，增大对燃烧产生的热能的吸附能力。

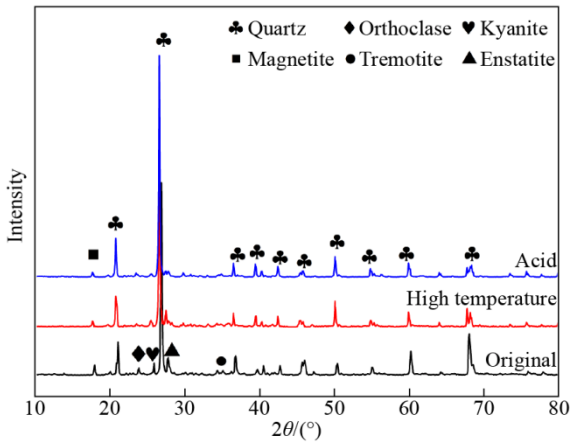


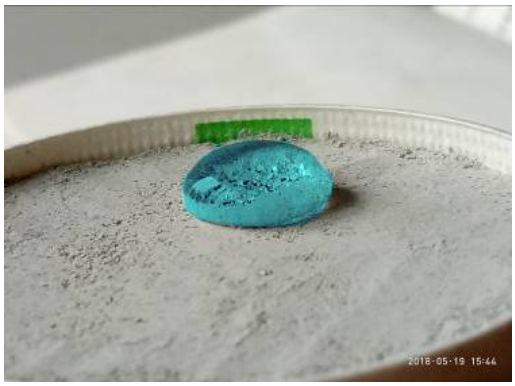

图 3　钼尾矿煅烧、酸洗前后的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of molybdenum tailings before and after calcination and pickling

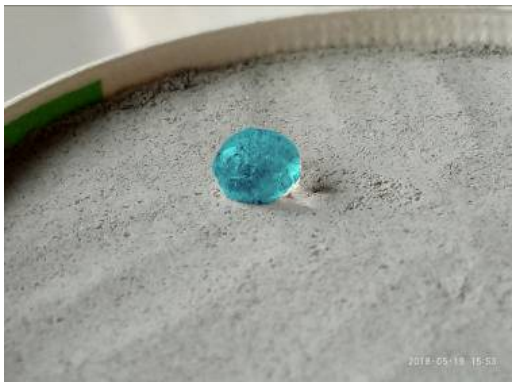
## 2.4　表面性质

2.4.1　甲基含氢硅油用量对活化度和接触角的影响　　如图 4 和表 2 所示为甲基含氢硅油用量的实验接触角变化。从图 4 可以看出：接触角先增大，后稳定，这与活化度测试的结果一致。从图 4a 可以看出，改性效果一般，接触角只有 92°，表面介于亲水疏水之间，说明甲基含氢硅油的用量太少，无法均匀的包覆，只有少数粒子包覆。图 4b 的接触角相较于图 4a 增大了一些，呈现椭圆状，但是水滴表面黏附了大量的粉体，直观的说明疏水效果不佳。图 4c 的接触角最大 116°，水滴更接近于圆球状，黏附的钼尾矿最少，看起来更加澄清透亮，表明疏水效果相对较好。图 4d 的接触角与图 4c 相比变化并不大，说明此时影响实验结果的因素已经不是甲基含氢硅油的用量。上述结果说明：当实验中其他因素为定值，甲基含氢硅油最佳用量为 16%时，改性效果最好。

2.4.2　二甲基二乙氧基硅烷(DDS)用量对活化度和接触角的影响　　表 3 为二甲基二乙氧基硅烷的用量分别为 40%、60%、80%、100%，搅拌 30 min，陈化 24 h，150 ℃烘干且保温 2 h。可以看出，在同一温度下，随着 DDS 含量的增加，钼尾矿的活化度



(a) 4%



(b) 12%



(c) 16%



(d) 20%

图 4　甲基含氢硅油用量对接触角的影响

Fig. 4　Effect of dosage of methyl hydrogen silicone oil on contact angle

**表 2　甲基含氢硅油用量对活化度和接触角的影响**

**Table 2　Effect of dosage methyl-hydrogen silicone on contact angle and activation grade**

| Sample No. | Dosage/% | Activation grade/% | Contact angle/(°) |
|---|---|---|---|
| 1 | 4 | 29.2 | 92 |
| 2 | 12 | 53.5 | 100 |
| 3 | 16 | 77.6 | 116 |
| 4 | 20 | 76.0 | 112 |

