

典型锂渣性质及在建筑材料利用的研究现状

陈芳, 陈志友, 苏小琼, 张海平

(宜春学院, 物理科学与工程技术学院, 江西 宜春 336000)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。锂渣是锂辉石和锂云母提锂及其化合物过程中产生的废渣, 其 SiO_2 和 Al_2O_3 含量达 70%。因残留的化学物质, 锂渣堆放和填埋威胁着周边环境, 也造成铝硅酸盐矿物资源的浪费。锂渣经过高温焙烧、机械磨碎和化学浸出, 具有高比表面能和一定火山灰活性, 可以用作建筑材料。本文综述了近年来国内外针对锂渣应用于建筑材料的最新研究成果, 重点包括以下几个方面: (1) 代替部分水泥做混凝土掺料, 对混凝土的力学性能、抗碳化性能、耐磨性、抗氯离子渗透和抗裂性能的影响; (2) 锂渣代替粘土生产水泥, 对水泥熟料龄期抗折和抗压强度的影响; (3) 制备建筑陶粒及力学性能和结构的影响; (4) 锂渣配方对陶瓷工艺性能和质的影响。最后对锂渣在建筑材料的应用研究进行了归纳总结并对研究前景进行了展望, 以期能够为开发锂渣在建筑材料掺入量高、经济效益好的应用途径提供借鉴与参考。

关键词: 陶瓷及复合材料; 锂辉石锂渣; 锂云母锂渣; 混凝土; 陶瓷原料; 建筑陶粒

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.004

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0020-07

近年来, 随着我国电子产品和新能源汽车的快速发展, 对锂的需求大幅增长。据前瞻产业研究院统计数据, 我国 2019 年锂电企业在锂电正极材料、电解液和隔膜材料出货量分别为 40.4 万 t、18.3 万 t 和 37.4 亿 m^2 , 同比增长 32.5%、30% 和 35.6%。因我国盐湖卤水型锂矿资源多分布于西藏、青海等高海拔地区, 受自然条件限制及卤水中镁锂比较高的影响, 从卤水型锂矿床提锂受到限制, 使得我国锂的来源以矿物型锂矿为主, 其中以江西宜春锂云母矿和四川甲基卡、新疆可可托海锂辉石矿为代表^[1-2]。

因锂辉石和锂云母矿物结构致密, 常温常压难以与酸碱反应, 提锂需采用高温焙烧、机械磨碎后化学浸出。锂辉石采用较为成熟的酸法提锂, 该法对矿石品位适应性强、锂回收率高达 80% 以上; 锂云母矿开发的食盐压煮法综合提取了矿石中的钾、锂、铷和铯等有价值金属^[3-4]。酸法和食盐压煮法提锂产生约为原矿质量 90% 的锂渣, 经高温焙烧、机械磨碎和化学浸出, 使得锂

渣为多孔结构粉末、具有较好的火山灰活性, 同时锂渣 SiO_2 和 Al_2O_3 含量 70% 以上, 是一种较好的铝硅酸盐矿物材料^[5]。同时锂渣含有浸锂添加的化学物质, 露天堆放和填埋会威胁着周边环境和地下水的安全, 因此, 锂渣的综合利用不仅是锂电材料可持续发展的关键, 还对节约资源、实现循环经济具有特别重要的意义。目前对锂渣的利用研究是基于其火山灰活性、化学性质与粘土相近的特性, 代替部分水泥做混凝土和砂浆的掺料、代替粘土生产水泥熟料和做陶瓷原料生产内墙砖与制备建筑陶粒等^[6-8]。

目前锂辉石酸法提锂和锂云母食盐压煮法提锂是工业生产应用较为广泛的工艺, 本文主要针对酸法提锂和食盐压煮法提锂工艺对锂渣物化性质的影响进行研究, 综述了锂渣在混凝土、水泥砂浆、水泥熟料和陶瓷等建筑材料领域的应用, 探讨了锂渣对混凝土材料力学性能、抗碳化性能、耐磨性、抗氯离子渗透、抗裂性能及水泥熟料和陶瓷制品性能的影响^[9-10], 指出了提锂工艺与

