

国内锂矿石锂渣特性对比及其建材化应用综述

陈忠发¹, 宋鑫君¹, 张榆岳², 鲁亚^{1,3}

(1. 江西省建材科研设计院有限公司, 江西省固废建材产品安全性工程技术研究中心, 江西南昌 330001; 2. 马凯特大学, 美国 威斯康星州; 3. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要: 锂矿石锂渣是随着锂电池行业蓬勃发展出现的新型大宗难处理固体废弃物, 由于其组分复杂导致不同锂渣特性存在差异。论文通过 XRF、XRD、物理性能测试、SEM 测试、孔隙结构测试等表征手段测试了锂辉石和锂云母锂渣, 研究了锂辉石和锂云母锂渣的理化特性。结合实验研究与以往研究文献的结论, 对锂矿石特性、锂矿石提锂工艺、锂渣特性和锂渣堆存情况作了详尽的阐述。锂渣经处理后具有火山灰活性, 可用作建筑材料, 如混凝土与水泥制品、水泥、墙体材料、烧结材料等。论文阐述了锂辉石和锂云母锂渣在建材化应用方面的同异之处, 并针对锂渣不同特性对未来锂渣资源再利用途径提出合理建议, 为锂电行业可持续发展提供参考。

关键词: 锂渣; 锂辉石; 锂云母; 建材化利用

doi:10.12476/kczhly.202402200068

中图分类号: TD989;TU528 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 05-0031-10

引用格式: 陈忠发, 宋鑫君, 张榆岳, 等. 国内锂矿石锂渣特性对比及其建材化应用综述[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(5): 31-40.

CHEN Zhongfa, SONG Xinjun, ZHANG Yuyue, et al. Comparison of the characteristics of domestic lithium ores and lithium slag and its application for building materialsization: a review[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(5): 31-40.

随着国家“碳达峰、碳中和”政策的实施与推进, 近年来在各项新能源开发领域都取得了诸多成果, 尤其是在新能源电池行业取得了多次重大突破, 电池行业也一跃成为炙手可热的新兴朝阳产业^[1-2]。在众多电池中, 锂电池无疑最受关注, 这得益于锂高比热容与化学活性好等特点^[3-5]。中国新能源汽车市场正处于高速发展期, 新能源汽车产业链涉及多个领域和环节, 其中锂资源是最为核心和关键的原材料之一, 因此锂资源供需矛盾日益凸显^[6-8]。

中国具有工业开采价值的固态锂资源主要为

锂矿石, 包括锂辉石、锂云母、透锂长石、铁锂云母和磷锂铝石。其中只有锂辉石得到工业规模化应用, 这是由于锂辉石组成简单且含锂量较高, 方便提取, 且中国有着世界第二大的锂辉石矿, 存储量大^[9-11]。锂云母成分复杂但储量大, 在中国江西宜春有着世界上最大的伴生锂云母矿床, 这是中国在未来的重要储备锂资源, 具有极高的战略价值和研究开发意义^[12-14]。透锂长石、铁锂云母和磷锂铝石由于含锂量低以及储量小的原因, 目前相关研究较少且研究意义不大。当前锂矿的大规模开采导致了锂渣源源不断地产生, 如

收稿日期: 2024-02-22

基金项目: 江西省重点研发计划项目 (20214BBG74003); 江西省赣鄱俊才支持计划-主要学科学术和技术带头人培养项目--青年人才 (技术类) (20232BCJ23071); 江西省重点研发计划项目 (20214BBG74003)

作者简介: 陈忠发 (1993-), 男, 工程师, 主要从事无机非金属材料研究工作。

通信作者: 鲁亚 (1990-), 男, 高级工程师, 主要从事超高性能混凝土、固废建材化利用、节能降碳等方面研究与应用工作。

果将锂渣就地填埋会对当地土壤及水质造成污染,因而如何将锂渣应用到其他领域避免污染成为近年来的热门课题。锂辉石与锂云母由于本身组分的不同,产生的锂渣特性也有所不同,因此有必要分开讨论并根据特性不同探讨相对应的资源可回收应用方法。

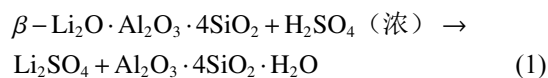
本文在讨论锂辉石与锂云母矿石提锂的基础上,开展实验着重综述了锂辉石与锂云母矿石提取锂后所产生锂渣的特性对比以及锂渣目前在建材领域的应用研究进展,并探讨了锂辉石锂渣与锂云母锂渣在新领域、新工艺上的发展方向和可能性。

1 锂矿的晶体结构与提锂工艺

1.1 锂辉石的晶体结构与提锂工艺

锂辉石又叫 α -锂辉石, Li 离子填充在 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中间形成稳定结构,使得 α -锂辉石化学惰性大,除氢氟酸外,几乎不与各种酸碱发生反应^[15]。 α -锂辉石在 1 000 °C 以上转变为四方晶系架状结构的 β -锂辉石, Al 取代了部分 Si 的位置形成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体, Li^+ 补充电荷亏欠填充于结构空隙,拥有更大的活动空间。晶体体积增大具有更大的离子交换性质,使得 β -锂辉石具有更高的化学活性。

锂矿石的提锂工艺一般需要经过破碎、研磨、筛选和提取这四道工序。锂辉石目前主要的提取工艺有六种,分别是硫酸法、石灰石法、硫酸盐法、氯化焙烧法、氟化法和纯碱压煮法^[15]。其中硫酸法处理锂辉石是世界各大锂业公司生产碳酸锂所主要采用的成熟工艺,其酸化焙烧反应为:



1.2 锂云母的晶体结构与提锂工艺

锂云母是一种典型的层状硅酸盐矿物,在地壳中与白云母、金云母和其他含锂云母形成固溶体矿物属于伟晶岩矿物。锂云母的化学结构式为 $\text{K}\{\text{Li}_{2-x}\text{Al}_x[\text{Al}_2\text{xSi}_{4-2x}\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2\}$ $x=0\sim0.5$, 属于单斜晶系,其晶型呈假六方形,完好晶体比较少见,常成片状、细小鳞片状集合体,故得名鳞云母^[16]。其晶体结构呈 TOT 型(图 1),是由铝氧八面体和硅氧四面体构成骨架,其中由于 Al^{3+} 类

