



# 锂云母生产锂盐过程中产生的浸出渣理化特性分析

刘想<sup>1,2</sup>, 林晔<sup>1</sup>, 岳波<sup>2,✉</sup>, 孟棒棒<sup>2</sup>, 程凌云<sup>2</sup>, 张曼颖<sup>1,2</sup>

1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 110168; 2. 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012

**摘要** 锂行业发展面临的困境之一是锂云母浸出渣组成复杂导致其环境特性不清和资源化利用消纳少。为探索绿色低碳的锂云母浸出渣无害化处理技术, 采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、电感耦合等离子体 (ICP) 等仪器和水平振荡法、硫酸硝酸法、改进 BCR 提取等方法研究江西某企业锂云母浸出渣的综合理化特性。结果表明, 锂云母浸出渣中主要化学成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$ , 质量分数分别为 25.63%、18.55% 和 18.66%; 物相组成为蓝方石 (41%)、长石 (20%)、石膏 (17%)、白榴石 (16%)、浊沸石 (5%) 和萤石 (1%); 锂云母浸出渣中重金属 Cd、Zn、As、Tl、Mn、Pb、Be 的质量分数分别超过江西省土壤背景值 (A 层土壤中位值) 100、18.78、17.37、11.31、11.29、9.55、7.65 倍。水平振荡法下浸出液中 F 的浸出浓度超出《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 一级标准的 1.32 倍。锂云母浸出渣中 Be、Se、Pb 主要以弱酸可提取态存在, 环境风险最大。研究结果分析了硫酸盐焙烧法产生的锂云母浸出渣的理化性质和毒性特征, 为锂云母浸出渣的无害化处理以及资源化利用来降低其环境污染风险提供了基础数据。

**关键词** 锂云母浸出渣; 理化特性; 浸出毒性; 无害化处理; 资源化利用

随着锂盐产品在混合动力汽车电池和便携式电子设备等新用途领域的不断扩展, 碳酸锂和氢氧化锂的需求持续增长<sup>[1]</sup>。据 2023 年数据显示, 国内超过 85% 的锂盐产品源自锂矿石提锂, 主要包括锂辉石和锂云母两种类型<sup>[2]</sup>, 在锂辉石提取过程中, 每生产 1 t 碳酸锂会产生 8~10 t 的锂渣<sup>[3-4]</sup>, 而锂云母的提锂过程则会产生 30~40 t 锂渣<sup>[5]</sup>。这些大量产生的锂渣难以找到有效的方法来实现它们的高效利用和转化, 导致其无法被完全消纳, 目前主要通过建设室内库房堆存、填埋和筑坝等方式处理<sup>[6]</sup>。大量锂渣的堆积不仅占用土地资源, 而且在锂提取过程中产生的化学物质存在长期浸出有害离子的风险, 导致土地和水资源的安全危机<sup>[7-9]</sup>。因此, 锂渣的综合特性分析对环境保护具有重要意义。

目前, 国内外研究学者对锂渣的研究主要集中在有价金属回收、资源化利用和材料制备等方面。例如, 王淑影等<sup>[10]</sup>发明了从锂渣中回收高纯锂的技术, 有效降低了锂回收利用的成本。叶江南等<sup>[11]</sup>发明了从锂辉石硫酸锂渣中高效回收钾的工艺, 适用于大规模工业化生产。DONG 等<sup>[12]</sup>研究发现在 700 °C、1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 浓度下锂渣展现出良好的力学性能, 并可作为水泥的替代产品, 同时减少成本和 CO<sub>2</sub> 的排放。GU 等<sup>[13]</sup>用锂渣和钢渣替代水泥, 锂渣促进了钢渣的水化反应。AMIN 等<sup>[14]</sup>研究发现 20%~40% 锂渣置换水泥作为混凝土的潜在补充胶凝材料可以提高混凝土抗压强度。HE 等<sup>[15]</sup>将锂渣用作补充胶凝材料部分替代水泥或硅粉制备超高性能混凝土。SHAH 等<sup>[16]</sup>用锂渣和高炉矿渣为硅酸铝前驱体, 无水硅酸钠为碱性活性剂, 在室温条件下制备出单组份地聚合物。罗志鹏等<sup>[17]</sup>通过试验发现锂渣取代 0%~60% 的细集料时, 可制备出满足二级公路要求的道路水稳基层材料。LI 等<sup>[18]</sup>将锂渣、粉煤灰、高岭石、钠长石按照 40:40:10:10 比例制备成小球, 在高温下焙烧生产轻质陶粒。GAO 等<sup>[19]</sup>将锂渣和受污染土壤结合烧制性能良好的可持续轻骨料。王春雪等<sup>[20]</sup>利用锂渣的粘土物理特性, 结合磷尾矿粉中的矿质元素, 共同组成人造栽培基质的矿质部分。研究表