收稿日期: 2021-03-01

作者简介: 陈芳 (1982-), 女, 副教授, 从事微土木工程材料和建设项目管理研究。

通信作者: 陈志友 (1977-), 男, 博士, 从事微细粒矿物工业固废利用研究。

锂渣化学性质的关系，及锂渣化学组成的差异对锂渣利用的影响，并提出了未来实现锂渣大宗量、高附加值利用的参考建议。

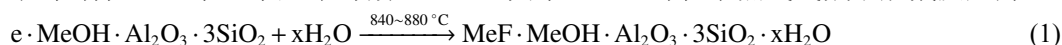
1 锂辉石和锂云母提锂工艺

1.1 锂云母提锂

锂云母 $K\{Li_{2-x}Al_{1+x}[Al_{2x}Si_{4-2x}O_{10}](F,OH)_2\}(\chi:0\sim 0.5)$ ，是一种稳定连续层状四面体结构含氟铝硅酸盐矿物，晶体结构由铝氧八面体和硅氧四面体构成骨架， Li^+ 、 K^+ 等离子填充八面体间隙，形成两个四面体夹着一个八面体片的TOT结构。因锂云母矿物结构致密，化学活性差，常温常压难与酸

碱反应^[3]。目前，锂云母矿提锂采用的食盐压煮法，锂的提取率达85%，同时回收了K、Rb、Cs元素。食盐压煮法工艺^[4]为：锂云母矿在840~880℃的水蒸汽条件下经回转窑培烧脱氟，焙烧时间30~40 min，锂云母矿由致密层状和鳞片状转变为疏松多孔、易碎、活性较高的团簇状焙烧料，脱氟后经球磨磨碎活化，再与氧化钙、NaCl按一定配比混合，在150~250℃的高压反应釜内搅拌浸出，其中 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 以氯化物进入母液，固液分离后，压煮渣为锂云母提锂锂渣。

其中，锂云母在水蒸气气氛下脱氟反应为^[11]：



锂云母高压反应釜浸出反应为：



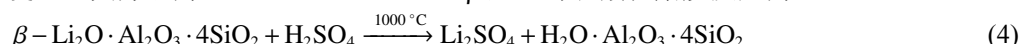
其中：Me为 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等碱金属离子。

1.2 锂辉石提锂

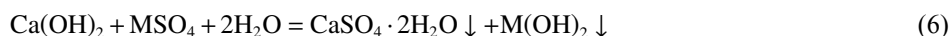
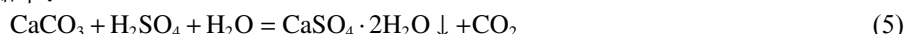
锂辉石 $LiAlSi_2O_6$ 是一种链状硅酸盐/辉石类矿物，属单斜晶系， $[SiO_4]$ 呈现单链状， Al^{3+} 离子半径较小占据M1位置，呈现六次配位，形成Al-O八面体结构， Li^+ 离子半径较大占据M₂位置。天然锂辉石为α型，结构致密，自然条件下很难提锂^[3]。锂辉石采用酸法提锂，其方法为：经1000℃

的转型焙烧，锂辉石晶相由α型转化为β型，采用球磨细磨活化加入过量的浓硫酸，300℃时在回转窑中进行的酸化焙烧，生成可溶性的硫酸锂在搅拌槽溶出，用石灰粉中和过量的硫酸，石灰乳碱化除钙、镁等杂质，固液分离后， Li_2SO_4 进入液相经净化、浓缩、沉锂、洗涤等，生产碳酸锂，而固相为锂辉石提锂的锂渣。

β型锂辉石酸化焙烧反应为^[12]：



浸出液除杂和沉锂的反应如下：



式中M为Mn、Mg、Fe等杂质。

由提锂工艺，锂云母矿采用食盐压煮法的锂渣中含有一定的钠盐；锂辉石采用酸法提锂的锂渣中含有一定的 $CaCO_3$ 和 $Ca(OH)_2$ ，两种锂渣的化学组成有一定差异。

2 锂渣的性质

目前，锂辉石和锂云母矿采用的酸法和食盐压煮提锂应用较为广泛，生产工艺和技术条件相对成熟稳定，因而锂渣的物理性质和化学性质相对均匀稳定。

2.1 锂渣的物理性质^[11,13]

锂云母和锂辉石锂渣为淡黄色多孔结构的粉末，对水有较强的吸附能力，其物理性质见表1、粒度分布见表2。

表1 锂渣的物理性质

Table 1 Particle size distribution of lepidolite lithium slag				
名称	74 μm筛	比表面积 /(m ² /kg)	密度 /(kg/m ³)	烧失量 /%
锂云母锂渣	8.6	510	2.3	7.65
锂辉石锂渣	4.0	447	2.48	5.35