质同象取代部分 Si^{4+} 造成层间电荷不平衡,而层间亏欠的电荷需由 Li^+ 等碱金属阳离子进行补充,使得 Al^{3+} 、 Li^+ 填充于晶体结构中的八面体位置。

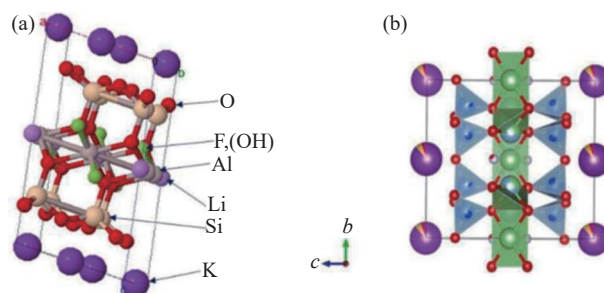


图 1 锂云母晶体 TOT 空间构型结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of TOT spatial configuration structure of lithium mica crystals

锂云母精矿中的锂经不同工艺提取后主要制成以碳酸锂、氢氧化锂和氯化锂等形式的一次锂盐产品,而提锂工艺分为以下几大类:酸法、碱法、盐法、压煮法和其他新型方法^[17]。其中硫酸钙盐法提锂是目前中国主要的锂云母提锂方法,锂的提取率可以达到 96%^[18]。锂云母矿加入添加剂总量 80% 的硫酸盐后,在 900 °C 下焙烧 1 h,焙烧后锂云母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。然后按一定液固比加水恒温浸出,结束后将浆料真空过滤并洗涤,得到含锂浸出液和浸出渣,后续中和除杂可制备碳酸锂^[14]。

1.3 锂渣产量及堆存现状

随着锂资源的需求和市场日益增大,中国的碳酸锂企业随之增多,碳酸锂生产的同时也伴随着锂渣的产生,目前锂渣大量堆存的情况不仅严重影响到碳酸锂企业的生产,还对当地生态环境等带来安全隐患。江西宜春有着世界上最大的锂云母伴生矿,当地碳酸锂企业的锂渣产量与堆存情况对当前锂渣处置情况有一定的代表性,我院在对多家碳酸锂企业调研后,得出了宜春锂渣现状的初步报告。调研结果表明,宜春碳酸锂企业都存在锂渣堆存的现象,根据提锂原矿石品位的不同,每次生产 1 t 碳酸锂产生的锂渣从 20 t 到 55 t 不等。出现大量堆存的原因一方面是由于不同工艺、不同开采区生产的锂渣放射性、重金属含量及浸出含量等不尽相同,还需要确定技术无害化处理后的锂渣的基本理化性能,这样才能开展下一步锂渣资源化利用技术方向或途径的研究与论证;另一个方面是由于许多企业对锂渣建材化

研究不够深入，锂渣产品市场小、市场竞争力弱，无法大量消耗锂渣。绝大部分企业的锂渣都只能采取仓库堆存方式储存，甚至还需租赁当地仓库才能满足堆存需求，不仅租金高昂，同时也无法实际解决困境。部分锂渣销售给水泥、水泥制品、蒸压加气混凝土、掺合料企业，补贴运费30~60元/t，以此来缓解企业仓库告急困境。2023年宜春地区被调研碳酸锂生产企业锂渣产生量为641万吨，堆存量为469万吨，锂渣堆存占比达到了73.17%，利用量不足三成，目前急需开发锂渣资源高效化利用的途径。

2 锂渣的理化性质对比

2.1 化学组成与物相分析

锂辉石锂渣中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量非常高，其主要来源于锂辉石。锂辉石锂渣中 SO_3 、 Na_2O 和 K_2O 含量较高，其中 SO_3 的主要来源是石膏和硫

酸钠； Na_2O 主要来源于硫酸钠和碳酸钠，少量来源于锂辉石； K_2O 主要来源于锂辉石。锂云母锂渣中主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ，其来源于锂云母。锂云母锂渣中 SO_3 含量主要来源于石膏和硫酸钠；较多的 Na_2O 主要来源于硫酸钠和碳酸钠，少量来源于锂云母；较高的 K_2O 含量主要来源于锂云母。

图2(a)为锂辉石锂渣的XRD，通常锂辉石锂渣主要物相是锂辉石、石膏、石英。其中锂辉石是提锂过程主要矿物相，而石英是锂辉石的共生矿物，石膏主要来源于石灰石粉和硫酸反应生成。图2(b)为锂云母锂渣的XRD，通常锂云母锂渣主要物相是蓝方石、石膏、石英、萤石和钠长石。其中蓝方石、石英、钠长石和萤石是锂云母的共生矿物，石膏主要来源于石灰石粉和硫酸反应生成。与锂辉石锂渣相比，锂云母锂渣的物相组成更加复杂。

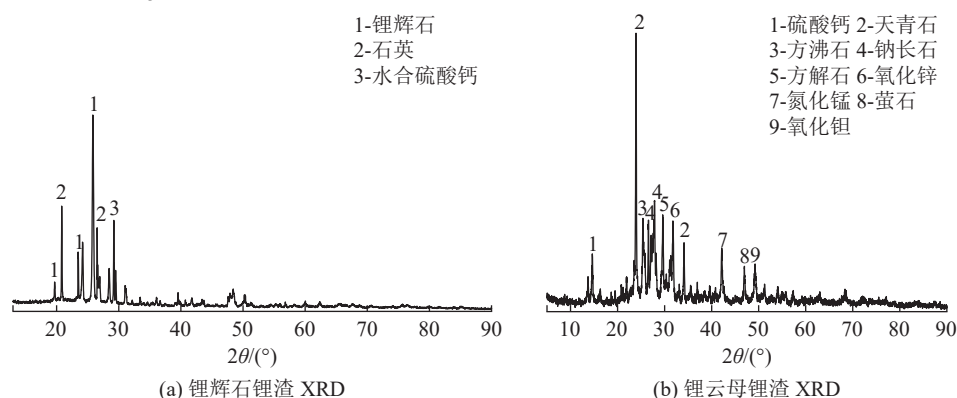


图2 锂辉石与锂云母的锂渣 XRD
Fig.2 XRD of spodumene lithium slag and lithium mica slag

与矿渣、粉煤灰等组成固定的传统固废材料相比，锂渣组分要更为复杂。比如锂渣中含有较多碱金属离子如K、Na等，通常还含有5%~30%不等的S元素。此外锂渣中还可能含有微量其他金属离子如铍、铊、铷、铯等，需要经过检测符合标准后才能进行资源再利用。因此锂渣中金属离子的固定或除去也成为锂渣难处理的原因之一，这导致近年锂渣的利用途径不仅少而且无法大量消耗锂渣。组成复杂是早期锂云母锂渣利用率低的主要原因，随着技术与工艺的进步，目前急需开发新工艺新技术，利用锂云母锂渣组成复杂的特点多样化开发处理途径。

