

锂云母矿废渣资源化技术研究进展

彭川, 胡学军, 赵晶, 余晓龙, 张俊丰*

(湘潭大学环境与资源学院, 湖南湘潭 411105)

摘要: 锂云母是一种重要的含锂矿物资源,在其开采利用过程中会产生大量的废石和尾矿,达到150~200 t/t 碳酸锂,其中的金属元素在废渣堆放、浸出和渗滤过程中,可能会进入地下水、土壤和大气环境,对生态系统和人居环境健康造成危害。因此,对这些固体废物进行安全处置与资源化利用是云母锂开发利用所必要的保障。然而,当前对锂云母废渣的处理主要存在一些问题,包括低效率、低价值和分散利用。此外,不同地区的锂云母废渣性质存在较大差异,综合利用率较低,无法达到减污降碳和保障生态环境的现实要求。基于此,介绍了当前锂云母矿废渣资源化主要技术,梳理了高值元素提取、建材化利用和绿色回填等三大处理途径,主要通过酸法、焙烧法、压煮法等破坏锂云母的稳定结构,将其中的活性金属暴露出来,以达到提取高值元素的效果。废渣中的石英和长石组分具备建筑材料原料或掺和配料的特性,可用于制备水泥、混凝土、陶瓷和地聚合物等建筑材料。结合锂矿废渣与胶凝材料制备绿色填充材料的作用机制,提高其力学性能以及流动性。并对锂云母矿渣实现高值化应用进行了展望,以期推动锂云母矿废渣资源化技术的广泛应用和产业化发展。

关键词: 锂云母矿废渣; 高值化; 建材; 绿色回填; 综合利用

中图分类号: X703

文献标识码: A

Advances in resourceful recycling technology of lepidolite tailings

PENG Chuan, HU Xuejun, ZHAO Jing, YU Xiaolong, ZHANG Junfeng*

(College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Lepidolite is a significant lithium-rich mineral deposit. During the extraction process of lithium carbonate, substantial quantities of lepidolite tailings are generated as a byproduct. The extraction of a ton of lithium carbonate generates approximately 150–200 tons of lepidolite tailings. The accumulation, leaching, and seepage of this lepidolite tailings may result in the migration of metal elements into groundwater, soil, and the atmosphere, posing potential risks to the ecological system and human habitation. The proper management and efficient utilization of lepidolite tailings are essential prerequisites for the development and utilization of lithium mica resources. Currently, the management of lepidolite tailings faces challenges related to inefficiency, low economic value, and fragmented utilization practices. The characteristics of lepidolite tailings vary significantly across different regions, resulting in a low overall utilization rate that fails to meet the practical needs of pollution reduction, carbon mitigation, and ecological preservation. Therefore, this study outlines the primary technologies employed for repurposing lepidolite tailings, categorizing three treatment strategies: extraction of valuable elements, utilization in construction materials, and environmentally-friendly backfilling. The stable molecular structure of lepidolite can be destroyed by acid method, roasting method and autoclave method, leading to the exposure of active metals within the mineral for the extraction of valuable elements. The lepidolite tailings containing quartz and feldspar can serve as viable raw materials or additives in the production of

收稿日期: 2024-05-13

修回日期: 2024-06-19

DOI: 10.20078/j.eep.20240614

基金项目: 郴州国家可持续发展议程创新示范区建设专项(2022sfq58); 国家自然科学基金资助项目(52070159)

作者简介: 彭川(1988—),男,湖南怀化人,副教授,主要研究方向为矿山废物综合利用。E-mail: chuanpeng@xtu.edu.cn

通讯作者: 张俊丰(1976—),男,吉林永吉人,教授,主要研究方向为城市矿产回收。E-mail: xtuzhjf@163.com

various construction materials, including but not limited to cement, concrete, ceramics, and geopolymers. By utilizing a combination of lepidolite tailings and cementing material in the production of environmentally filling material, enhancements are observed in both its mechanical characteristics and flow properties. The paper synthesizes the advancement of high-value applications for lepidolite tailings, aiming to enhance the widespread adoption and industrial progress of lepidolite tailings recycling technology.

Keywords: Lepidolite tailings; High-value utilization; Building material; Clean backfill technology; Comprehensive utilization

0 引言

随着新能源汽车和储能市场的持续扩大,锂电池行业将继续保持增长势头,其中最为关键的元素锂可从原生料和再生料中获取,再生料主要通过退役锂电及循环再生的方式获取。原生料则主要来源于盐湖卤水、锂辉石和锂云母。锂云母作为提取锂的重要矿物原料,主要成分为 $\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$,属于钾和锂的基性铝硅酸盐。锂云母不仅可以用于提取锂,还可以作为生产玻璃的主要原料,以及用于制造高性能陶瓷纤维布。在电池制造领域,锂云母中提取的碳酸锂可以用作锂离子电池正极材料,能有效提升电池性能。然而从锂原矿到云母锂精矿再到碳酸锂的分选及生产过程中会产生大量的云母锂矿废渣,如何解决大宗废渣处理问题是锂电产业可持续发展的关键^[1]。

从锂云母原矿到锂云母精矿通常要经过“浮-重-磁”联合工艺,氧化锂品位可从 0.2% 提升至 3.0%。在该过程中,一般原矿与精矿的产出比为 10/1,生产 1 t 锂云母精矿会产生 9~10 t 锂云母矿废渣。此外,150~200 t 原矿才能产出 1 t 碳酸锂,以宜春为例,到 2025 年碳酸锂计划产量为 50 万 t,届时将产生约 7 500 万~10 000 万 t 锂矿废渣。其中所含钾、锂、铷、铯、铍等有价元素主要伴生在矿物当中^[2-3],这些元素在废渣堆放、浸出和渗滤过程中,有可能进入地下水、土壤和大气环境,对生态系统和人居环境健康造成潜在风险^[4]。以往对于锂矿废渣主要以尾矿的形式进行堆存处理,不仅对周边环境带来潜在安全风险,还造成了锂矿废渣中有价资源的浪费。

在当前“双碳”目标下,对于锂云母废渣的处理需要从低效、低值、分散利用向高效、高值、规模利用转变,如图 1 所示,锂云母矿废渣综合利用主要可以通过高值元素提取、建材化利用和绿色回填的方式进行^[5-6]。通过合理构建绿色化学工艺

提取锂云母矿废渣中的高值元素可避免矿产资源的浪费,提高锂矿资源的利用率。由于锂云母废渣含有丰富的活性 SiO_2 ,在高值元素提取完成后可进行建材化应用,如制备特种水泥、陶粒、发泡陶瓷、微晶玻璃等。此外,对于锂矿资源开采带来的采空区围岩变形破坏问题,可直接利用云母锂矿废渣制备胶结材料对采空区进行绿色回填,既能防止地表地质灾害的发生,又对云母锂矿废渣进行了大宗消纳。本文从云母锂矿废渣高消纳绿色循环利用这一迫切需求出发,针对云母锂的资源化技术研究现状进行探讨,对未来云母锂矿废渣的高值化利用提出了展望,可有效推动云母锂矿废渣的进一步综合利用。