由锂渣的物理性质，锂云母和锂辉石锂渣具有比表面积高、颗粒微细的特点，其颗粒比表面

积达 440~520 m²/kg, -10 μm 含量达 60% 以上。

表 2 锂渣粒度分布/%

Table 2 Particle size distribution of lepidolite lithium slag					
粒径/μm	+100	-100+74	-74+45	-45+10	-10
锂云母锂渣/%	1.35	7.66	13.85	13.62	63.52
锂辉石锂渣/%	0.84	3.82	15.36	11.78	68.20

2.2 锂渣的化学组成^[11,13]

锂渣的化学成分与粘土质相似, 其化学成分

见表 3。

由表 3 可知, 锂渣的化学成分主要是 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量在 70% 以上, 主要以无定性形式存在, 具有较好的火山灰活性; 锂云母锂渣残留的钠盐使得 Na₂O 和 K₂O 含量达 13.9%, Fe₂O₃ 含量为 0.68%; 因中和剩余的硫酸, 锂辉石锂渣中 CaO 和 SO₃ 含量达 14.5%, 而 Fe₂O₃ 的含量略低为 0.28%。

表 3 锂渣的化学成分/%

Table 3 Chemical analysis results of lepidolite lithium slag										
名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Loss
锂云母锂渣	57.73	21.6	0.68	2.03	0.12	0.03	10.68	3.25	3.46	0.42
锂辉石锂渣	54.86	20.83	0.28	5.98	0.25	8.56	4.58	1.24	2.65	0.77

2.3 锂渣的矿物组成

通过 XRD 物相分析, 锂云母锂渣的物相成分^[11]主要为方沸石 NaAlSi₂O₆·H₂O 和石英 SiO₂, 及少量 Li₂SiO₄; 锂辉石锂渣的物相成分^[14]主要是 KAlSi₃O₈ 和 CaAl₂Si₂O₈, 少量 NaAlSi₃O₈、石英、CaSO₄·2H₂O、CaCO₃ 和 Ca(OH)₂ 等。

3 锂渣利用研究现状

锂辉石和锂云母在提锂过程中采用高温焙烧、机械磨碎和化学浸出, 使得锂渣具较好的火山灰活性。为实现锂渣大宗量、低成本的利用, 目前对锂渣利用的研究是基于其火山灰活性、多孔粉末状和化学性质与粘土相似的特性, 主要集中在做混凝土和水泥砂浆掺料、生产水泥、制备陶瓷和建筑陶粒等建筑材料领域。

3.1 锂渣混凝土

研究表明, 锂渣具有较好的吸水性、较高的比表面积和较高的火山灰活性, 使得锂渣做混凝土掺料, 可提高混凝土的力学性能、抗碳化性能、耐磨性、抗氯离子渗透和抗裂性能等。混凝土中加入颗粒微细的锂渣起着微集料效应, 提高了砂浆的和易性, 同时锂渣填充于混凝土的孔隙, 改善了混凝土的微观结构^[15]。锂渣中较高活性的无定型 SiO₂ 和 Al₂O₃ 可与水泥水化产生的 Ca(OH)₂ 发生火山灰反应, 生成稳定的具有一定强度 C-S-H 凝胶及水化铝酸钙; 同时锂渣含有较多的 S²⁻ 离子, 易与水泥浆中 Ca(OH)₂ 生成结晶水化硫铝酸钙, 填充于水泥石的毛细孔或气孔中,

细化了混凝土的凝胶孔, 使混凝土内部结构更加密实, 在一定程度上提高水泥砂浆的峰值应力和外载做功, 进而提高了混凝土的强度^[16]。He^[17] 以锂云母锂渣部分替代水泥制备超高性能混凝土, 结果表明适量的锂渣改善了混凝土的微观结构和水合度, 并提高了混凝土的抗压强度和弹性模量。侯勇辉^[18] 等以质量分数为 20% 锂辉石锂渣做混凝土掺料, 混凝土试件的立方体抗压强度、轴心抗压强度、劈裂抗拉强度、抗折强度较基准混凝土分别提高 39.90%、48.22%、38.21%、12.19%。