2.2 物理性能

锂辉石锂渣的密度为2.39 g/cm³，粉磨10 min

和30 min锂渣的比表面积分别为4 617 cm²/g和5 566 cm²/g，粉磨10 min和30 min锂渣的7 d和28 d活性指数分别为78%、81%和88%、101%。

锂云母锂渣的密度为2.39 g/cm³，粉磨10 min和30 min锂渣的比表面积分别为2 975 cm²/g和7 184 cm²/g，粉磨10 min和30 min锂渣的7 d和28 d活性指数分别为96%、85%和90%、90%。

对比两种锂渣，可以看出，锂云母和锂辉石锂渣的密度差异不大，锂云母锂渣在短时间粉磨时比表面积小于锂辉石锂渣，但随着粉磨时间的延长锂云母锂渣比表面积会大于锂辉石锂渣。锂云母锂渣粉磨的时间越短活性反而越高，锂辉石则需要延长粉磨时间来提升活性，短时间粉磨的活性也低于锂云母锂渣。

2.3 微观形貌

图3为锂辉石锂渣在2 000×和10 000×放大倍数下的ESEM。由图3(a)可以看出,锂辉石锂渣形状整体并没有统一的形状,呈现出不规则的颗粒状或棒状。由图3(b)进一步观察锂辉石锂渣的表面可以发现,锂辉石锂渣的表面为层状结构,但层与层之间含有大量空隙且有较多断裂面,有些面上覆盖有不致密的物相颗粒。

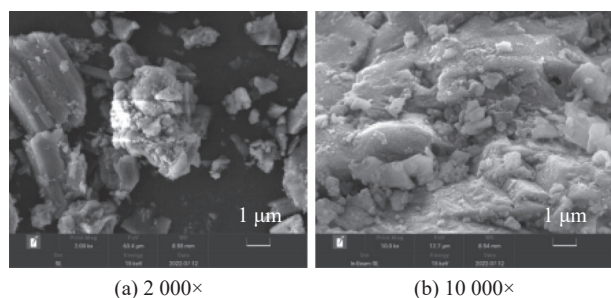


图3 锂辉石锂渣的ESEM
Fig.3 ESEM pattern of spodumene lithium slag

图4为锂云母锂渣在2 000×和10 000×放大倍数下的ESEM图。由图4(a)可以看出,锂云母锂渣整体呈现不规则多边形(主要为颗粒状,短棒状及块状),局部具有层状结构。由图4(b)进一步放大观察锂云母锂渣发现其表面含有较多棒状和块状晶体,棒状晶体交织在一起,但并没有形成致密的结构,晶体间仍然存在较多空隙。对比图3、4发现,锂辉石和锂云母锂渣的结构都不紧密,但相比之下锂云母锂渣的结构孔隙明显更大,因此锂云母锂渣的孔隙率和比表面积应该要大于锂辉石锂渣。而且从凝胶材料角度来看,锂云母锂渣的内部结构更有利于构建骨架,与水化生成的凝胶一同形成致密的网络状胶凝体系。

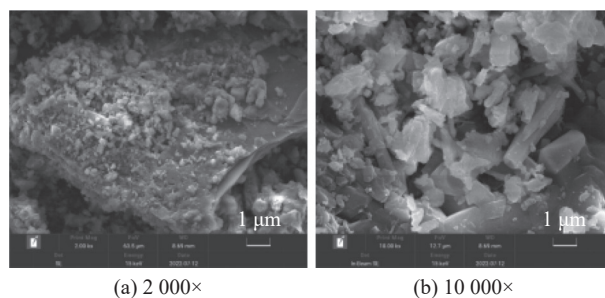


图4 锂云母锂渣的ESEM
Fig.4 ESEM pattern of lithium mica slag

2.4 孔隙结构

锂辉石和锂云母锂渣的吸脱附等温线见图5。根据分类,锂辉石锂渣的吸附等温线属于III型。锂渣粉的吸附、脱附等温线之间形成了“迟滞回线”,根据线型,锂辉石与锂云母锂渣都为H3型迟滞回线,其中H3型迟滞回线主要由层状颗粒引起。当相对压力 $P/P_0 < 0.05$ 时,锂渣氮气吸附等温线呈上凸型,对应于氮气吸附的第一个阶段:单层吸附或微孔填充;而 $0.05 < P/P_0 < 0.9$ 时,吸附等温线缓慢上升,斜率较低,对应于氮气吸附的第二个阶段,即多层吸附;而 $P/P_0 > 0.9$ 时,吸附等温线急剧上升,对应于氮气的毛细凝聚。

根据锂辉石锂渣和锂云母锂渣的氮气吸附结果分析可知,锂辉石锂渣比表面积为 $13.396\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 6.732 9 nm ,总的孔体积为 $0.022\text{ 549 cm}^3/\text{g}$ 。锂云母锂渣比表面积为 $2.300\text{ 3 m}^2/\text{g}$,平均孔径为 19.558 4 nm ,总的孔体积为 $0.005\text{ 051 cm}^3/\text{g}$ 。可以发现锂云母锂渣的平均孔径要远大于锂辉石锂渣,但总孔体积和比表面积却远小于锂辉石锂渣,这说明锂云母锂渣孔隙少但孔隙的孔径较大。