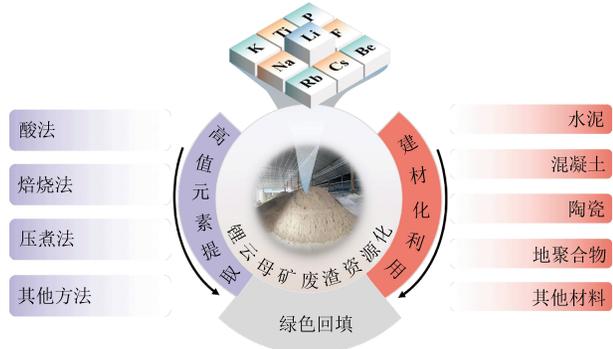


图 1 锂云母矿废渣资源化途径

Fig. 1 Resource utilization of lepidolite tailings

1 锂云母矿废渣基本物化性质

锂云母废渣是锂资源加工生产过程中产生的固体废弃物,主要产生于选矿、冶炼和矿渣处理等环节。由于锂云母矿中含有多种矿物,如图 2(a)所示,江西宜春锂云母矿废渣的主要矿物组分为石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、石英、方沸石、白云母、高岭石等,成分复杂。不同区域组分差异较大,图 2(b)为湖南临武的锂云母矿废渣,其中 K(块状)、S(砂状)、WD(高含水)三类废渣主要含有石英和硅酸盐类混合物。这些矿物组分均为水泥、陶瓷、陶粒、玻璃等建筑材料原料所需组分。

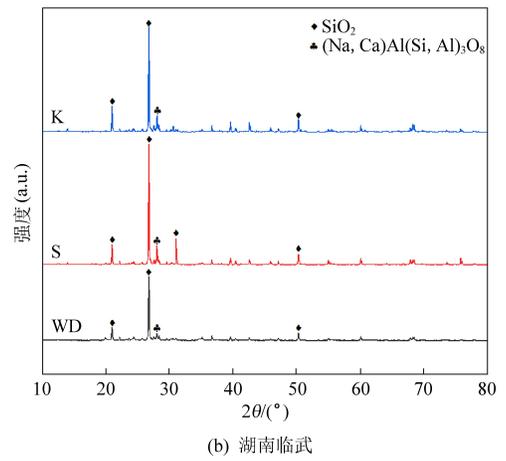
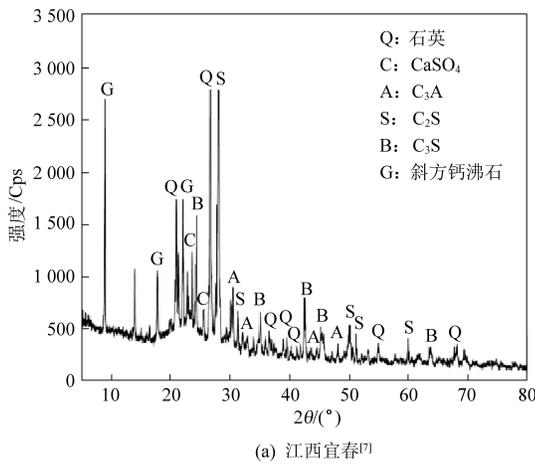


图2 锂矿废渣矿物组分

Fig. 2 Mineral compositions of lithium slag

表1对比了国内外不同地区锂云母矿废渣的化学组分,主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,大部分地区的 SiO_2 质量分数在35.06%~62.40%之间,只有合肥地区超过了80%。所涵盖地区中 Al_2O_3 的质量分数在11.58%~34.51%,值得注意的是,部分地区如新余、浦江的锂云母废渣 CaO 质量分数均超过8%,宜春部分锂云母废渣 Fe_2O_3 质量分数超过

9%。宜春部分锂云母矿废渣的 Na_2O 质量分数超过10%,新余部分废渣 K_2O 质量分数超过8%,钠钾含量是影响陶瓷原料品质的重要因素之一。此外,活性 SiO_2 与活性 Al_2O_3 占重要组分说明锂云母矿废渣具有良好的火山灰活性,在建筑等领域具有应用价值。

表1 锂云母矿废渣化学成分

Table 1 Chemical compositions of lepidolite tailings

地区	化学成分									
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	TiO	Na_2O	K_2O	SO_3	烧失量(LOI)
宜春1 ^[8]	47.62	21.56	2.02	0.48	0.12	3.46	10.68	3.05	0.03	0.14
宜春2 ^[9]	54.21	26.71	1.30	9.26	3.37	—	0.93	2.93	—	17.93
合肥 ^[6]	80.17	11.58	0.43	0.06	0.04	0.01	3.92	2.63	—	0.75
武汉 ^[10]	52.21	20.60	4.63	0.84	0.16	—	0.33	0.26	9.18	11.39
新余1 ^[11]	40.33	34.51	18.47	2.25	0.05	—	—	—	—	—
新余2 ^[12]	35.06	21.99	8.31	2.16	0.35	—	7.99	8.16	8.36	1.85
浦江 ^[13]	48.97	21.32	8.26	1.07	0.19	—	—	—	16.20	3.37
防城港 ^[14]	54.55	25.38	6.44	1.41	0.60	—	0.10	0.70	10.14	—
临武	62.40	20.70	4.25	3.61	1.59	—	1.26	5.06	0.32	—
澳大利亚 ^[15]	54.53	21.08	7.54	1.45	0.58	—	0.72	0.89	5.62	6.76

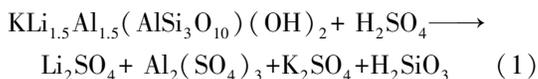
2 高值元素提取

锂云母矿废渣中含有的钾、锂、铷、铯、铍等高值元素通常以矿物伴生的形式存在。利用各元素的不同形态与性质,选择合适的工艺将目标元素进行分离提纯是提升废渣资源化价值的有效途径。由于锂云母矿废渣中组分复杂,部分金属元素性质相似,需要经过多个步骤和技术的组合以实现最佳的提取效果。因此,锂云母矿废渣中的高值元素提取具有选择性高、多步骤和技术组合、

环保性和经济性等技术要求。锂云母矿中提取金属元素的工艺主要包括酸法、焙烧法、压煮法等,其基本原理为通过破坏锂云母的稳定结构,将其中的活性金属暴露出来从而达到提取的目的。传统的硫酸法存在污染环境、耗能高等问题。新的提取工艺如纯碱压煮法因其能耗低、无腐蚀、成品纯度高优势,正逐渐受到市场的青睐。对于锂云母矿废渣而言,再次回收其中高值元素与直接提取方法类似,但需要更加考虑绿色低碳提取。

2.1 酸 法

硫酸法作为酸法中的典型代表,技术成熟,其化学过程涉及多个步骤。首先,锂云母矿石经过破碎和磨矿处理,将其粉碎成较小的颗粒。其次,将粉碎后的锂云母矿石与浓硫酸在特定的反应设备中混合,期间控制反应温度和时间,以确保锂云母与硫酸能够充分反应生成硫酸锂。同时,其他杂质元素也可能与硫酸反应,生成相应的硫酸盐,反应机理如式(1)所示。



完成反应后,通过水或其他溶剂将生成的硫酸锂溶解,形成含锂浸出液。浸出过程中,需要控制浸出条件,如浸出温度、浸出时间和浸出液的浓度,以提高锂的浸出率。随后,对浸出液进行净化处理。通过过滤、沉淀、离子交换等方法,去除浸出液中的杂质离子,如铁、铝、镁等,以提高硫酸锂的纯度。净化后的硫酸锂溶液需要进一步处理如蒸发浓缩和结晶技术,将硫酸锂溶液中的水分蒸发,使硫酸锂浓度逐渐升高,最终结晶析出硫酸锂晶体。采用硫酸法浸出提取锂元素主要存在能耗高、浸出时间长、杂质溶出、酸消耗和中和等问题。此外,即使通过机械和强酸等活化方法,对锂云母中锂的提取率为90%左右^[16-17]。

LIU等^[18]在研究中采用热活化和硫酸浸出相结合的方法对锂云母进行处理。如图3所示,在热活化过程中,锂云母的晶格结构被破坏并转化为活化态。之后,水淬迫使活化渣保持该状态,有利于后续的酸浸。在最佳工艺条件下,锂的提取率达到99.79%,远高于目前普遍报道的90%,铷的提取率也达到99.55%。GUO等^[19]采用硫酸和氟硅酸的酸性混合物($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$)作为浸提剂以提高锂云母中锂的浸出效率,发现在反应过程中HF是主要的反应组分,强化了锂云母溶解过程。矿石/ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SiF}_6$ 的质量比、 H_2SO_4 和 H_2SiF_6 的浓度、浸出温度和反应时间都显著影响锂的浸出效率。此外,采用高效管式反应器改进该酸浸系统后,在最佳条件下锂的浸出率可达97.9%。在实际运用中酸法提取矿物中元素具有浸出效率高、浸取剂价格便宜、工艺及操作简单等优点,但也存在酸耗高、浸出选择性差、产生大量酸性废液等缺点。