锂渣作混凝土的细骨料, 提高了砂浆的流动性, 降低混凝土的碳化深度, 提高了混凝土的耐磨性、抗氯离子渗透性。刘登贤^[19] 等发现锂辉石锂渣的火山灰效应, 减少了水泥水化产物 Ca(OH)₂ 的含量, 改善了其在水泥石-集料界面过渡区上的富集与定向排列, C-S-H 凝胶使水泥石结构更致密, 降低了混凝土的孔隙率, 阻断了可能形成的渗透通路, 有助于提高混凝土的长期抗氯离子渗透性能。马丽莎^[20] 等研究了锂渣对混凝土气体渗透能力的影响, 结果表明掺入 10% 锂渣, 混凝土的密实度增大, 随着龄期的增长, 混凝土的透气性指数降低, 有效改善了混凝土的渗透性。李保亮^[7] 研究发现蒸养促进了锂渣和水泥水化产物氢氧化钙的反应, 锂渣复合水泥中 C-S-H 凝胶主要为网状, 明显提高了水泥胶砂的抗折强度、抗压强度。

利用粉煤灰、矿渣等以铝硅酸盐类矿物为主的工业废渣制备新型胶凝材料时, 常采用机械活化和化学激发使矿渣潜在的化学活性能够较快的

发挥出来^[21]。机械活化是通过机械外力的作用破坏矿渣表层的玻璃体结构,改变粒度分布,增加比表面积,使其内部结构产生物理化学变化,晶体产生缺陷和晶体畸变,加速其参与反应的能力。化学激发是通过添加激发剂,使得矿渣部分硅氧四面体和铝氧八面体结构发生破坏,矿渣中晶相物质与玻璃体发生反应生成新的物质,使矿渣颗粒表面发生改性作用。祝战奎^[22]对锂渣进行超细磨活化,与矿渣、硅灰、石粉复合做混凝土掺料,锂渣掺入量低于30%可制备出性能优良的自密实高强混凝土,其抗碳化性能达到超高耐久性混凝土标准,有效阻止了钢筋锈蚀。

陈鹏^[23]对锂渣进行化学改性,发现粉体颗粒主要为分散状态非晶质玻璃体,整体呈蜂窝状结构,化学改性明显改善锂渣砂浆的和易性,增强砂浆的强度,延长凝结时间,能抵制碱矿渣胶凝材料因干燥引起的收缩,使矿渣颗粒水化更加彻底,更利于胶凝材料形成一个整体。Ali^[5]以无水硅酸钠作为锂渣和高炉渣的碱性激发剂,将高炉矿渣添加到锂渣地质聚合物中可提高其反应性,通过微观结构测试发现碱激发增强了地聚反应、改进了凝胶结构,并能提高锂渣地质聚合物的抗压强度和挠曲强度。姚泽群^[24]采用三乙醇胺(TEA)对锂渣进行活性激发,TEA加入锂渣复合水泥,使得早期发挥着微集料填充效应的锂渣的火山灰活性得以激发,显著降低了锂渣复合水泥流动度,并随着TEA掺量增加,浆体絮凝结构数量与强度增加,黏度提高剪切应力相应增加。

因锂云母采用的食盐压煮法,锂渣中残留一定的钠盐,利用锂云母锂渣做建筑材料时,残留的钠盐在孔溶液随水分迁移到制品表面,当水分蒸发后,在制品表面产生盐结晶形成泛霜。泛霜不仅影响材料外观,而且会在材料的近表面区域形成膨胀,导致表面破坏,持续泛霜会通过薄弱区域由表及里,对材料形成结构破坏^[25]。徐瑞锋^[26]等以锂云母锂渣为活性掺料,在彩色水泥装饰砂浆中锂渣质量分数低于20%,能够改善水泥基彩色装饰砂浆的抗泛碱能力;当锂渣质量分数大于30%时,砂浆的泛碱增多、强度下降、吸水量和收缩值增大。石齐^[27]等指出锂辉石锂渣残留的硫酸钙石膏相矿物,锂渣量过多会缩短水泥凝结时间,降低混凝土耐久性;锂云母锂渣残留的