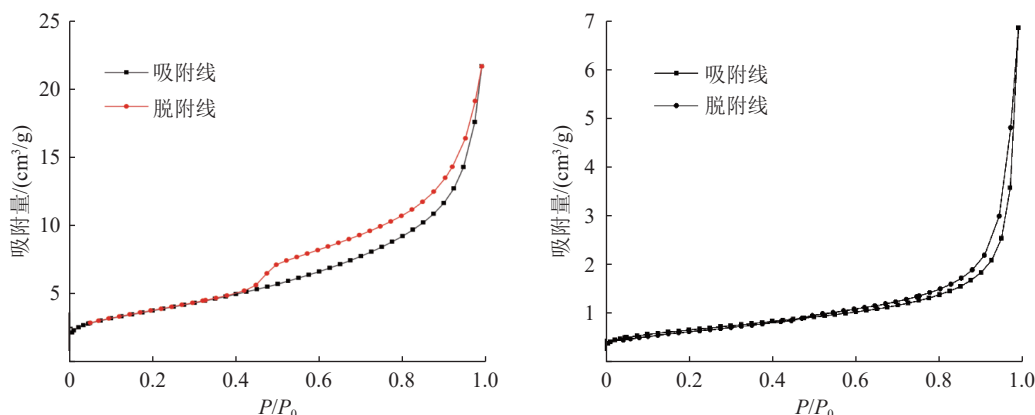


图5 锂辉石(左)和锂云母(右)锂渣的等温吸附和脱附曲线
Fig.5 Isothermal adsorption and desorption curves of spodumene lithium slag(left) and lithium mica slag(right)

图6为锂辉石锂渣的累计孔体积与微分孔径分布。由图6(a)可知,在0~2 nm的累计孔体积为0.001 0 cm³/g,在2~50 nm的累计孔体积逐渐增加,达到0.015 6 cm³/g,在50~100 nm的累计孔体积达到峰值,为0.004 1 cm³/g。由图6(b)可知,锂辉石锂渣孔径分布较宽,最可几孔径为50.396 09 nm,小于50 nm孔占总孔体积的80%,

而大于50 nm孔占总孔体积的20%,说明锂辉石锂渣中含有较多空隙,且主要以中孔为主。对比图6、7发现,锂辉石锂渣的中孔率要远大于锂云母锂渣,大孔率要小于锂云母锂渣,同时最可几孔径也要小于锂云母锂渣。这说明锂云母锂渣的总孔隙并不多,但是平均的孔隙孔径较大,这也与图5的氮气吸附结果分析一致。

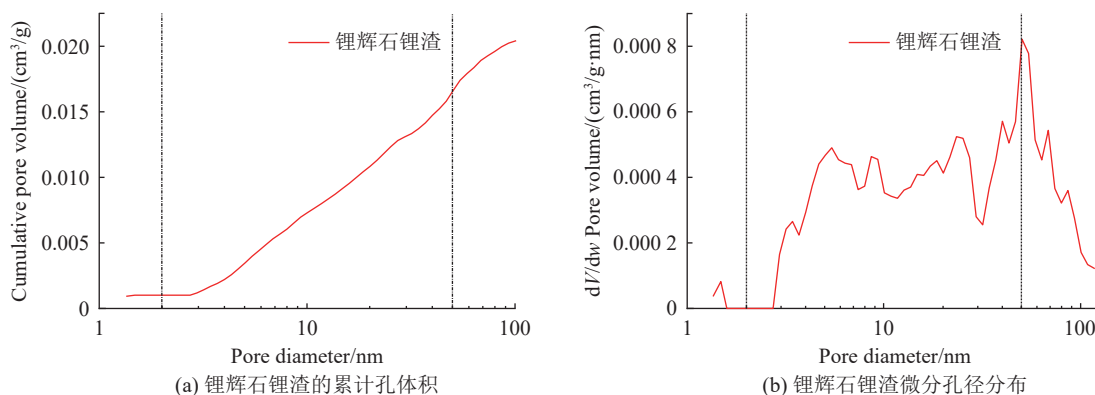


图6 锂辉石锂渣的累计孔体积与微分孔径分布
Fig.6 Accumulated pore volume and differential pore size distribution of spodumene lithium slag

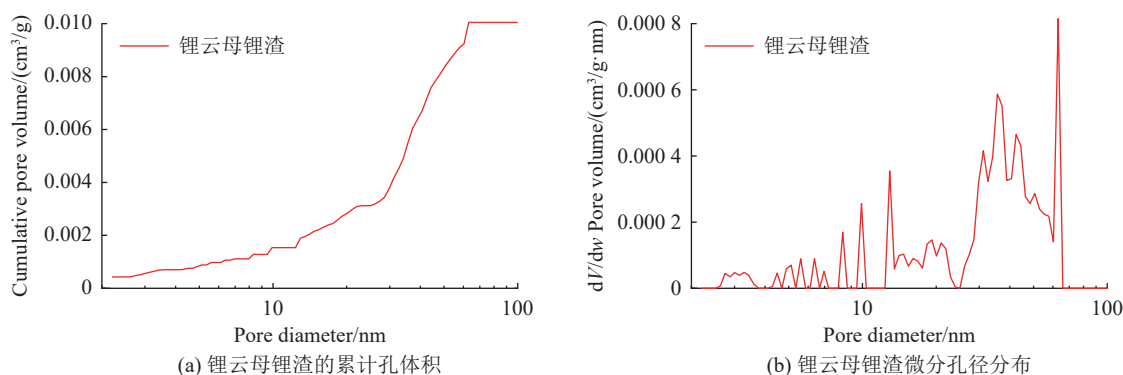


图7 锂云母锂渣的累计孔体积与微分孔径分布
Fig.7 Accumulated pore volume and differential pore size distribution of lithium mica slag

3 锂渣的建材化应用及展望

3.1 锂渣的建材化应用研究

锂渣中的SiO₂和Al₂O₃含量较高,因硅铝相主要以结晶相形式存在,使得锂渣水化活性较弱。通过高温焙烧、机械磨碎和化学浸出等手段,可以使其具有较高的比表面能和一定的火山灰活性,因此锂渣大多应用于建筑领域。同时也有部分研究根据锂渣的多孔和高吸附性将其制成吸附材料来净化环境,或是利用锂渣硅铝质特点来合成分子筛等^[19]。由于锂云母锂矿成分复杂提锂效果不如锂辉石,且硫酸盐提取的锂渣K、