2.2 焙烧法

焙烧法主要包括氯化焙烧法、石灰石焙烧法、硫酸盐焙烧法等。锂云母与硫酸盐或其他化合物

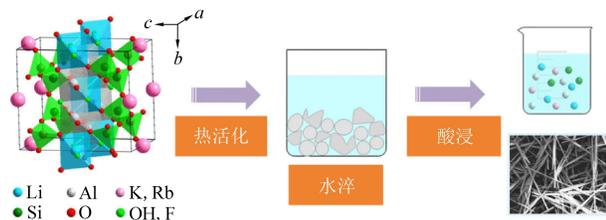
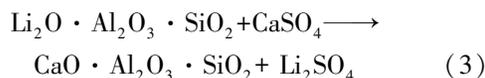
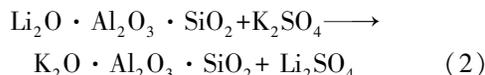


图3 热活化-酸浸提锂过程^[18]

Fig. 3 Thermal activation-acid leaching process for lithium extraction^[18]

混合,在高温下发生反应,有利于释放锂元素。通常,焙烧反应温度通常控制在800~1000℃。在高温环境下锂云母中的矿相结构被破坏,从而使锂元素更易于释放。同时,添加剂与锂云母中的成分发生化学反应,将锂置换转变成可溶性的形态,如硫酸锂,反应机理如式(2)(3)所示。焙烧完成后,得到的产物经过冷却和破碎,再通过浸出过程,利用水或稀酸将可溶性的锂化合物溶解出来。最后,通过化学试剂去除杂质、调整溶液的pH以及通过蒸发或结晶等方法浓缩锂化合物。



鉴于锂云母具有非常稳定的铝硅酸盐结构,在大多数提取方法中通常不需要对锂云母进行破碎预处理,通过一步法高温焙烧+添加剂的方式通常更受青睐。LUONG等^[20]采用 Na_2SO_4 焙烧和水浸两步法从锂云母精矿中提取锂,在850~1000℃温度下进行焙烧0.5~2h,得到用于浸出的煅烧产物。在最优物料配比下通过1000℃焙烧0.5h的煅烧产物,最多可提取90.4%的锂。在提取铷和铯的研究中,通常采用焙烧+浸出+分离的方式进行回收金属离子。焙烧前可对原料进行机械活化以达到目标金属离子的无定形态和化学反应性增加^[21]。原料中的铷和其他元素被消化生成可溶性硫酸盐,铷在焙烧浸出后可以通过结晶回收,有研究表明,基于高压灭菌的碱性浸出可以有效地用于分解含铷矿物^[22]。然而此过程依然能耗较高,为此有学者采用低温硫酸焙烧和水浸法从锂云母精矿中同时提取锂、铷和铯,并系统考察了提取工艺参数的影响,获得了最佳焙烧浸出条件:硫酸质量分数85%,焙烧温度200℃,酸精矿质量比1.7:1,焙烧时间4h,88%精矿粒度 $<74\mu\text{m}$,浸出温度85℃。在此条件下,锂、铷和铯的最大提

取率分别达到 97.1%、96.0% 和 95.1%^[23]。除了硫酸盐焙烧提取,氯化焙烧提取流程短、高效且能耗相对较低,LIU 等^[24]在传统氯化焙烧工艺的基础上进一步改进使之成为环境友好型工艺,如图 4 所示。该工艺通过使用固氯剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

实现了锂、钾、铷和铯的协同提取。进行一系列条件实验以优化工艺参数,在最佳条件下,锂、钾、铷和铯的提取率分别为 85.5%、80.9%、94.5% 和 90.2%,氯化剂的用量从 50%~100% 大幅减少到 25%。

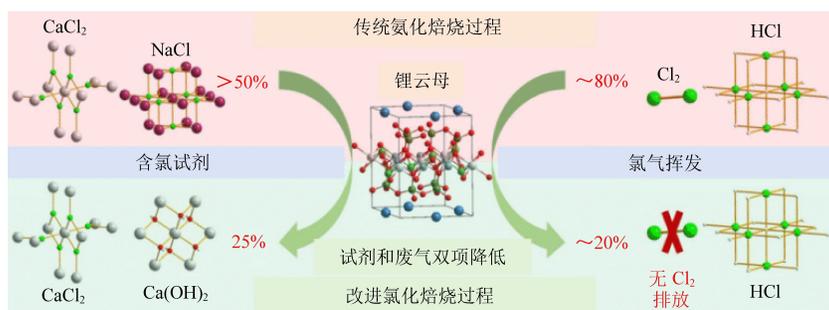


图 4 环境友好型氯化焙烧过程^[24]

Fig. 4 Environment-friendly chlorination roasting process^[24]

氯化焙烧在其他工业固废提取金属元素过程中也具有协同作用,比如通过氯化焙烧可从废旧锂离子电池高温处理后的高温炉渣中回收锂,在该过程中利用蒸发回收高炉渣中锂的创新方法,对不同的氯供体 NaCl 、 AlCl_3 和 CaCl_2 进行了评价。其中 CaCl_2 在氯化焙烧过程中具有较强的氯供体能力,证明了当模拟矿渣和 CaCl_2 的混合物经过 1 000 °C 焙烧 90 min,97.45% 的锂以 1.8 : 1 的 Cl/Li 摩尔比蒸发,矿渣中大部分 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 转化为 LiCl ^[25]。除了提取单一锂元素,在协同提取金属方面,ZHANG 等^[26]利用氯化钙和氯化钠的混合氯化剂与锂云母精矿混合后在中等高温下焙烧,反应完成后进行水浸提,该技术工艺可将含铝物质分离同时从锂云母中协同提取锂、铷、铯和钾。在最佳条件下,锂、铷、铯和钾的萃取率分别达到 92.49%、98.04%、98.33% 和 92.90%。在氯化焙烧过程中,锂云母中的碱金属转化为水溶性氯化物盐,同时生成不溶相,如 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 CaF_2 和 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 。水浸后,浸出液含铝等杂质少,有利于后续浸出液净化和金属回收。总体来说,从锂云母中提取金属元素通常涉及高温和特定的添加剂,以有效释放金属元素。焙烧过程中容易形成低溶解物质如 LiKSO_4 ,需要优化反应物料比、反应温度、时间以及结合后续水浸、酸浸等方法,以确保有效的高值元素提取。焙烧法提取矿物中元素具有适用范围广、提取效率高、可同时提取多种元素等优点,但在实际应用过程中存在能耗高、对设备要求高、环境污染、操作难度大、提取选择性差等缺点。

2.3 压煮法

压煮法提取锂主要是在高温、高压和液相水存在的条件下通过碳酸钠与含锂矿石发生化学反应,该过程中碳酸钠与锂矿石反应,锂以碳酸锂的形式被提取出来。压煮过程首先将锂矿石与碳酸钠混合,并在一定的温度和压力下进行压煮,待碳酸钠与锂矿石中的锂元素发生反应生成碳酸锂,之后通过固液分离,得到含有碳酸锂的溶液。最后,对溶液进行进一步处理,如加热分解等,最终得到碳酸锂产品。压煮法对不同矿相的原料提锂效果差异显著,如 α -锂辉石高温焙烧转化为 β -锂辉石后,在反应温度 225 °C、反应时间 60 min 下通过压煮法,锂浸出率可达到 96% 以上,与硫酸法提锂效果相当^[27]。然而采用压煮法对锂云母进行提锂的效率不高,有研究表明当加入 90% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 2% Na_2CO_3 时锂浸出率也仅为 52.64%^[28],因此压煮法更适合从锂辉石中提取锂元素。