钠盐对钢筋混凝土结构中的钢筋有腐蚀,严重影响混凝土耐久性和使用寿命。

3.2 锂渣用于生产水泥

锂渣的化学成份主要是 SiO_2 和 Al_2O_3 含量在70%以上,与烧制硅酸盐水泥熟料所需的粘土质原料相似,因此利用锂渣代替粘土烧制水泥熟料在技术上可行。李春红^[28]采用锂辉石锂渣代替黏土,以锂渣、石灰石、铁矿粉为原料在锻烧温度为1400~1450℃,烧成的硅酸盐水泥熟料凝结时间正常、安定性合格,龄期抗折和抗压强度满足国家标准425[#]和525[#]熟料的规定。Li^[6]以锂云母锂渣代替黏土生产白水泥,研究表明锂渣提高了 C_3S 的晶体稳定性和 C_3A 的结晶度,降低了AC的含量;当锂渣质量分数为5%,将 CaCO_3 的分解温度降低约10℃,但会增加熟料的低共晶温度;适量的锂渣降低了水泥熟料中f-CEO的含量,提高了熟料的早期抗压强度。黄少文^[29]开发了一种利用锂云母锂渣制备少熟料白色硅酸盐水泥的方法,具体为将质量分数分别为30%~55%锂云母锂渣、20%~40%白色硅酸盐水泥熟料、3%~6%的石膏、5%~10%的石灰、5%~10%的白石子等组分按一定比例配合,采用球磨机粉磨至细度0.08 mm筛余小于10%,制备的白色硅酸盐水泥的强度大于22.5 NPa,凝结时间符合GB/T 2015-2005的规定要求,技术性能满足白色饰面水泥的要求。

3.3 锂渣制备建筑陶粒

建筑陶粒是一种质量轻、筒压强度高、孔隙率高、耐火性好的陶质颗粒,具有良好的保温隔热隔水隔音性能、抗冻性良好和抗碱集料反应性优异等,作为轻骨料被广泛应用于建筑材料。锂渣中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量超过70%,是一种制备建筑陶粒的优质原料,其中锂云母锂渣中CaO、Ago、 Na_2O 和 K_2O 的含量达15%,在烧结过程中做熔剂氧化物,不仅降低陶粒的烧结温度,还可降低高温液相的粘度。

3.4 锂渣作陶瓷生产的原料

锂渣的化学成分与釉面砖坯料接近,其矿物组成是适合陶瓷生产的铝硅酸盐矿物。刘晓莉^[10]以锂渣代替部分陶瓷原料进行了釉面内墙砖的研究,因锂渣含铁量较高,釉的烧成温度要低、遮盖力要强,当锂渣质量分数为40%时,产品技术指标达到GB/T 4100-92标准要求。钟路生^[30]利用

锂云母锂渣发明了一种轻质陶瓷板材的制作方法, 具体为将质量分数分别为 30%~65% 的锂渣、10%~30% 的长石、10%~30% 的石英粉、1%~10% 的氧化铝粉和 0.2%~3% 的发泡剂混合干法制粉, 将混合料加水后进行搅拌、造粒、干燥、过筛后得到颗粒料, 将颗粒料装入匣钵中铺平烧制, 冷却后得到轻质陶瓷板材, 该发明通过在锂尾渣中添加一定比例的氧化铝粉、石英粉和长石, 从而克服了锂尾渣制备轻质陶瓷板材的技术难题。

由于锂云母锂渣中 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量过高, 分别为 0.48% 和 3.46%, 做陶瓷原料会影响陶瓷制品的白度。郁兴国^[31]采用锂云母锂渣做陶瓷原料, 发现陶瓷在烧结过程中发生颜色变化, 影响陶瓷制品的白度; 对锂云母锂渣采用酸洗, 杂质含量无明显变化, 但 Al_2O_3 损失较大, 对陶瓷烧结性能和外观影响较大。

4 结语与展望

(1) 两种锂渣的化学组成主要为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 含量达 70%; 锂云母锂渣 Na_2O 和 K_2O 的含量为 13.9%, Fe_2O_3 为 0.68%; 锂辉石锂渣 CaO 和 SO_3 的含量为 14.5%, Fe_2O_3 为 0.28%。

(2) 锂渣做混凝土掺料提高了制品的工作性能、力学性能、抗碳化性能、耐磨性和抗氯离子渗透。机械活化和化学激发进一步提高了活性, 强化了制品的力学性能和工作性能。但锂云母锂渣残留的钠盐, 因表面泛霜和 Cl^- 对混凝土钢筋的腐蚀, 限制在混凝土中的用量。

(3) 锂渣代替粘土烧制水泥熟料的凝结时间正常、安定性合格、龄期抗折和抗压强度满足国家标准 425[#]和 525[#]熟料的规定。

(4) 锂渣 Fe_2O_3 含量不同, 导致锂辉石锂渣可代替部分陶瓷原料制备釉面内墙砖; 而锂云母锂渣做陶瓷原料会影响陶瓷制品的白度。

同时对锂渣的利用研究还存在以下问题, 笔者针对其提出进一步的思路和建议:

(1) 锂辉石酸法提锂工艺开发较早, 锂渣利用研究较为全面。因锂云母提锂工艺开发较晚, 其锂渣利用研究多为借鉴锂辉石锂渣的研究成果, 而残留的钠盐引起制品泛霜和钢筋腐蚀的不利影响重视不够。

(2) 近年来我国高梯度强磁选和低温超导技术已成功用于 Fe_2O_3 和 TiO_2 含量过高的非金属矿的提质除杂, 因此可借鉴该技术锂渣开展除杂研究, 得到合格的陶瓷原料, 以提高锂渣利用的附加值。

(3) 可借鉴粉煤灰等大宗工业固废的利用研究成果, 拓宽锂渣的应用范围, 尤其在需求量大、成本低的建筑材料领域中的应用, 从而解决锂渣带来的系列问题。

参考文献:

- [1] 张苏江, 张彦文, 张立伟, 等. 中国锂矿资源现状及其可持续发展策略[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(7):1-7.
- [2] ZHANG S J, ZHANG Y W, ZHANG L W, et al. Current situation and sustainable development strategy of lithium resources in China[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2020, 52(7):1-7.
- [3] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含锂资源中锂的提取研究现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):32-37.
- [4] XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research status and prospect of lithium extraction from lithium containing resources[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):32-37.
- [5] 田键, 李涛, 王明焱. 典型锂矿石提锂技术研究进展[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*. 2020, 42(1): 56-60
- [6] TIAN J, LI T, WANG M Y. Research progress of lithium extraction technology from typical lithium ore [J]. *Journal of Hubei University (Natural Science Edition)* 2020, 42(1): 56-60.
- [7] 冀成庆, 沈明伟, 朱昌洛, 等. 微波场中锂辉石晶型转化试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):79-82.
- [8] JI C Q, SHEN M W, ZHU C L, et al. Experimental study on crystal transformation of spodumene in microwave field[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):79-82.
- [9] Ali S S, Chen B, Ahmad M R, et al. Development of Cleaner One-part geopolymer from lithium slag[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020: 125-241.
- [10] Li J Z, Lian P H, Huang S W, et al. Recycling of lithium slag extracted from lithium mica by preparing white Portland cement[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 265:110551.
- [11] 李保亮, 尤南乔, 朱国瑞, 等. 蒸养条件下锂渣复合水泥的水化产物与力学性能[J]. *材料导报*, 2019, 33(24):4072-4077.
- [12] LI B L, YOU N Q, ZHU G R, et al. Hydration products and mechanical properties of lithium slag composite cement under steam curing[J]. *Material Guide*, 2019, 33(24):4072-4077.
- [13] 刘晓莉, 肖永贞, 谢幸福, 等. 锂渣在陶瓷釉面砖中的应用研究[J]. *陶瓷*, 1998(2): 37-38+42.
- [14] LIU X L, XIAO Y Z, XIE X F, et al. Application of lithium slag in ceramic glazed tiles [J]. *Ceramics*, 1998 (2): 37-38 + 42.
- [15] Tan H B, Zhang X, He X Y, et al. Utilization of lithium slag by wet-grinding process to improve the early strength of sulphoaluminate cement paste[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 205:536-551.
- [16] 吴福飞, 宫经纬, 董双快. 锂渣复合水泥基材料抗硫酸盐