Na等碱元素含量较高利用难度大,以往主要研究锂辉石锂渣的应用。随着锂渣利用工艺的进步,近年锂云母锂渣的应用随之变多。从以下几方面的研究进展可以对比出锂辉石和锂云母锂渣目前的利用现状:(1)混凝土与水泥制品;(2)水泥;(3)墙体材料;(4)烧结材料。锂渣建材化应用的前提是经过无害化处理后符合一般工业固体废弃物的属性且无放射性,即安全性满足要求。

3.1.1 混凝土与水泥制品

锂渣作为水泥掺合料是目前锂渣在混凝土与水泥制品方向最主要的应用,可以消耗大量的锂

渣^[20]。锂渣作为掺料加入水泥体系后主要影响的是早期和后期的力学性能、抗侵蚀性能以及耐久性等方面。这是由于锂渣中的 Al_2O_3 和 SiO_2 和水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应, 生成水泥石提供致密结构的 C-S-H 凝胶与水化铝酸钙^[19]。通常情况下, 加入锂渣可以增大稠度, 并改善混凝土的流动性、粘聚性和保水性^[21]。锂渣的掺入还可以提升混凝土的抗氯离子渗透能力,

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的消耗与 C-S-H 的生成降低了混凝土的孔隙率, 从而阻止氯离子对混凝土内部进行渗透^[22]。研究结果表明, 随着锂渣掺入量的提升, 混凝土力学性能呈现出先升后降规律, 锂渣的较佳掺入量与特性有关, 但都处于 10%~30% 之间^[23]。锂辉石和锂云母锂渣都可作混凝土与水泥掺合料, 掺量、处理方式对锂渣掺合料的性能影响见表 1。

表 1 不同处理手段、不同掺量的锂渣作掺合料制备混凝土性能
Table 1 Performance of concrete prepared with lithium slag as admixture using different treatment methods and different dosages

锂渣掺入量	掺入方式	结论
10%~30%	取代水泥制备混凝土	28 d抗压强度达到100 MPa以上 ^[24]
0%~40%	以锂渣和矿渣及石粉复掺取代水泥制备混凝土	28 d抗压强度不低于70 MPa ^[24]
0%~45%	以锂渣和砂石复掺取代水泥制备混凝土	掺量10%时达到较佳抗压强度 ^[25]
与钛矿渣粉和花岗岩粉成比例	与钛矿渣粉或花岗岩粉复掺作为掺合料制备混凝土	m锂渣粉:m钛矿渣粉和m锂渣粉:m花岗岩粉均为6:4性能较佳 ^[26]
0%~20%	取代水泥制备C60混凝土灌浆料	掺量不超过30%, 加硅灰可增强度 ^[27]
0%~30%	取代水泥制备混凝土	锂渣掺量20%时, 混凝土的抗压强度和抗折强度较优 ^[28]
0%~15%	与硅灰复掺取代水泥制备UHPC	25%锂渣可较大增强UHPC强度 ^[29]
0%~30%	取代水泥制备再生骨料混凝土	20%锂渣掺量得到较大抗压强度 ^[30]
0%~40%	锂渣高温活化后制备泡沫混凝土	锂渣活化温度应低于700 ℃ ^[31]
0%~30%	取代水泥制备C20、C30、C40混凝土	C20、C30、C40混凝土较优掺量分别为15%、20%、15% ^[32]
10%~35%	采用高温活化、机械活化和碱激发提升锂渣活性后复掺矿粉、粉煤灰制备混凝土	锂渣较佳的煅烧温度为700 ℃, 较优掺量为25% ^[33]
0%~60%	取代水泥制备混凝土	掺20%锂渣混凝土性能较好, 掺60%锂渣混凝土环境和经济效益较优 ^[34]
20%	400、600、800 ℃热活化后取代水泥制备混凝土	800 ℃热活化锂渣性能较佳 ^[35]

除锂渣水泥外, 锂渣混凝土构件也是一种含锂渣制品。有学者利用 Na、K 含量较高的锂云母锂渣作为原料, 进行了锂渣钢筋混凝土受压构件力学性能研究。不仅发现锂渣的掺入能改善混凝土构件的力学性能, 同时锂渣能在一定程度上缓解酸雨对构件的腐蚀^[36], 但目前只进行了锂辉石锂渣混凝土对酸雨的耐腐蚀性能研究。

3.1.2 熟料及低碳水泥

锂渣的化学成分中有较高含量的 Al_2O_3 和 SiO_2 , 理论上可以作为制备水泥熟料的硅铝质来源。费文斌等^[37-38] 利用硫酸法生产碳酸锂过程中排出的锂辉石锂渣代替黏土煅烧制备了普硅水泥熟料, 结果表明选用适当率值配料在 1 450 ℃ 下烧成的熟料各项物理性能均达有关标准, 所用锂渣中 SO_3 含量不高且不含 K、Na。

锂渣中除了 Al_2O_3 和 SiO_2 外, 还含有一定量的 SO_3 , 可以在高温下与 Al_2O_3 、 CaO 反应生成无水硫铝酸钙 ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$), 可以为水泥前期提供较高

的强度。以此反应为基础, 可利用锂渣烧制硫铝酸盐水泥熟料^[39]。相较于普通硅酸盐熟料, 硫铝酸盐熟料拥有早强、高强、抗渗抗冻性能好、耐腐蚀和生产能耗低等特点, 具有广泛的用途^[40]。目前中国的硫铝酸盐水泥主要可分为快硬型、复合型、低碱度、自应力和出口型^[41]。黎奉武等^[42] 利用锂渣、低品位铝矾土、天然石膏和石灰石为原料成功烧制了硫铝酸盐熟料。通过实验可以发现利用锂渣烧制硫铝酸盐熟料的较佳煅烧温度在 1 270 ~1 320 ℃, 锂渣用量可以达到 10% 以上, 熟料可以制备出性能达到标准中要求的 42.5 级低碱度硫铝酸盐水泥。

3.1.3 墙体材料

锂渣在墙体材料中的应用主要有免烧砖和建筑陶粒。其中免烧砖具有高强度、高耐久性的特点, 可以高效率地消耗锂渣。有研究利用水泥、钢渣粉、粉煤灰、矿渣粉与锂渣混合制备锂渣免烧砖, 采用自然养护的方式制备出了强度高、耐

水性能、抗冻性能好的锂渣免烧砖^[43]。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 含量较高，是一种制备建筑陶粒的优质原料，其中锂云母锂渣中 CaO 、 Na_2O 和 K_2O 的含量可以达到 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黏度。曾传林^[43] 以食盐压煮法锂云母提锂渣为原料，混掺黏土和膨润土等烧制了力学性能符合国家标准的建材陶粒。