**表 3　二甲基二乙氧基硅烷(DDS)用量对活化度和接触角的影响**

**Table 3　Effect of dosage of dimethyl diethoxy silane (DDS) on contact angle and activation grade**

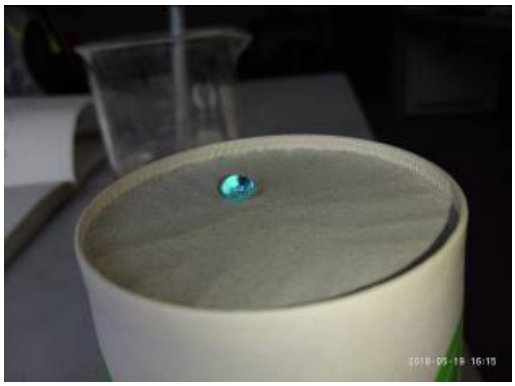
| Sample No. | Dosage/% | Activation grade/% | Contact angle/(°) |
|---|---|---|---|
| 1 | 40 | 66 | 105 |
| 2 | 60 | 88 | 121 |
| 3 | 80 | 95 | 130 |
| 4 | 100 | 92 | 126 |

先急剧升高，后趋于稳定，变化范围从 68%到 95%，跨度比较大，说明 DDS 用量对实验效果作用明显，DDS 含量比较小时，随着 DDS 含量增加，活化度直线上升，说明反应明显，钼尾矿表面大部分的羟基已经反应，但是在 DDS 含量比较多时，活化度不在升高甚至有了下降的趋势，原因可能是 DDS 中极性甲基基团与非极性羟基基团不相容，导致钼尾矿颗粒发生了团聚，颗粒变得比较大，不容易被包覆，活化度降低。

图 5 为二甲基二乙氧基硅烷用量的实验接触角变化。由图 5 可见，在同一温度下，随着二甲基二乙氧基硅烷相对含量的增加，钼尾矿的接触角先变大后趋于稳定，变化范围从 105°到 130°，这与活化度测试的结果一致。图 5c 之前随着二甲基二乙氧基硅烷相对含量增加，接触角增大明显。图 5c 接触角最大 130°，水滴澄清透亮呈现圆球状，表面没有沾覆。但是在图 5c 后接触角变小，可能是二甲基二乙氧基硅烷太多，钼尾矿颗粒已经包覆完全，形成了多余的包覆。上述结果说明：其他因素一致的情况下，甲基二乙氧基最佳用量为 80%，改性效果最好。

### 2.5　表面基团

图 6a 为钼尾矿用甲基含氢硅油改性前后的 FTIR 谱。由图 6a 可见，470、780 $cm^{-1}$ 和 1 108 $cm^{-1}$ 分别为 Si–O–Si 的弯曲振动吸收峰、对称伸缩振动峰、反对称伸缩振动峰。3 600 $cm^{-1}$ 是–OH 基团的 O–H 键伸缩振动峰。与改性前相比，改性后在 2 960、2 820 $cm^{-1}$ 分别出现了甲基的对称伸缩振动和亚甲基的对称伸缩振动吸收峰，1 370 $cm^{-1}$ 处