- 侵蚀的性能[J]. [水力发电](#), 2017, 43(7):112-117.
- WU F F, GONG J W, DONG S K. Sulfate resistance of lithium slag composite cement-based materials[J]. [Hydropower](#), 2017, 43(7):112-117.
- [11] 曾庆玲. 氯盐法锂云母提锂渣复合白色硅酸盐水泥的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2014.
- ZENG Q L. Study on white portland cement from lithium mica slag extracted by chloride salt method [D]. Nanchang: Nanchang University, 2014.
- [12] 胡赞. 典型矿石提锂工艺介绍及经济效益分析[J]. [盐科学与化工](#), 2019, 48(3):5-8.
- HU Z. Introduction of lithium extraction process from typical ore and economic benefit analysis[J]. [Salt Science and Chemical Industry](#), 2019, 48(3):5-8.
- [13] 王晨. 锂渣对混凝土中氯离子吸附性作用的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2018.
- WANG C. Study on the adsorption of lithium slag on chloride ion in concrete [D]. Urumqi: Xinjiang University, 2018.
- [14] Wang Y R, Wang D M, Cui Y, et al. Micro-morphology and phase composition of lithium slag from lithium carbonate production by sulphuric acid process[J]. 2019, 203: 304-313.
- [15] 巫昊峰. 锂渣-石灰石粉-水泥复合胶凝材料的性能[J]. [硅酸盐通报](#), 2018, 37(9):2899-2903.
- WU H F. Properties of lithium slag limestone powder cement composite cementitious material[J]. [Silicate Bulletin](#), 2018, 37(9):2899-2903.
- [16] 董双快, 吴福飞, 王红. 工业废渣替代水泥砂浆细集料的可行性研究[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2020, 38(2):101-107.
- DONG S K, WU F F, WANG H. Feasibility study on industrial waste residue replacing fine aggregate of cement mortar[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Science Edition), 2020, 38(2):101-107.
- [17] HE Z H, DU S G, CHEN D. Microstructure of ultra high performance concrete containing lithium slag[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2018, 353:35-43.
- [18] 侯勇辉, 秦拥军, 李振兴. 掺锂渣再生粗骨料混凝土力学性能试验研究[J]. 新型建筑材料, 2016, 43(11): 17-19+42.
- HOU Y H, QIN Y J, LI Z X. Experimental study on mechanical properties of recycled coarse aggregate concrete mixed with lithium slag [J]. New Building Materials, 2016, 43(11): 17-19 + 42.
- [19] 刘登贤, 麻鹏飞, 吴鑫, 等. 高性能锂渣混凝土的研究及应用[J]. 混凝土与水泥制品, 2018(1): 96-100.
- LIU D X, MA P F, WU X, et al. Research and application of high performance lithium slag concrete [J]. Concrete and Cement Products, 2018 (1): 96-100.
- [20] 马丽莎, 温勇, 马蕾. 持续压荷载作用对锂渣混凝土气体渗透性的影响[J]. [混凝土](#), 2020(1):45-49.
- MA L S, WEN Y, MA L. Effect of continuous compressive load on gas permeability of lithium slag concrete[J]. [Concrete](#), 2020(1):45-49.
- [21] 何奥希, 陈晋, 李毅恒, 等. 机械活化在矿物浸出过程中的应用研究[J]. [矿产综合利用](#), 2018(4):1-6.
- HE A X, CHEN J, LI Y H, et al. Application of mechanical activation in mineral leaching process[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2018(4):1-6.
- [22] 祝战奎, 陈剑雄. 超磨细锂渣复合掺和料自密实高强混凝土抗碳化性能研究[J]. 施工技术, 2012, 41(22):40-42.
- ZHU Z K, CHEN J X. Study on carbonation resistance of self compacting high strength concrete with super ground lithium slag composite admixture[J]. Construction Technology, 2012, 41(22):40-42.
- [23] 陈鹏. 改性锂渣硅铝酸盐混凝土研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- CHEN P. Study on modified lithium slag aluminosilicate concrete [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [24] 姚泽群, 武阳, 储宇吉. TEA 对锂渣水泥浆体流变性 & 水化性能的影响[J]. [江西建材](#), 2020(10):33-34.
- YAO Z Q, WU Y, CHU Y J. Effect of tea on rheological and hydration properties of lithium slag cement paste[J]. [Jiangxi Building Materials](#), 2020(10):33-34.
- [25] 吕常胜, 王家伟, 贾永真, 等. 页岩掺入量对赤泥烧结砖的影响[J]. [矿产综合利用](#), 2013(5):39-42.
- LV C S, WANG J W, JIA Y Z, et al. Effect of shale content on red mud sintered brick[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2013(5):39-42.
- [26] 徐瑞峰, 黄少文, 罗琦. 锂云母提锂渣对水泥基装饰水泥砂浆性能的影响[J]. [非金属矿](#), 2018, 41(1):27-29.
- XU R F, HUANG S W, LUO Q. Effect of lithium extraction slag from lepidolite on the properties of cement-based decorative cement mortar[J]. [Nonmetallic Ore](#), 2018, 41(1):27-29.
- [27] 石齐, 黄沙, 梁建军. 不同种类锂渣粉对混凝土性能的影响研究[J]. [江西建材](#), 2020(S1):31-33.
- SHI Q, HUANG S, LIANG J J. Study on the influence of different kinds of lithium slag powder on the performance of concrete[J]. [Jiangxi Building Materials](#), 2020(S1):31-33.
- [28] 李春红, 费文斌. 锂渣在水泥工业中的应用研究[J]. [水泥技术](#), 2001(5):57-58.
- LI C H, FEI W B. Application of lithium slag in cement industry[J]. [Cement Technology](#), 2001(5):57-58.
- [29] 黄少文, 曾庆玲. 利用锂云母提锂渣制备复合白色硅酸盐水泥:201410151900.6[P].
- HUANG S W, ZENG Q L. Preparation of composite white portland cement from lithium mica slag: Chinese national patent Application No. : 201410151900.6[P].
- [30] 钟路生, 聂复南. 一种锂渣轻质陶瓷板材的制作方法: CN109053150A[P]. 2018-12-21.
- ZHONG L S, NIE F N. A manufacturing method of lithium slag light ceramic plate: cn109053150a[P], December 21, 2018.
- [31] 郁兴国, 胡玉, 符龙, 等. 云母浸出渣对陶瓷体白度的影响探究[J]. [江西化工](#), 2018(5):67-69.
- YU X G, HU Y, FU L, et al. Influence of mica leaching residue on whiteness of ceramics[J]. [Jiangxi Chemical Industry](#), 2018(5):67-69.