3.1.4 烧结材料

锂渣还可应用于烧结材料中，如陶瓷制品中多孔陶瓷和泡沫陶瓷的制备。黄志勇^[44] 利用锂云母浸出渣和低品位长石为主要原料制备了高强度和低导热两种锂渣基多孔陶瓷，并研究了烧结制度、锂渣含量以及 SiC 用量对锂渣基多孔陶瓷性能的影响。Xiong 等^[45] 采用常规高温发泡法制备了不同锂渣—高岭土泡沫陶瓷，研究了烧结温度和配方对泡沫陶瓷形貌和力学性能的影响。常星岚等^[46] 以粉煤灰、锂渣、长石、滑石和碳化硅为原料，在 1 180、1 200、1 220、1 240 °C 分别保温 10、20、40、60 min 烧结制备发泡陶瓷试样，并系统研究了锂渣掺量对发泡陶瓷物相组成、显微结构、孔隙率以及抗压强度的影响。诸多研究表明，锂云母锂渣基陶瓷材料的制备从技术上完全可行，锂云母锂渣中的碱土金属离子如 Na 和 K 等还可以促进硅氧四面体的断裂和分离，有利于降低陶瓷的熔化温度，对烧制工艺流程有重要作用。

3.2 锂渣的应用前景与展望

锂渣作为硅铝质材料，普遍被应用于建材领域，但随着建筑行业下行，以及国家“碳中和、碳达峰”政策的施行，众多企业面临着减产或创新转型的压力。锂渣在建材领域的使用量面临降低的风险，随着水泥价格下行，锂渣建材化所拥有的成本优势也进一步降低，因此有必要在锂渣建材化应用中进行技术创新来应对当前局势。一方面，建材领域目前仍然是能较大量消耗锂渣的方向，应在已有的基础上继续深入研究如何绿色环保低碳的将锂渣利用起来，顺应政策和市场的需

求；另一方面，我们需要大力探索建材化以外的锂渣资源利用化方向，比如利用锂渣硅铝质特点制备分子筛、利用锂渣水化活性制备增稠剂、利用多孔性制备吸附材料、作为造纸和橡胶填料、进行锂的二次提取回收等，但锂渣利用率较低，需要进一步研究或发掘更多利用方向。相较于锂辉石锂渣，锂云母锂渣目前堆存量日益增加，锂云母锂渣再利用的研究亟须开展。锂云母锂渣粉磨后比表面积大、高活性与含 Na 、 K 碱性离子等特性应得到利用，锂云母锂渣在玻璃材料、路基土等工程材料、加气混凝土材料中的应用较少，可从上述领域进行研究。今后需要对锂渣制定相关标准将其细致区分，根据锂渣成分、特性将其用到适合的领域。

4 结 论

(1) 锂辉石锂渣与锂云母锂渣都是以硅铝质矿物为主的工业固体废弃物，与目前常见的建材原料组分类似，进行无害化技术处理后放射性、重金属离子含量、浸出毒性等安全性指标皆符合相关标准要求，可应用于建材领域。

(2) 锂辉石锂渣与锂云母锂渣易磨性良好，10 min 粉磨后锂云母锂渣比表面积小于锂辉石锂渣，活性更高；30 min 粉磨后锂云母锂渣比表面积大于锂辉石锂渣，但活性更低。锂辉石锂渣与锂云母锂渣结构都含较多孔隙，相比锂辉石锂渣，锂云母锂渣总孔隙更少，平均孔隙孔径更大。锂云母锂渣的结构更利于构建骨架，与水化生成的凝胶形成致密的网络状胶凝体系。

(3) 研究表明锂辉石和锂云母锂渣都可作混凝土与水泥掺合料，锂辉石锂渣常用于烧制普通硅酸盐水泥熟料，锂云母锂渣适于制备墙体材料与烧结材料。未来锂渣建材化利用需着重研究无害化处理、全组分协同利用、高效活化等技术。

参考文献：

- [1] 徐璐,杨耀辉,颜世强,等. 我国黏土型锂矿提锂研究现状及前景展望[J]. [矿产综合利用](#), 2023(4):12-18.
XU L,YANG Y H,YAN S Q,et al. Lithium extraction from clay-type ore in China: Status and prospects[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2023(4):12-18.
- [2] 吴西顺,王登红,成艾颖,等. 全球锂铍铌钽矿产资源勘探开发新进展[J]. [矿产综合利用](#), 2024, 45(4):1-10+20.