2.4 其他方法

目前,用于焙烧锂云母以提取锂的硫酸盐法存在几个问题,包括高能耗和低回收效率。为了解决这些限制,有学者采用了微波外场来提高锂提取率,并改进了焙烧过程。与传统烘焙相比,微波强化烘焙将加热时间从 43 min 缩短至 20 min,显著降低了能耗。结果表明,最佳工艺条件为硫酸亚铁 : 硫酸钾 : 氧化钙 : 矿石为 2 : 0.6 : 0.1 : 1,焙烧温度为 775 °C,焙烧时间为 2 h,锂浸出率为 95.9%。硫酸盐的加入改善了锂云母的微波吸收特性,有利于在微波场中快速加热。此外,均匀微波加热减少了样品熔化和黏附,使熟料更

加疏松,提高了锂浸出效率^[29]。

压煮法虽然对锂云母的提锂效果不佳,但是利用高压蒸汽可在锂云母局部溶解强碱并形成高浓度碱性环境,与锂云母较快发生反应。王丁等^[30]利用高压蒸汽法优化了提锂工艺,在蒸汽压力9.0 MPa、强碱投加比1:2环境下反应2 h可显著减少用碱量,降低成本,同时锂云母中锂的转化率可达到96.9%。除了提取锂,多元素协同提取是近年来研究的方向,通过依次沉淀分离的方式对不同目标元素进行回收^[31],以达到高价值元素的最大利用率,之后再进一步进行建材化利用可使锂矿废渣得到最大化综合利用。

3 建材化利用

锂云母在分选后通常会尾矿废渣,其中主要成分为石英和长石,这些特性使其多作为转化为建筑材料的原料或掺和配料。建材行业对原材料的需求量大,通过对废渣的综合利用,不仅可以降低对自然资源的开采压力,还可以减少废渣对环境的负面影响,实现资源的循环利用。因此,锂矿废渣因其化学成分、物理性质、资源利用价值、环保需求以及技术进步的支持,可以进行建材化的综合利用。这种利用方式既符合资源循环利用的原则,又有助于推动建材行业的绿色可持续发展。

3.1 水 泥

锂矿废渣的组成成分和烧制水泥的黏土质原料相似,因此以锂矿废渣代替部分黏土质制备水泥熟料在技术上可行^[32]。根据锂矿物和提锂工艺的不同,锂云母和锂辉石提锂废渣的化学成分有很大差异。锂辉石矿废渣的 Fe_2O_3 含量一般为1%~3%^[33],锂云母矿废渣中的 Fe_2O_3 含量约为0.5%^[34],因此由锂云母矿废渣煅烧的白水泥更有市场优势。LI等^[35]研究发现锂矿废渣能稳定 C_3S 的M1晶相,提高 C_3A 的结晶度,控制锂矿废渣掺和量<5%制备白硅酸盐水泥熟料,可以提高熟料中 C_3S 、 C_3A 的含量,降低f-CaO的含量,并可显著提高水泥早期强度。此外,DONG等^[36]利用锂矿废渣作为碱激发材料代替部分水泥原料生产水泥。通过热活化与研磨手段提高锂矿废渣的反应性,在此基础上制备了一种碱活化锂矿废渣水泥复合材料(ALC)。该水泥复合材料表现出稳健的机械性能,其抗压、弯曲和流动性指标分别达到37.66 MPa、10.13 MPa和200 mm。同时该技术降

低了水泥生产相关的成本、能耗和二氧化碳排放,生产成本约为普通硅酸盐水泥(OPC)的70%,碳排放量和能耗分别为OPC的60.56%和64.95%。同时,碱活化水泥的水化产物具有特殊的三维网状结构,或许能对锂矿废渣中的重金属离子起固定作用。总的来说,锂矿废渣制作水泥具有环保、机械性能好、耐久性好等优点,但同时也存在矿渣活性不稳定、含杂质多等缺点。

3.2 混凝土

以锂矿废渣代替部分水泥作混凝土掺和料可大规模消纳并且减轻水泥生产引起的环境压力,更好地满足可持续发展要求。锂矿废渣中的 SiO_2 和 Al_2O_3 可与水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成水化硅酸钙凝胶(C-S-H),从而提高混凝土的力学性能和耐久性。目前锂矿废渣作混凝土掺和料的研究主要集中于其力学性能、抗碳化性能、抗氯离子渗透性能、抗硫酸盐腐蚀性能、耐久性等方面^[37]。

起初,研究人员通过锂矿废渣代替10%~30%水泥制备锂渣水泥浆,并测试了试块的凝结时间、含气量、水化热、新密度和流动性^[38],得出水泥浆中的锂渣会增加凝结时间并减少空气含量。为了进一步提升锂矿废渣的使用量,RAHMAN等^[39]研究对比了水胶比为0.47时掺0~60%锂矿废渣的水泥浆体新拌状态和水化性能,发现在水胶比为0.47,掺和量为40%的条件下,锂矿废渣水泥具有最佳的水化、流变和硬化性能。除了对传统硅酸盐水泥的替代,DONG等^[40]利用锂矿废渣制备镁铵磷酸盐水泥,最佳抗折强度为9.04 MPa,抗压强度为62.9 MPa。此外,研究人员为了拓展混凝土的适应性环境,发现在酸性条件下锂矿废渣可作为抑制剂提升混凝土的腐蚀性能,而且还能加速水化反应,提高混凝土的抗酸雨能力,掺入锂矿废渣可以降低基体中CH晶体的形成趋势,提高水泥的水化程度,改善混凝土的微观结构致密性,降低C-S-H凝胶的Ca/Si^[7]。因此,锂矿废渣有利于混凝土抵抗酸雨侵蚀,可作为酸雨缓蚀剂使用。锂矿废渣不仅可以单独掺入,还能与其他废渣协同制备混凝土掺和料。ZHOU等^[41]以10%锂矿废渣和10%钢渣掺入水泥,钢渣和锂矿废渣的掺入降低了水泥的水化程度,最终产物28 d抗压强度为48.2 MPa。赵俭斌等^[42]以20%锂矿废渣和10%磷渣粉掺入再生混凝土,明显提高了其14 d、28 d抗压强度以及氯离子总结合能力。

通过使用锂矿废渣改善混凝土特性有一定限

值,可通过添加外加剂进一步提升锂矿废渣凝胶体系性能,比如将 Na_2SO_4 掺入锂矿废渣复合水泥后,水化初期(1 d)与水化产物 CH 反应产生次生石膏,其易与 C_3A 反应生成 AFt,在水化中后期(3、7、28 d)破坏了锂矿废渣颗粒包裹层,且产生的 NaOH 起碱激发作用,均促进了锂矿废渣二次水化反应的发生,提高了复合水泥密度^[43]。另一项研究中,HE 等^[44]在锂矿废渣-水泥黏结剂中掺入合成硅酸钙水合物(C-S-H)/聚羧酸盐(PCE)和三乙醇胺(TEA)以提高其早期流变行为和抗压强度。除了添加外加剂,改变或活化锂矿废渣自身状态也可提升混凝土性能,比如研究发现锂矿废渣砂浆的抗压强度、抗折强度随锂矿废渣的粒度减小而增强^[45]。通过湿法研磨可加速锂矿废渣内硅、铝成分的溶解,且降低了硅铝成分的结合能^[46]。300 nm 的微锂矿废渣颗粒可作为成核种子诱导水泥水化,缩短凝固时间,提升水泥早期强度。以 4% 掺和量的微锂矿废渣水泥 16 h 强度可提高 281%,28 d 强度可提高 28%。综上,锂矿废渣作为混凝土掺和料具有环保、改善混凝土性能等优点,但其强度受到多种因素的影响,存在一定的不稳定性。