Research Status of the Properties and Application in Building Materials of Typical Lithium Slag

Chen Fang, Chen Zhiyou, Su Xiaoqiong, Zhang Haiping

(School of Physical Science and Engineering Technology, Yichun University, Yichun, Jiangxi, China)

Abstract: This is an essay in the field of ceramics and composites. Lithium slag is the solid waste produced in the process of extracting lithium and its compounds from spodumene and lepidolite, in which the content of SiO_2 and Al_2O_3 is as high as 70%. The stacking and landfilling of lithium slag threaten the surrounding environment due to the residual chemicals, and result in the waste of aluminosilicate mineral resources as well. Lithium slag has high specific surface energy and some pozzolanic activity, as enduring high temperature roasting, mechanical grinding and chemical leaching, which make it possible to be used as construction materials. This paper summarizes the latest research results on the application of lithium slag as building materials at home and abroad, focuses on the following aspects: (1) Substituting part of cement as concrete admixture, and the affects on the mechanical properties, carbonization resistance, abrasion resistance, chloride ion penetration and crack resistance of concrete; (2) Substituting clay to produce cement, and its influence on the flexural and compressive strength of cement clinker age; (3) Preparation of architectural ceramics and its impact on mechanical properties and structure; (4) The influence of lithium slag formula on ceramic quality and process performance. Finally, the application research of lithium slag in building materials is summarized and prospected, for the purpose of providing references for the development of lithium slag in building materials with high dosage and good economic benefits.

Keywords: Ceramics and composites; Spodumene lithium slag; Lepidolite lithium slag; Concrete admixtures; Ceramic raw materials; Architectural ceramics

(上接第 6 页)

[49] Wang Y, Zhu G, Zhang L, et al. Surface dissolution of spodumene and its role in the flotation concentration of a spodumene ore[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 125:120-125.

[50] WANG Y H, YU F S. Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2007, 17(1):35-39.

Review on the Influence of Common External Ions on the Properties of Spodumene Collectors

Ma Yanhong, Sun Zhijian, Wan Li, Wu Guiye, Liu Chongjun

(BGRIMM Technology Group Ltd., Beijing, China)

Abstract: This is an essay in the field of mining engineering. The crystal characteristics of spodumene are the endogenous factors that determine the floatability. The collector is an exogenous factor that determines floatability of spodumene. In the flotation process, the common metal ions have an important influence on the performance of spodumene collector. In this essay, the factors affecting the flotation behavior of spodumene are introduced and summarized from the crystal characteristics of spodumene and the effect of external metal ions on the common spodumene collector in industrial production. Firstly, the surface crystal characteristics of spodumene are summarized, and the effect of the active site of spodumene surface crystal on flotation behavior is summarized. Secondly, the effects of common metal ions on the properties of oleic acid, hydroxamic acid, amine and anion-cation complex collectors commonly used in industrial production are summarized. Studies have shown that Ca^{2+} , Fe^{3+} and Mg^{2+} can improve the performance of oleic acid collectors. Pb^{2+} can improve the performance of hydroxamic acid collectors. Ca^{2+} can improve the performance of amine collectors. The effect of amine collector and spodumene can be inhibited by an iron ball milling medium. This study has theoretical and practical significance for improving the separation efficiency of spodumene and using spodumene collector efficiently.

Keywords: Mining engineering; Spodumene; Crystal structure; Common metal ions; Collectors; Flotation behavior