- WU X S, WANG D H, CHENG A Y, et al. New progress in exploration and development of global Li-Be-Nb-Ta resources[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2024, 45(4):1-10+20.
- [3] 徐正震,梁精龙,李慧,等. 废旧锂电池正极材料中有价金属的回收工艺研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2022(4):119-122.
- XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research progress of recovery process of valuable metals in cathode materials of waste lithium batteries[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(4):119-122.
- [4] 李波,张莉莉,洪秋阳,等. 废弃锂电池电极材料中有价金属的赋存状态[J]. *矿产综合利用*, 2022(1):200-204.
- LI B, ZHANG L L, HONG Q Y, et al. Study on the occurrence state of valuable metals in waste lithium battery electrode material[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(1):200-204.
- [5] 张笑天,徐璐,黄斌,等. 废旧磷酸铁锂电池回收利用研究与产业化现状[J]. *矿产综合利用*, 2023(4):95-102.
- ZHANG X T, XU L, HUANG B, et al. Research and industrialization status of recycling of waste lithium iron phosphate batteries[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(4):95-102.
- [6] 蒋炜,刘铁成,李伟,等. 中国新能源汽车市场的高速增长对锂资源的需求与挑战[J]. *矿产勘查*, 2023, 14(10):1814-1824.
- JIANG W, LIU T C, LI W, et al. The rapid growth of China's new energy vehicle market demands and challenges lithium resources[J]. *Mineral Exploration*, 2023, 14(10):1814-1824.
- [7] 陈诗媛. 锂资源战略地位与经济价值分析[J]. *中国有色金属*, 2023(19):48-49.
- CHEN S Y. Analysis of the strategic position and economic value of lithium resources[J]. *China Nonferrous Metals*, 2023(19):48-49.
- [8] 郑明贵,刘丽珍,于明等. 中国锂资源安全评估与预警[J]. *地质通报*, 2023, 1-11.
- ZHENG M G, LIU L Z, YU M, et al. China's lithium resource security assessment and early warning [J]. *Geological Bulletin*, 2023, 1-11.
- [9] 梅亚军,李潇雨,李成秀,等. 四川可尔因选锂尾矿锂辉石再选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2023(4):83-87.
- MEI Y J, LI X Y, LI C X, et al. Re-election of spodumene from lithium processing tailings in Keeryin, Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(4):83-87.
- [10] 马艳红,孙志健,万丽,等. 常见外界离子影响锂辉石捕收剂性能的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2023(5):1-6.
- MA Y H, SUN Z J, WAN L, et al. Review on the influence of common external ions on the properties of spodumene collectors[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(5):1-6.
- [11] 孔会磊,任广利,李文渊,等. 西昆仑大红柳滩东含锂辉石花岗伟晶岩脉年代学和地球化学特征及其地质意义[J]. *西北地质*, 2023, 56(2):61-79.
- KONG H L, REN G L, LI W Y, et al. Geochronology, geochemistry and their geological significances of spodumene pegmatite veins in the dahongliutandong deposit, western Kunlun, China[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(2):61-79.
- [12] 何飞,高利坤,饶兵,等. 从锂云母中提锂及综合利用的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2022(5):82-89.
- HE F, GAO L K, RAO B, et al. Research progress on lithium extraction and comprehensive utilization from lepidolite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(5):82-89.
- [13] 李晓波,许浩,王航,等. 江西某钽铌尾矿中锂云母的浮选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2023(5):36-40.
- LI X B, XU H, WANG H, et al. Flotation research on recovery of lithionite from Ta-Nb tailing in Jiangxi[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(5):36-40.
- [14] 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 M, ZHAO X Y, CAO H, 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.
- [15] 苏慧,朱兆武,王丽娜,等. 矿石资源中锂的提取与回收研究进展[J]. *化工学报*, 2019, 70(1):10-23.
- SU H, ZHU Z W, WANG L N, et al. Research progress on the extraction and recovery of lithium from ore resources[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2019, 70(1):10-23.
- [16] CHOUBEY P K. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 89:119-137.
- [17] 罗仙平,杨志兆,张永兵,等. 宜春锂云母矿矿物学特征与选矿原则工艺的确定[J]. *稀有金属*, 2023, 47(10):1398-1411.
- LUO X P, YANG Z Z, ZHANG Y B, et al. Determination of mineralogical characteristics and mineral processing principles of Yichun lithium mica mine[J]. *Rare Metals*, 2023, 47(10):1398-1411.
- [18] 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 C M, HUANG S W, WANG Z Q, et al. Research progress on lithium extraction from lithium mica concentrate and comprehensive utilization of tailings[J]. *World Nonferrous Metals*, 2023(14):151-156.
- [19] 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 F, CHEN Z Y, SU X Q, 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.
- [20] 曾庆玲. 利用锂云母提锂渣制备白色复合硅酸盐水泥研究[J]. *江西建材*, 2023(9):8-11.
- ZENG Q L. Research on the preparation of white composite silicate cement using lithium mica extracted lithium slag[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2023(9):8-11.
- [21] 张兰芳,陈剑雄,岳瑜,等. 锂渣高强混凝土的试验研究[J]. *新型建筑材料*, 2005(3):29-31.
- ZHANG L F, CHEN J X, YUE Y, et al. Experimental study on lithium slag high-strength concrete[J]. *New Building Materials*, 2005(3):29-31.
- [22] 王雪,王恒,王强. 中国锂渣资源化利用研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(24):63-73.
- WANG X, WANG H, WANG Q. Research progress on the utilization of lithium slag resources in China[J]. *Materials Review*, 2022, 36(24):63-73.
- [23] 肖波,张荣华,胡卓强. 锂渣基辅助胶凝材料的制备及其对混凝土性能的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2023(10):82-86.
- XIAO B, ZHANG R H, HU Z Q. Preparation of lithium slag based auxiliary cementitious materials and their impact on concrete properties[J]. *Concrete and Cement Products*, 2023(10):82-86.
- [24] 胡明华,苏翠平,梁炯丰,等. 锂渣混凝土力学性能试验研究[J]. *混凝土*, 2023(5):113-114.
- HU M H, SU C P, LIANG J F, et al. Experimental study on the mechanical properties of lithium slag concrete[J]. *Concrete*, 2023(5):113-114.
- [25] 刘根生,计焕,曹文斌,等. 锂渣掺合料制备 C60 混凝土灌浆料试验研究[J]. *江西建材*, 2022(9):34-37.
- LIU G S, JI H, CAO W B, et al. Experimental study on the preparation of C60 concrete grouting material using lithium slag admixture[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2022(9):34-37.
- [26] 邓治平,苏翠平,梁炯丰. 锂渣掺量对混凝土力学性能的影响研究[J]. *混凝土*, 2023(11):93-95.
- DENG Z P, SU C P, LIANG J F. Study on the influence of lithium slag content on the mechanical properties of concrete[J]. *Concrete*, 2023(11):93-95.
- [27] 范信铭. 锂渣超高性能混凝土的流动性能、微观和宏观力学性能研究[J]. *山东化工*, 2023, 52(21):74-78+81.
- FAN X M. Research on the flow performance, micro and macro mechanical properties of lithium slag ultra-high performance concrete[J]. *Shandong Chemical*, 2023, 52(21):74-78+81.
- [28] 崔连久. 锂渣再生混凝土力学与抗冻性能试验研究[J]. *水利科学与寒区工程*, 2023, 6(10):59-61.
- CUI L J. Experimental study on the mechanical and frost resistance properties of lithium slag recycled concrete[J]. *Water Conservancy Science and Cold Region Engineering*, 2023, 6(10):59-61.
- [29] 孙惠惠. 不同锂渣对泡沫混凝土力学性能的影响研究[J]. *江西建材*, 2023(9):27-29.
- SUN H H. Research on the influence of different lithium slags on the mechanical properties of foam concrete[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2023(9):27-29.
- [30] 李宇航,温勇,韩国旗,等. 荷载与锂渣掺量对混凝土氯离子扩散性与气体渗透性的影响[J]. *科学技术与工程*, 2023, 23(13):5693-5699.
- LI Y H, WEN Y, HAN G Q, et al. The influence of load and lithium slag content on chloride ion diffusion and gas permeability of concrete[J]. *Science, Technology and Engineering*, 2023, 23(13):5693-5699.
- [31] 陈磊伟. 碱激发锂渣复合胶凝材料性能及水化机理研究[D]. 南昌:华东交通大学,2023.
- CHEN L W. Research on the properties and hydration mechanism of alkali activated lithium slag composite cementitious materials [D]. Nanchang:East China Jiaotong University, 2023.
- [32] 孙红艳. 大掺量锂渣对混凝土抗压强度和干燥收缩的影响[J]. *市政技术*, 2023, 41(1):31-35.
- SUN H Y. The effect of high content lithium slag on the compressive strength and drying shrinkage of concrete[J]. *Municipal Technology*, 2023, 41(1):31-35.
- [33] 何燕,刘数华,宁旻,等. 热活化锂渣-水泥胶砂力学强度及水化性能研究[J]. *非金属矿*, 2020, 43(5):99-102.
- HE Y, LIU S H, NING J, et al. Study on the mechanical strength and hydration performance of thermally activated lithium slag cement sand[J]. *Non-metallic Mines*, 2020, 43(5):99-102.
- [34] 博群. 模拟酸雨环境下掺锂渣混凝土构件受力性能数值分析[D]. 南昌:华东交通大学, 2018.
- BO Q. Numerical analysis of the mechanical performance of lithium slag concrete components under simulated acid rain environment [D]. Nanchang:East China Jiaotong University, 2018.
- [35] 翌舒. 拟酸雨腐蚀后锂渣钢筋混凝土受压构件力学性能研究[D]. 南昌:华东交通大学, 2016.
- YI S. Research on the mechanical properties of lithium slag reinforced concrete compression members after simulated acid rain corrosion [D]. Nanchang:East China Jiaotong University, 2016.
- [36] 聂行. 模拟酸雨环境下掺锂渣钢筋混凝土梁纯弯性能研究[D]. 南昌:华东交通大学, 2016.
- NIE X. Research on the pure bending performance of