3.3 陶 瓷

以工业废弃物为原料制备泡沫陶瓷是资源化利用领域的一大方向,锂矿废渣是一种典型的高硅、富铝、富碱固体废弃物原料。酸性锂渣的化学成分与传统陶瓷原料接近,其主要矿物成分为石英、方解石、锂辉石和锂云母,但未经处理的锂矿废渣中含有 Fe_2O_3 、 TiO_2 会影响陶瓷产物白度,适合制备建筑陶瓷材料。此外,氧化锂是一种强熔剂,当它与氧化钠和氧化钾结合时,釉料的共晶点会降低。有研究表明^[47]以锂云母浸出渣中的长石为主要原料、碳化硅(SiC)为发泡剂,通过引入机制砂和添加剂可制备出高强度、低导热的锂渣基多孔陶瓷材料。熊惠明等^[48]以锂矿废渣、高岭土、钠长石为原料制备了孔隙率 79.1%,体积密度 435 kg/m^3 ,抗压强度 3.18 MPa,吸水率 2.2% 的发泡陶瓷。在该过程中发现锂渣过多易产生团聚,不利于陶瓷内部组分间的紧密结合,导致体积密度降低。此外,锂辉石的掺杂有效降低了莫来石基质的烧结温度,促进了莫来石晶体的形成,提高了陶瓷的力学性能。在后续改进研究中,高温烧结的锂渣陶瓷具有最大抗压强度 5.70 MPa,平均孔隙率 73.68%,平均表观密度 0.40 g/cm^3 ,平均吸

水率 2.24%。采用高温发泡法制备的锂渣泡沫陶瓷具有良好的力学性能,对固体废弃物的资源化利用和高附加值利用至关重要^[49]。通过改变原料配比和优化反应参数可得到高强度陶瓷。有研究表明^[50]以铜渣、锂辉石尾矿、高岭土为原料可制备出一种超高强度陶瓷砖,抗压强度达 140 MPa,且对重金属具有良好封装性。此外,锂矿废渣中具有陶瓷原料的重要组分可单独进行回收。目前在工业上最常见的是以十二烷胺(DDA)为捕收剂,添加氢氟酸(HF)对长石表面进行活化,降低其可浮性,泡沫产物为石英精矿。然而该反应在强酸条件下进行,且氢氟酸具有强腐蚀性。如何避免使用氢氟酸以及优化反应条件是研究重点,而各类抑制剂与捕收剂的选择成为了关注点。TIAN 等^[51]将 DDA 与石油磺酸钠混合作为捕收剂,以硫酸调节 pH 对锂辉石尾矿进行浮选,得到了 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 的品位和回收率分别为 11.33% 和 61.33% 的长石精矿,达到了陶瓷产业长石产品要求。另有研究通过锂矿废渣与 0.4 mL/L 硝酸合成高岭石作为陶瓷制备过程的黏结剂进行有效回收利用^[52]。总的来说,锂矿废渣作为制备陶瓷的原料具有资源节约、环保性、低成本等优点,但也存在原料稳定性问题。

3.4 地聚合物

由于锂矿废渣的化学成分与粉煤灰相似,可作为单组分地聚合物的硅铝前驱体。锂矿废渣 CaO 含量更低, SO_3 含量更高,对其合成地聚合物造成了影响,对热活化与碱活化技术的使用也带来了新的变化。LUO 等^[53]制备了锂矿废渣复合粒状高炉矿渣地聚合物,虽然锂矿废渣对矿物聚合物的流动性有负面影响,但可降低锂矿废渣矿物聚合物的水化热。当矿渣掺量为 50% 时,地聚合物的 28 d 抗压强度达到 32.5 MPa,可作为低品质建筑材料使用。在后续研究中通过添加杂化固体活化剂,在不影响地聚合物流动性的情况下,将锂矿废渣地聚合物 28 d 最佳抗压强度提至 35.6 MPa^[54]。与传统地聚合物相比,ALI SHAH 等^[55]利用锂矿废渣开发了环保型室温固化单组分地聚合物(图 5),该研究以锂矿废渣为硅酸铝前驱体,无水硅酸钠为碱性活化剂,在混合料中加入高炉渣实现常温固化硬化,28 d 最佳抗压强度达 57 MPa,这与使用类似前体制备的其他单组分地聚合物相当。FAN 等^[56]将镍渣、锂矿废渣、偏高岭土制备三元地聚合物对重金属进行固定化,

28 d抗压强度达 69.1 MPa,且具有良好的载固能力,对 Cu、Pb 固载率达 96.69%、Cr 的固载率达 99.91%。因此,锂渣地聚合物的性质受锂渣掺量、活化剂和添加剂类型、煅烧温度等条件影响,在实际应用过程中需要重点考虑最大应用效应和耐久性,以充分发挥其优势。

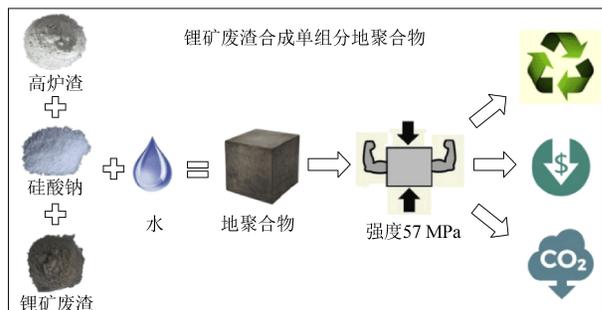


图 5 环保型室温固化单组分地聚合物^[55]

Fig. 5 Room temperature curing process of one-component geopolymer^[55]

3.5 其他材料

锂矿废渣还可制备碱活化材料、陶粒、人造轻骨料和沸石分子筛等。LIU 等^[34]采用热活化方法对锂矿废渣进行预热处理,进一步提高锂矿废渣的反应活性,在 700 °C 热活化后,锂矿废渣的活性非晶态组分提升至 50.7%,以此制备的碱活化锂矿废渣(AALS)材料抗压强度由 12.8 MPa 提高到 47.7 MPa。锂渣碱活化材料中活性成分的提高,为锂渣制备水泥、地聚合物等方向的研究提出了更多可能。

如图 6 所示,LI 等^[13]以锂矿废渣和粉煤灰为主要原料,配合高岭石和钠长石制备了表观密度和体积密度分别为 0.86 kg/m³和 0.46 kg/m³,抗压强度为 1.76 MPa,吸水率为 0.96%的轻质陶粒。在适当的焙烧温度下,陶粒表面的液相产生气体,经膨胀后在内部形成大小均匀的孔隙,形成钙长石和莫来石晶相。因此,制备的陶粒具有重量轻、强度高、毒性低,且有较好的保温、隔热、隔音性能,可作为轻骨料应用于建筑材料。然而,以锂矿废渣为主要原料制备的轻质骨料对重金属的固定作用还有待提升,LI^[57]和 GAO 等^[12]均将锂矿废渣与受污染土壤高温烧结制得轻质骨料,其密度均低于 1.5 g/cm³,这是由于锂矿废渣中的硫酸盐基团剧烈分解产生 SO₂导致了空腔的形成,利用锂矿废渣的强烈膨胀效应可获得高孔隙率的空心骨料。烧结温度的提高、烧结时间的延长或许能够改变产物的孔隙率,但能耗将大幅度增加,而不

同种类固体废物的组合研究可能为重金属固化效果带来改善。



图 6 锂矿废渣与粉煤灰协同制备轻质陶粒^[13]

Fig. 6 Synergistic preparation of lightweight ceramics from lithium slag and fly ash^[13]