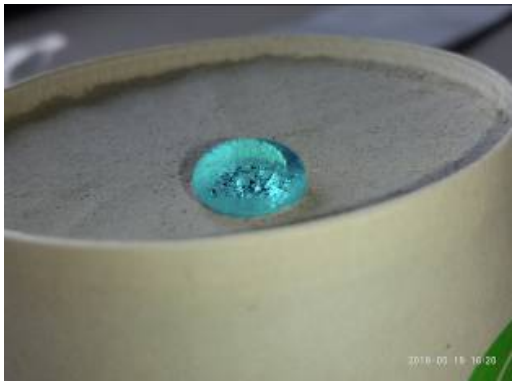
(a) 40%



(b) 60%



(c) 80%



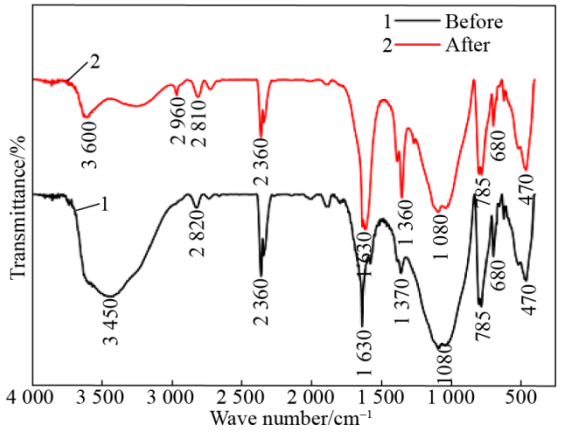
(d) 100%

图 5　二甲基二乙氧基硅烷(DDS)用量对活化度和接触角的影响

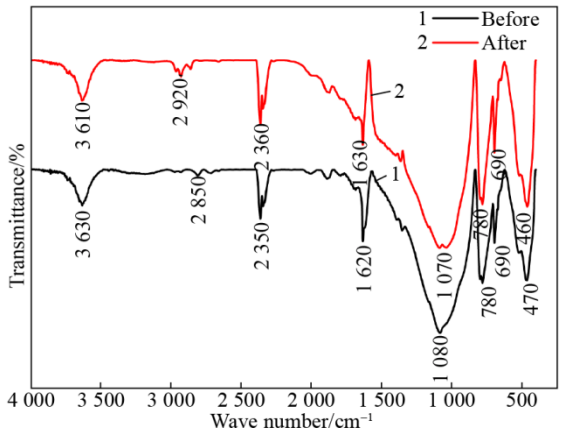
Fig. 5　Effect of dosage of dimethyl diethoxy silane (DDS) on contact angle and activation grade

出现了–$CH_3$ 基团中 C–H 的不对称伸缩振动的吸收峰，2 000 $cm^{-1}$ 出现了 Si–H 的伸缩振动吸收峰，这表明甲基含氢硅油的疏水基团已经成功接枝在钼尾矿表面。

图 6b 为钼尾矿用二甲基二乙氧基硅烷改性前后的 FTIR 谱。由图 6b 可知，470、799 $cm^{-1}$ 和 1 108 $cm^{-1}$ 分别为 Si–O–Si 的弯曲振动吸收峰、Si–O–Si 的对称伸缩振动、Si–O–Si 的反对称伸缩振动峰。3 500 $cm^{-1}$ 处的宽峰是 OH 基团的伸缩振动峰，1 634 $cm^{-1}$ 中出现了水的 OH 振动吸收峰，可以明显地看到：改性前 3 600 $cm^{-1}$ 左右出现的明显的宽吸收峰，改性后此峰明显的减弱，并出现 2 个小峰，3 610 $cm^{-1}$ 中对应的是单羟基、3 300 $cm^{-1}$ 的吸收峰对应氢键，表明钼尾矿表面大量羟基已经和二甲基二乙氧基硅烷水解后的硅醇键合接枝。1 000、470 $cm^{-1}$ 中的吸收峰明显的减弱并有新的吸收峰出现，1 256 $cm^{-1}$ 和 1 360 $cm^{-1}$ 处的吸收峰是–$CH_3$ 中 C–H 的不对称伸




(a)




(b)

图 6　钼尾矿用甲基含氢硅油改性前后的 FTIR 谱

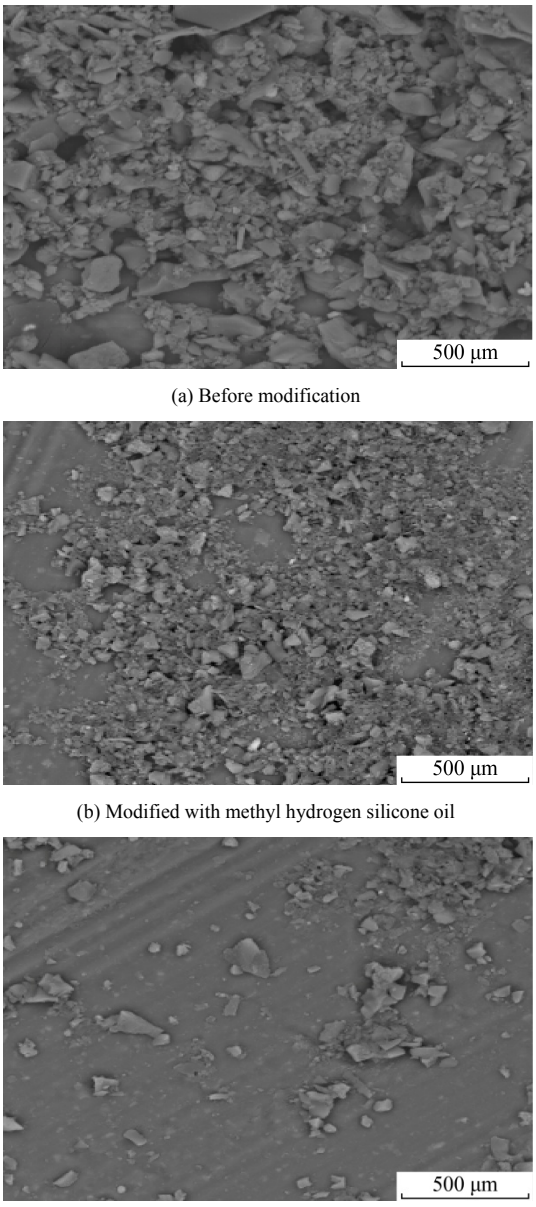
Fig. 6　FTIR spectra of silico-molybdenum tailings before and after modified by methyl silicon