收稿日期: 2024-08-08 录用日期: 2024-11-02

第一作者: 刘想 (2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为固体废物污染防治, 1252718345@qq.com

✉通信作者: 岳波 (1980—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为固体废物污染防治, yuebo@craes.org.cn

明, 尽管锂云母浸出渣的资源化利用潜力被广泛认可, 但实际应用却相对有限。这一现象的主要原因在于锂云母浸出渣的组成具有高度复杂性, 且不同处理工艺所得锂渣的理化特性及其环境安全性存在显著差异。因此, 为了有效推进锂云母浸出渣的大规模资源化利用, 对其理化性质和潜在毒性特征进行深入分析和系统整理。

为此, 选取江西宜春某企业硫酸盐焙烧法下产生的锂云母浸出渣为研究对象, 采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、电感耦合等离子体 (ICP) 等仪器和水平振荡法、硫酸硝酸法、改进 BCR 提取等方法分析江西某企业锂云母浸出渣的综合理化特性, 为锂云母浸出渣科学处理处置和环境保护提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原材料获取与处理

采集江西宜春某企业利用锂云母精矿硫酸盐焙烧工艺制备锂盐产品时产生的浸出渣。依照梅花取样法, 采集 50 kg, 并采用 10 号塑封袋双层密封保存运至实验室冷库保存、待用。如图 1 所示, 为锂云母浸出渣样品, 锂云母浸出渣外观为灰褐色, 粒径极细, 质地类似粘土, 经初步检测锂云母浸出渣密度为  $0.86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 含水率为 23.64%。

### 1.2 实验设备(见表 1)

### 1.3 分析测试及实验方法

将锂云母浸出渣进行预处理后, 根据《固体废物 22 种金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ781-2016)<sup>[21]</sup> 测锂云母浸出渣中重金属的质量分数; 根据《固体废物氯化物的测定离子选择性电极法》(GB/T 15555.11-1995)<sup>[22]</sup> 测锂云母浸出渣中氯化物的质量分数; 根据《水质无机阴离子 ( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的测定离子色谱法》(HJ 84-2016)<sup>[23]</sup> 测定锂云母浸出渣中阴离子的质量分数。

为评估锂云母浸出渣在一般环境条件下的浸出行为, 依据《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557-2010)<sup>[24]</sup> 进行模拟浸出实验, 将锂渣样品经  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干后过  $3 \text{ mm}$  筛进行浸出, 取  $50 \text{ g}$  样品置于  $1 \text{ L}$  提取瓶中并以液固比  $10:1$  的比例添加纯水做浸提剂, 在室温条件下以  $(110\pm 10) \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的频率于水平振荡仪上振荡  $8 \text{ h}$ , 静置  $16 \text{ h}$  后取上清液过  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  滤膜转移至  $50 \text{ mL}$  离心管中, 每份样品制作 3 组平行样以消除随机误差; 为模拟极端条件下的浸出情况, 如填埋场有机酸的浸出、酸雨条件下的淋溶等, 选择《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)<sup>[25]</sup> 进行浸出实验, 将锂渣样品经  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干后过  $9.5 \text{ mm}$  筛进行浸出, 取  $150 \text{ g}$  样品置于  $2 \text{ L}$  提取瓶中并以液固比  $10:1$  加入浸提剂 (浓硫酸:浓硝酸质量比  $2:1$  混合液加入到试剂水中), 在室温条件下以  $(30\pm 2) \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的频率于翻转,



图 1 锂云母浸出渣样品图

Fig. 1 Sample diagram of lepidolite leaching slag

表 1 实验设备  
Table 1 Experimental equipment

设备名称	型号	厂家
烘箱	DKN602	日本yamato
X射线衍射仪	D8 Advance X射线衍射仪	布鲁克
波长色散X射线荧光光谱仪	ARL ADVANT XP+	赛默飞
扫描电镜	S4800 场发射扫描电子显微镜	日立
氟离子计	PXSJ-227L	/
离子色谱仪	ICS3000	戴安
原子荧光光度计	AFS-2202E	北京海光仪器有限公司
电感耦合等离子体发射光谱仪	iCAP7200 DUO	赛默飞
翻转振荡器	GGC-D	北京国环高科自动化技术研究院
水平振荡器	GGC-9	北京国环高科自动化技术研究院

振荡仪上振荡 18 h 后取上清液过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜转移至 50 mL 离心管中，每份样品制作 3 组平行样以消除随机误差。根据图 2 改进 BCR 顺序提取法进行实验确定锂云母浸出渣中重金属形态分布<sup>[26]</sup>。