锂矿废渣含有大量的氧化铝和氧化硅,可作为沸石分子筛的原料。目前,锂矿废渣合成沸石分子筛研究方向大致可分为合成方法优化、改性和功能优化、应用拓展、结构表征和理论研究。LI 等^[58]利用碱熔融和水热合成技术在低温下(60 °C)制备 A 型沸石,提高了沸石组分纯度并有效抑制方钠石的生成。IBSAINE 等^[59]在不使用熔融步骤或化学修饰其初始硅铝比的情况下,采用常规水热法,以锂矿废渣为原料合成离子交换容量为 58 mg/g 的 X 型沸石,接近于工业沸石(76~77 mg/g)。OUTRAM 等^[60]以锂辉石浸出渣为原料,经碱熔融和水热处理制得 X 沸石,并通过锂辉石浸出渣熔融后的老化步骤补铝以及对熔融产物进行研磨细化,进一步改进沸石形态。ROZHKOVSKAYA 等^[61]利用明矾污泥配合锂矿废渣成功制备 LTA 型($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$)沸石粉末,但成品交换容量较差。以上研究都证明了利用锂矿废渣可以回收制备沸石。所制备的沸石可以用于污染物的去除与转化,WANG 等^[62]以硅酸锂粉废料为原料合成 Y-ZLSP 沸石,采用温和条件双碱处理,可使得孔演化可控,大大丰富表面酸性官能团。微孔提供了更多的吸附位点,中孔提供了传质通道,因此对低浓度甲苯具有高达 112.1 mg/g 的突破吸附容量。根据现有研究,锂矿废渣制备沸石步骤较为复杂,要满足国家标准需严格控制合成成分,且锂矿废渣缺乏活性铝和硅酸盐相,反应性较低,需要增添活化步骤。锂矿废渣合成沸石由实验室规模拓展为工业化应用在技术、原料、能耗等方面存在许多挑战。

4 绿色回填

为避免结束开采的矿区遗留矿坑产生安全隐患,影响周边农田、水库和道路,一般以尾矿作为骨料加以胶结剂、水制备回填材料进行充填。膏体回填物可由破碎分级后的尾矿制成,混合物中添加黏合剂和水^[63-64]。制备好的膏体回填物可通过重力或容积式泵运输到采场。使用管道网状系统将制备的回填材料输送到地下空隙中。图7揭示了矿山回填过程,由筹备过程、运输过程和沉积过程构成。

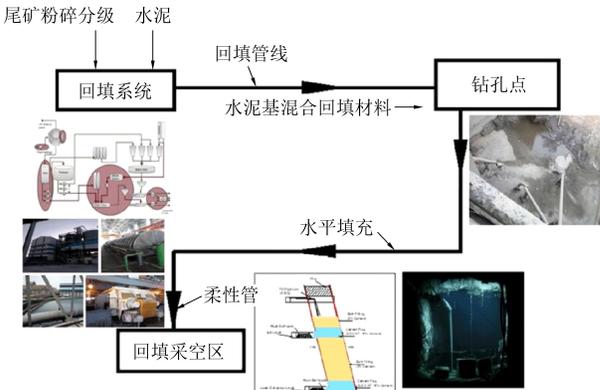


图7 矿山回填过程^[63]

Fig. 7 Mine backfill process^[63]

HE等^[65]以普通硅酸盐水泥(OPC)、锂矿废渣(LS)、粉煤灰(FA)作为胶结剂,当OPC:LS:FA比例为2:1:1时,制备的填充材料力学性能以及流动性满足了目标矿山回填料的要求。WU等^[66]在水泥固废比为1:12的条件下,以脱硫石膏、粉煤灰、钢渣、锂矿废渣制备了满足回填体强度要求的样品。LI等^[67]以普通硅酸盐水泥、锂矿废渣、粉煤灰、脱硫石膏作胶结剂制备的细粒锂矿废渣尾矿回填材料在7、14、28 d的抗压强度较同等条件下的水泥基材料提高了40.6%、34.5%、44.8%。以锂矿废渣与多种固体废物协同制备矿山回填材料,可解决日益发展的锂资源采矿业所面临的低成本、高效率、安全稳定回填采空区问题。

5 展望

(1) 铍、铊、氟的富集与利用

锂矿废渣中所含铍、铊、氟具有高毒性,对生态系统和人居环境健康造成潜在风险^[4, 68]。铍的工业提取多以高温熔融后水淬或加碱性物质熔合破坏矿物晶体结构,再通过硫酸溶解,以有机溶剂

萃取富集,但传统有机溶剂具有严重的环境隐患。相较于铍,锂矿原矿在经过选矿过程后,其中的铊多以 Tl_2O 、 $TlOH$ 、 Tl_2SO_4 等形式存在,具有高溶解性,许多研究表明不同类型的双水相系统的溶剂萃取法,以及离子液体萃取法可有效萃取铊。鉴于此,未来可通过建立微生物-酸-离子液体系,降低反应所需能耗与污染副产物,同时提高铍元素与铊元素的高效富集,实现锂矿废渣中铍、铊的低碳绿色高效回收。对于氟元素的利用,锂云母中所含的氟可以用来破坏自身结构,与直接加热相比,两步热处理可以更有效地除去氟和未反应的硫酸,建立氟回收和循环系统。

(2) 开发先进建筑材料

未来开发先进建筑材料需要加强水泥基复合材料的拉伸性能及其在特定环境下的耐久性演变研究,例如冻融循环和暴露于酸碱和盐耦合条件下。目前对火山灰活性的定量研究有限,需要对锂矿废渣的火山灰反应性进行全面评估,以确定其是否适合作为水泥掺和料。如何在提高锂矿废渣消纳量且不影响混凝土效果的同时,有效减少碳排放,取得最大化的环境效益是值得研究人员考虑的问题。

(3) 开发绿色回填技术

回填处理锂矿废渣可以实现就地取材就地消纳,由于将锂矿废渣作为膏体充填体,其强度变化是一个复杂的现象,未来的研究可以在提取高值资源的基础上进一步提升强度和流动性预测,同时发展早期强度增益膏体回填,以减少总采矿周期时间。还可以通过使用生物添加剂提高回填材料的强度和流动性,在不同胶凝材料激发剂、高效减水剂、天然和人工添加剂、掺和料和纤维增强剂等方面,都有很大的研究空间。

6 结语

随着我国加快构建废弃物循环利用体系,强化大宗固体废弃物综合利用势在必行,锂云母矿废渣资源化技术的研究与应用取得了显著的进展。通过深入研究废渣的成分、性质及利用潜力,科技工作者不断探索出高效、环保的废渣资源化方法,实现了部分废渣的减量化、无害化和资源化利用。该领域的进展不仅缓解了锂云母矿开采和加工过程中产生的废渣对环境的压力,也促进了资源的循环利用,为可持续发展提供了有力支持。然而,锂云母矿废渣资源化技术仍面临一些挑战,

如废渣成分复杂、各地废渣性质差异化、利用难度大、成本较高等问题。因此,未来还需要进一步深入研究差异化、多元化、高值化利用,探索更加高效、经济的资源化技术,同时加强相关政策的制定和实施,推动锂云母矿废渣资源化技术的广泛应用和产业化发展,为资源节约、环境保护和可持续发展作出更大的贡献。

参考文献 (References):

[1] 张宏泉,文进,童慧,等. 锂尾矿资源化再利用现状与前景[J]. 陶瓷, 2021(3): 46-49.
ZHANG Hongquan, WEN Jin, TONG Hui, et al. Resource reuse status and prospect of lithium tailings[J]. Ceramics, 2021(3): 46-49.

[2] ZAKI E E, ISMAIL Z H, DAOUD J A, et al. Extraction equilibrium of beryllium and aluminum and recovery of beryllium from Egyptian beryl solution using CYANEX 921[J]. Hydrometallurgy, 2005, 80(4): 221-231.