缩振动，2 920、2 850 $cm^{-1}$ 分别为甲基的对称伸缩振动和亚甲基的对称伸缩振动吸收峰。这些都说明了，改性后的钼尾矿表面成功被低表面能的官能团包围，此时钼尾矿具有疏水性。

不仅在 $CH_3$ 基团的特征吸收峰更强，在 OH 基团的吸收峰也有了明显的减弱，说明二甲基二乙氧基硅烷的改性效果更好，这与之前的实验结果一致。

### 2.6　微观形貌

图 7a、7b 分别为甲基含氢硅油改性前后的钼尾矿 SEM 照片。图 7a 和图 7c 为二甲基二乙氧基硅烷钼尾矿改性前后的 SEM 照片。可以看出，钼尾矿的团聚现象，较为严重。从图 7c 可以看出，一些钼尾矿的表面有沉积，但是包覆的并不均匀。二甲基二乙氧基硅烷改性后的钼尾矿，分散性明显提高，团聚现象减少，钼尾矿边缘一般较为规则完整，钼尾矿边缘有明显片状细小的颗粒包覆在钼尾矿表面，由于二甲基二乙氧基硅烷水解后的羟基和钼尾矿表面的羟基，经缩水，使钼尾矿表面的羟基大部分被甲基所取代，包覆的相对均匀，但是还有很多大的颗粒并没有包覆上，说明钼尾矿的粒度在改性实验中是十分重要的。这一结果与红外光谱图的结果吻合。总体来看，二甲基二乙氧基硅烷改性后的钼尾矿，分散性更好，表面均匀吸附微小无定形颗粒，改性效果更好。




(a) Before modification

(b) Modified with methyl hydrogen silicone oil

(c) Modified with dimethyl diethoxy silane

图 7　疏水改性前后的氧化硅的 SEM 照片

Fig. 7　SEM images of silicon oxide before and after modification

### 2.7　改性后的疏水钼尾矿在磷酸氢铵灭火剂中的应用

将甲基含氢硅油改性后的钼尾矿与磷酸二氢铵、硫酸铵等原料制做干粉灭火剂[19–20]，研究发现，自制的灭火剂外观颜色与目前市售灭火剂颜色相近。按照行业标准 GA578—2005《超细干粉灭火剂》对制备的干粉灭火剂的斥水性进行了检测，结果表明，疏水钼尾矿灭火剂存放 7 d，“无明显吸水，不结块”，符合标准要求。进一步研究发现，加入 16%甲基含氢硅油改性的疏水钼尾矿的灭火剂具有较好的斥水性，绝大多数粉末漂浮于水面，说明在加入硅油的情况下，疏水钼尾矿可以赋予灭火剂较好的疏水性。

## 3　结论

1) 以甲基含氢硅油作为疏水改性剂，氧化硅的活化度可以达到 77.6%，接触角最大可以达到 116°。甲基含氢硅油分散在氧化硅的表面，少量团聚现象。

2) 以二甲基二乙氧基硅烷为疏水剂，氧化硅的活化度可以高达 93%，接触角可以达到 130°，二甲基二乙氧基硅烷已经均匀的包覆在氧化硅的表面，其疏水效果比甲基含氢硅烷更佳。

**参考文献**:

[1] 郭磊, 宋瑞, 淡新国, 等. 稀土钼合金制备工艺及强韧化机理研究现状[J]. 中国钼业, 2017, 41(2): 45–51.
GUO Lei, SONG Rui, DAN Xinguo, et al. Chin Molybdenum Ind (in Chinese), 2017, 41(2): 45–51.

[2] 张亮, 杨卉芃, 冯安生, 等. 全球钼矿资源现状及市场分析[J]. 矿产综合利用, 2019(3): 11–16.
ZHANG Liang, YANG Huiping, FENG Ansheng, et al. Multipurpose Util Miner Resour (in Chinese), 2019(3): 11–16.