reinforced concrete beams with lithium slag under simulated acid rain environment [D]. Nanchang:East China Jiaotong University, 2016.

[37] 费文斌. 利用锂渣代替粘土烧制水泥熟料的试验[J]. 水泥, 1999(1):5-7.

FEI W B. Experiment on using lithium slag instead of clay to burn cement clinker[J]. Cement, 1999(1):5-7.

[38] 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. Research on the application of lithium slag in the cement industry[J]. Cement Technology, 2001(5):57-58.

[39] MA X B. Exploring the influence of sodium nitrite on the early-age freeze resistance of low-carbon sulfoaluminate cement (SAC)[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 84:108489

[40] ZHANG H R, JI T, LIU H, et al. Improving the sulfate resistance of recycled aggregate concrete (RAC) by using surface-treated aggregate with sulfoaluminate cement (SAC)[J]. Construction and Building Materials, 2021, 297:123535.

[41] 胡彪,曾亮,姜建松. 锂渣免烧砖研究[J]. 江西建材, 2021(6):16-18.

HU B, ZENG L, JIANG J S. Research on lithium slag unburned bricks[J]. Jiangxi Building Materials, 2021(6):16-18.

[42] 黎奉武. 利用锂云母渣及低品位铝矾土制备硫铝酸盐水泥的研究[D]. 南昌:南昌大学, 2012.

LI F W. A study on the preparation of sulfoaluminate cement using lithium mica slag and low-grade bauxite [D]. Nanchang:Nanchang University, 2012

[43] 曾传林. 利用氯化法锂云母提锂渣烧制轻质陶粒的研究[D]. 南昌:南昌大学, 2012.

ZENG C L. A study on the production of lightweight ceramic particles from lithium mica slag extracted by chloride method [D]. Nanchang: Nanchang University, 2012.

[44] 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.

HUANG Z Y. Preparation and performance study of ceramic materials based on lithium mica leaching residue [D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.

[45] H. XIONG, J. SUN, C. LIU, et al. Study on sintering behavior and properties of lithium slag-based foamed ceramics [J]. Journal of Non-Crystalline Solids 617 (2023).

[46] 常星岚,陈瑶姬,顾雅洁,等. 粉煤灰-锂渣基发泡陶瓷的制备及性能研究[J]. 耐火材料, 2024(1):1-9.

CHANG X L, CHEN Y J, GU Y J, et al. Preparation and performance study of fly ash lithium slag based foam ceramics[J]. Refractory materials, 2024(1):1-9.

Comparison of the Characteristics of Domestic Lithium Ores and Lithium Slag and its Application for Building Materialsization: A Review

CHEN Zhongfa¹, SONG Xinjun¹, ZHANG Yuyue², LU Ya^{1,3}

(1.Jiangxi Provincial Research and Design Institute of Building Materials Co., Ltd., Jiangxi Engineering and Technology Research Center for Safety of Solid Waste Building Materials Products, Nanchang, Jiangxi 330001, China; 2.Marquette University, Wisconsin, USA; 3.Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150000, China)

Abstract: Lithium slag is a new type of large and difficult to treat solid waste that has emerged with the booming development of the lithium battery industry. Due to its complex composition, there are differences in the characteristics of different lithium slag. The article tested lithium pyroxene and lithium mica slag by characterization means such as XRF, XRD, physical property test, SEM test, and pore structure test, and studied the physical and chemical properties of lithium pyroxene and lithium mica slag. Based on experimental research and conclusions from previous studies, this article provides a comprehensive analysis of lithium ore characteristics, lithium extraction processes, lithium slag properties, and lithium slag storage conditions. After treatment, lithium slag exhibits pozzolanic activity and can be utilized as a building material in applications such as concrete and cement products, cement, wall materials, and sintered materials. The article elucidates the similarities and differences between lithium spodumene and lithium mica slag in their building material applications. It also proposes reasonable suggestions for future lithium slag resource reuse pathways based on the distinct characteristics of different slags, providing reference for the sustainable development of the lithium battery industry.

Keywords: lithium slag; spodumene; lithium mica; building materials