[3] LIU Yubo, MA Baozhong, LYU Yingwei, et al. Selective recovery and efficient separation of lithium, rubidium, and cesium from lepidolite ores [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120667.

[4] PALAU J, BENAIGES-FERNANDEZ R, OFFEDDU F, et al. Release of trace elements during bioreductive dissolution of magnetite from metal mine tailings: Potential impact on marine environments [J]. Science of the Total Environment, 2021, 788: 147579.

[5] 罗志鹏,石齐,曾亮. 锂云母锂渣在道路水稳基层材料中的应用及性能研究[J]. 江西建材, 2023(10): 40-41+44.
LUO Zhipeng, SHI Qi, ZENG Liang. Application and performance study of lithium mica lithium slag in road water stabilized base material[J]. Jiangxi Building Materials, 2023(10): 40-41+44.

[6] 秦传明,黄绍文,王志强,等. 锂云母精矿提锂及尾矿综合利用研究进展[J]. 世界有色金属, 2023(14): 151-156.
QIN Chuanming, HUANG Shaowen, WANG Zhiqiang, et al. Research progress in lithium extraction from lepidolite concentrate and comprehensive utilization of tailings[J]. World Nonferrous Metals, 2023(14): 151-156.

[7] ZHANG Liqing, PAN Yannian, XU Kaicheng, et al. Corrosion behavior of concrete fabricated with lithium slag as corrosion inhibitor under simulated acid rain corrosion action[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 377: 134300.

[8] 陈志友,苏小琼,杨志文,等. 锂云母锂渣性质及利用研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(3): 877-882.
CHEN Zhiyou, SU Xiaoqiong, YANG Zhiwen, et al. Research status of properties and utilization of lepidolite lithium slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(3): 877-882.

[9] 周雪云. 热活化锂云母渣-水玻璃复合水泥基注浆材料性能研究[D]. 抚州: 东华理工大学, 2023: 9.

ZHOU Xueyun. Study on properties of heat activated lepidolite slag sodium silicate composite cement based grouting material [D]. Fuzhou: East China Institute of Technology, 2023: 9.

[10] ZHANG Ting, MA Baoguo, TAN Hongbo, et al. Effect of TIPA on mechanical properties and hydration properties of cement-lithium slag system[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 276: 111274.

[11] HE Yan, KANG Qian, LAN Ming, et al. Mechanism and assessment of the pozzolanic activity of melting - quenching lithium slag modified with MgO[J]. Construction and Building Materials, 2023, 363: 129692.

[12] GAO Wenbin, JIAN Shouwei, LI Xiangguo, et al. The use of contaminated soil and lithium slag for the production of sustainable lightweight aggregate[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 348: 131361.

[13] LI Chang, ZHANG Guofan, LIU Dezhi, et al. Preparation of lightweight ceramics from solid waste lithium slag and fly ash [J]. Construction and Building Materials, 2023, 398: 132419.

[14] ZHANG Yannian, ZHANG Lin, WANG Qingjie, et al. Iron ore tailings, phosphate slags, and lithium slags as ternary supplementary cementitious materials for concrete: Study on compression strength and microstructure[J]. Materials Today Communications, 2023, 36: 106644.

[15] JAVED U, UDDIN AHMED SHAIKH F, KUMAR SARKER P. Microstructural investigation of thermo-mechanically processed lithium slag for geopolymer precursor using various characterization techniques[J]. Construction and Building Materials, 2022, 342: 127952.

[16] VIECELI N, NOGUEIRA C A, PEREIRA M F C, et al. Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 1-10.

[17] ROSALES G, PINNA E, SUAREZ D, et al. Recovery process of Li, Al and Si from lepidolite by leaching with HF[J]. Minerals, 2017, 7(3): 36.

[18] LIU Yubo, MA Baozhong, LYU Yingwei, et al. Thorough extraction of lithium and rubidium from lepidolite via thermal activation and acid leaching[J]. Minerals Engineering, 2022, 178: 107407.

[19] GUO Hui, KUANG Ge, LI Huan, et al. Enhanced lithium leaching from lepidolite in continuous tubular reactor using $H_2SO_4 + H_2SiF_6$ as lixiviant [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(7): 2165-2173.

[20] LUONG V T, KANG Dong jun, AN J W, et al. Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite[J]. Hydrometallurgy, 2013, 134: 54-61.

[21] SHARMA S K, TRUONG D Q, GUO Jiaxin, et al. Recovery of rubidium from brine sources utilizing diverse separation technologies[J]. Desalination, 2023, 556: 116578.

[22] BELLO A S, ZOUARI N, DA'ANA D A, et al. An overview of brine management: Emerging desalination technologies, life cycle assessment, and metal recovery methodologies [J].

- Journal of Environmental Management, 2021, 288: 112358.
- [23] ZHANG Xiufeng, TAN Xiumin, LI Chun, et al. Energy-efficient and simultaneous extraction of lithium, rubidium and cesium from lepidolite concentrate via sulfuric acid baking and water leaching[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 244-249.
- [24] LIU Yubo, LYU Yingwei, MA Baozhong, et al. An environmentally friendly improved chlorination roasting process for lepidolite with reduced chlorinating agent dosage and chlorinated waste gas emission [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 310: 123173.
- [25] DANG Hui, WANG Benfeng, CHANG Zhidong, et al. Recycled lithium from simulated pyrometallurgical slag by chlorination roasting[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(10): 13160-13167.
- [26] ZHANG Xiufeng, ALDAHRI T, TAN Xiumin, et al. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting [J]. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2020, 147: 107777.
- [27] 陈亚, 廖婷, 陈白珍, 等. 纯碱压煮法从锂辉石中提取锂的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(9): 21-23+32. CHEN Ya, LIAO Ting, CHEN Baizhen, et al. Extraction of lithium from spodumene by sodium carbonate autoclave process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011 (9) : 21-23+32.
- [28] 康敏, 赵笑益, 曹欢, 等. 锂云母矿硫酸盐焙烧-水浸提锂工艺及机理[J]. 矿产综合利用, 2023(6): 146-153. KANG Min, ZHAO Xiaoyi, CAO Huan, et al. Process and mechanism of sulfate roasting-water extraction of lithium from lithium mica ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(6): 146-153.
- [29] JIANG Mingqing, LIU Jian, FU Likang, et al. Microwave-enhanced sulfate roasting for lithium extraction from lepidolite: A comprehensive study [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 434: 140248.
- [30] 王丁, 陈树. 高压蒸汽法处理锂云母提锂工艺研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 47-49. WANG Ding, CHEN Shu. Study on extraction process of lithium from lepidolite by high pressure steam [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(2): 47-49.
- [31] JIANGYANG, ZHANG Guopeng, ZHOU Kanggen, et al. Sequential separation and recovery of phosphorus and lithium from lithium phosphate slag by selective extraction - precipitation [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125907.
- [32] 陈芳, 陈志友, 苏小琼, 等. 典型锂渣性质及在建筑材料利用的研究现状[J]. 矿产综合利用, 2023(5): 20-26. CHEN Fang, CHEN Zhiyou, SU Xiaoqiong, et al. Research status of the properties and application in building materials of typical lithium slag [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(5): 20-26.
- [33] TAN Hongbo, ZHANG Xun, HE Xingyang, 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.
- [34] LIU Ze, WANG Jixiang, JIANG Qikan, et al. A green route to sustainable alkali-activated materials by heat and chemical activation of lithium slag [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 225: 1184-1193.
- [35] LI Jinzhen, LIAN Pinghua, HUANG Shaowen, et al. Recycling of lithium slag extracted from lithium mica by preparing white Portland cement [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 265: 110551.
- [36] DONG Jingliang, CHEN Leiwei, LI Lianhua, et al. Investigation into the alkali-activation of lithium slag: A sustainable alternative to conventional cement with optimized mechanical properties [J]. Construction and Building Materials, 2024, 416: 135022.
- [37] 王雪, 王恒, 王强. 我国锂渣资源化利用研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(24): 63-73. WANG Xue, WANG Heng, WANG Qiang. Research progress on resource utilization of lithium slag in China [J]. Materials Reports, 2022, 36(24): 63-73.
- [38] RAHMAN S A, SHAIKH F U A, SARKER P K. A comprehensive review of properties of concrete containing lithium refinery residue as partial replacement of cement [J]. Construction and Building Materials, 2022, 328: 127053.
- [39] ARIFUR RAHMAN S M, MAHMOOD A H, SHAIKH F U A, et al. Fresh state and hydration properties of high-volume lithium slag cement composites [J]. Materials and Structures, 2023, 56(4): 91.
- [40] DONG Peng, AHMAD M R, CHEN Bing, et al. Preparation and study of magnesium ammonium phosphate cement from waste lithium slag [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 316: 128371.
- [41] ZHOU Mengya, YAN Jiahao, FAN Jinyuan, et al. Insight to workability, compressive strength and microstructure of lithium slag-steel slag based cement under standard condition [J]. Journal of Building Engineering, 2023, 75: 107076.
- [42] 赵俭斌, 赵港, 杜松岩, 等. 锂渣粉和磷渣粉对再生混凝土力学及耐久性能的影响 [J]. 混凝土与水泥制品, 2023 (5) : 83-87. ZHAO Jianbin, ZHAO Gang, DU Songyan, et al. Effect of lithium slag powder and phosphorus slag powder on mechanical and durability of recycled concrete [J]. China Concrete and Cement Products, 2023(5): 83-87.
- [43] 白雪鹏, 储宇吉, 姚泽群, 等. 硫酸钠对锂渣复合水泥性能的影响 [J]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2021, 38(2): 44-49+60. BAI Xuepeng, CHU Yuji, YAO Zequn, et al. Effect of sulfate on the properties of lithium slag composite cement [J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 38(2): 44-49+60.
- [44] HE Yan, ZHANG Guoqiang, HE Shun, et al. Effect of C-S-H-PCE and TEA on performances of lithium slag-cement binder [J]. Journal of Building Engineering, 2023,