[3] 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 Hongqiang, LIU Cheng, CHEN Yanfei. Metal Mine (in Chinese), 2018(8): 169–174.

[4] 蒋丽娟, 李来平, 姚云芳, 等. 2017 年钼业年评[J]. 中国钼业, 2018, 42(1): 1–7.
JIANG Lijuan, LI Laiping, YAO Yunfang, et al. China Molybdenum Ind (in Chinese), 2018, 42(1): 1–7.

[5] 司先锋, 马壮, 高丽红, 等. 等离子喷涂沉积 $Al_2O_3$-$SiO_2$ 涂层的光学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2): 236–242.
SI Xianfeng, MA Zhuang, GAO Lihong, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(2): 236–242.

[6] HEE J K, DONG K R, JEONG H C, et al. $SiO_2$ coated platy $TiO_2$ designed for noble UV/IR-shielding materials[J]. Ceram Int, 2019, 45(14): 16880–16885.

[7] SERETIS A, TSIAKARAS P. Crude bio-glycerol aqueous phase reformingand hydrogenolysis over commercial $SiO_2$-$Al_2O_3$ nickel catalyst[J]. Renewable Energy, 2016, 97: 373–379.

[8] LIU L, NI X Y, XIONG X B, Low temperature preparation of $SiO_2$ reinforced hydroxyapatite coating on carbon/carbon composites[J]. J Alloys Comp, 2019, 788: 768–789.

[9] ZHOU Z L, LU L, XIN Z. Polybenzoxazine/$SiO_2$ nanocomposite coatings for corrosion protection of mild steel[J]. Corros Sci, 2014, 80: 269–275.

[10] SALIM M A, MISRAN H, OTHMAN S Z, et al. Synthesis and characterizations of $SiO_2$-Ag core-shell nanostructure using fatty alcohols as surface modifiers[J]. Appl Mech Mater, 2015, 773: 199–203.

[11] 崔媛, 赵鑫, 王琳, 等. 以纳米二氧化硅微球为模板的基因载体的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(4): 418–423.
CUI Yuan, ZHAO Xin, WANG Lin, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(4): 418–423.

[12] 孙盈盈, 胡星宇, 林海. 含氢硅油表面改性 $SiO_2$ 疏水增透膜的制备及其表征[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 150–156.
SUN Yingying, HU Xingyu, LIN Hai. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(1): 150–156.

[13] 任瑞晨, 张乾伟, 王秀兰, 等. 选钼尾矿中提取陶瓷掺料试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5): 1203–1206.
REN Ruichen, ZHANG Qianwei, WANG Xiulan, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2014, 33(5): 1203–1206.

[14] SHI Jiang, HE Feng, YE Chunqiao, et al. Preparation and characterization of CaO–$Al_2O_3$–$SiO_2$ glass-ceramics from molybdenum tailings[J]. Mater Chem Phys, 2017, 197: 57–64.

[15] EVDOKIMOV S I, MASLAKOV M P, EVDOKIMOV V A. Construction materials based on wastes from mining and metallurgical industries[J]. Proc Eng, 2016, 150: 1574–1581.

[16] 吴伟东. 利用钼尾矿粉替代砂研制混凝土小型空心砌块[D]. 浙江工业大学, 2012.
WU Weidong. On substituting the Molybdenum tailings for grit to produce small-sized concrete building-blocks (Dissertation, in Chinese). Hangzhou: Zhejiang university of technology, 2012.

[17] CHEN Dong, MENG Zhongwen, CHEN Yiping. Toxicity assessment of molybdenum slag as a mineral fertilizer: A case study with pakchoi (Brassica chinensis L.)[J]. Chemosphere, 2019, 217: 816–824.

[18] 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.
HU Boliang, WANG Kuaishe, HU PING, et al. Mater Reports (in Chinese), 2015, 29(19): 123–127.

[19] 马红鹏, 徐卡秋, 陈小康, 等. 白炭黑的表面疏水改性及应用[J]. 消防科学与技术, 2014, 33(2): 198–200.
MA Hongpeng, XU Kaqiu, CHEN Xiaokang, et al. Fire Sci Technol (in Chinese), 2014, 33(2): 198–200.

[20] 公安部天津消防研究所. GB 4066-2017 干粉灭火剂[S].
Tianjin fire research institute of the ministry of public security. GB 4066-2017. Dry power fire extinguishing agent[S].