- [45] 万军, 朱安南. 锂渣对水泥砂浆力学性能的影响研究[J]. 混凝土, 2022(7): 130–133.
WAN Jun, ZHU Annan. Influence of lithium slag on the mechanical properties of cement mortars [J]. Concrete, 2022 (7): 130–133.
- [46] TAN Hongbo, LI Maogao, HE Xingyang, et al. Preparation for micro-lithium slag via wet grinding and its application as accelerator in Portland cement [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 250: 119528.
- [47] 黄智勇. 基于锂云母浸出渣的陶瓷材料的制备及其性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2022: 59–60.
HUANG Zhiyong. Fabrication and properties of ceramics using leaching residual slag of lepidolite ore [D]. Nanchang: Nanchang University, 2022: 59–60.
- [48] 熊惠明, 鲜雯, 邓威, 等. 锂渣基发泡陶瓷的制备及其性能研究[J]. 非金属矿, 2023, 46(1): 99–102+106.
XIONG Huiming, XIAN Wen, DENG Wei, et al. Preparation of lithium slag based foamed ceramics and high temperature phase transformation[J]. Non-Metallic Mines, 2023, 46(1): 99–102+106.
- [49] XIONG Huiming, SUN Jinrui, LIU Caipeng, et al. Study on sintering behavior and properties of lithium slag-based foamed ceramics [J]. Journal of Non - Crystalline Solids, 2023, 617: 122499.
- [50] LEMOUGNA P N, YLINIEMI J, ADESANYA E, et al. Reuse of copper slag in high-strength building ceramics containing spodumene tailings as fluxing agent[J]. Minerals Engineering, 2020, 155: 106448.
- [51] TIAN Jia, XU Longhua, WU Houqin, et al. A novel approach for flotation recovery of spodumene, mica and feldspar from a lithium pegmatite ore [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 625–633.
- [52] XIONG Lu, HU Haisheng, LIU Meitang, et al. Extraction of lithium and synthesis of kaolinite from α -spodumene via alkali calcination[J]. ChemistrySelect, 2024, 9(1): e202304480.
- [53] LUO Qi, WANG Yanshuai, HONG Shuxian, et al. Properties and microstructure of lithium-slag-based geopolymer by one-part mixing method[J]. Construction and Building Materials, 2021, 273: 121723.
- [54] LUO Qi, LIU Yuantao, DONG Biqin, et al. Lithium slag-based geopolymer synthesized with hybrid solid activators[J]. Construction and Building Materials, 2023, 365: 130070.
- [55] ALI SHAH S F, CHEN Bing, AHMAD M R, et al. Development of cleaner one-part geopolymer from lithium slag [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 291: 125241.
- [56] FAN Jinyuan, YAN Jiahao, ZHOU Mengya, et al. Heavy metals immobilization of ternary geopolymer based on nickel slag, lithium slag and metakaolin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 453: 131380.
- [57] LI Baodong, JIAN Shouwei, ZHU Jiaoqun, et al. Immobilization enhancement of heavy metals in lightweight aggregate by component regulation of multi-source solid waste[J]. Chemosphere, 2023, 344: 140389.
- [58] LI Li, XU Shicheng, LIU Ze, et al. Insight into the growth mechanism of low-temperature synthesis of high-purity lithium slag-based zeolite A[J]. Materials, 2024, 17(3): 568.
- [59] IBSAINE F, AZIZI D, DIONNE J, et al. Conversion of aluminosilicate residue generated from lithium extraction process to NaX zeolite[J]. Minerals, 2023, 13(12): 1467.
- [60] OUTRAM J G, COLLINS F J, MILLAR G J, et al. Process optimisation of low silica zeolite synthesis from spodumene leachate residue[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2023, 189: 358–370.
- [61] ALEXANDRA R, JAY R, MILLAR GRAEME J. Synthesis of LTA zeolite beads using alum sludge and silica rich wastes[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(9): 3248–3258.
- [62] WANG Yucheng, LIU Jie, YANG Lin, et al. Dual-alkali treatment of Y-type zeolite synthesized from lithium-silicon powder waste for enhanced adsorption removal of low-concentration toluene [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 337: 126485.
- [63] BEHERA S K, MISHRA D P, SINGH P, et al. Utilization of mill tailings, fly ash and slag as mine paste backfill material: Review and future perspective[J]. Construction and Building Materials, 2021, 309: 125120.
- [64] GROBLER H, CHATZIEFSTRATIOU V, MOUSLI O, et al. Design of high-strength backfill for a drift-and-fill mining method at Olympias Mine, Greece [C]//Proceedings of the 22nd International Conference on Paste, Thickened and Filtered Tailings, Proceedings of the International Seminar on Paste and Thickened Tailings. Australian Centre for Geomechanics, Perth, 2019: 401–410.
- [65] HE Yan, CHEN Qiusong, QI Chongchong, et al. Lithium slag and fly ash-based binder for cemented fine tailings backfill [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 248: 109282.
- [66] WU Cai, LI Jiafeng, LU Yani, et al. The influence of industrial solid waste in conjunction with lepidolite tailings on the mechanical properties and microstructure of cemented backfill materials [J]. Construction and Building Materials, 2024, 419: 135422.
- [67] LI Jiafeng, HUANG Jinsong, HU Yali, et al. Lithium slag and solid waste-based binders for cemented lithium mica fine tailings backfill[J]. Materials, 2023, 16(24): 7572.
- [68] PHAN T T, FULTON L, ULKEM J, et al. Lepidolite extraction solid by-product: Mitigation of thallium leaching and utilization of radiogenic strontium isotopes as a tracer[J]. Environmental Advances, 2021, 3: 100035.