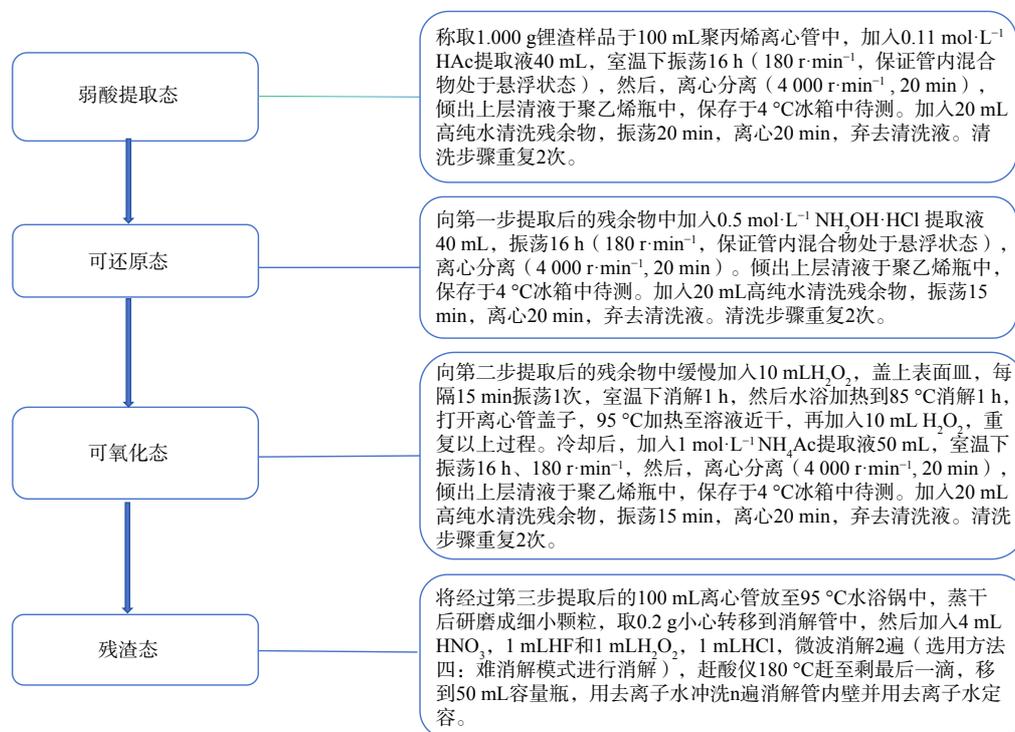


图 2 锂云母浸出渣改进 BCR 顺序提取法

Fig. 2 Improved BCR sequential extraction method for lepidolite leaching slag

## 1.4 分析方法

采用 Origin2019、Visio2010、WPS Office6 Excel 软件对锂云母浸出渣的数据进行了分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锂云母浸出渣的化学组成

为直观全面的认识锂云母浸出渣的化学组成，选取硫酸盐焙烧法产生的锂云母浸出渣进行测试表征，并收集食盐压煮法产生的锂云母浸出渣化学组成数据加以分析。由表 2 可知，硫酸盐焙烧法产生的锂云母浸出渣中主要包括 Si、Al 和 Ca 元素，主要化学组成成分为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO，质量分数分别为 25.63%、18.55% 和 18.66%，钙硅铝比值（Ca/Si+Al）小于 1，这一特征表明锂云母浸出渣具有潜在的火山灰活性<sup>[27]</sup>。这与 ZOU 等<sup>[28]</sup> 对锂云母浸出渣的研究结果类似。此外，从锂云母浸出渣中检测到的碱金属氧化物质量分数相对较高，这些氧化物主要是高温煅烧过程中形成的。具体而言，Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的存在，主要源于焙烧过程中添加的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，这些易溶的钠、钾盐也可能会导致堆存地的生态环境危害<sup>[30]</sup>；硫酸盐焙烧法产生的

表 2 江西某硫酸盐焙烧法和食盐压煮法产生的锂云母渣化学成分质量分数

Table 2 The chemical composition content of lepidolite residue produced by sulfate roasting method and salt pressure cooking method in Jiangxi

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	F	Rb <sub>2</sub> O	MnO	工艺	来源
25.63	18.55	18.66	3.00	4.44	1.18	11.31	5.97	0.10	3.39	0.50	0.46	硫酸盐焙烧	本研究
20.85	17.22	28.55	3.21	5.36	1.26	13.21	3.01	—	—	—	—	硫酸盐焙烧	[28]
47.62	21.56	2.02	0.48	3.05	0.12	0.03	10.68	3.46	—	—	—	食盐压煮	[29]

锂云母浸出渣中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量分数为 3.00%，相较于食盐压煮法中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的质量分数，做陶瓷原料会影响陶瓷的白度。有实验研究表明<sup>[31]</sup>，CaO 质量分数高于 10% 时，锂云母浸出渣的水硬性表现更佳，硫酸盐焙烧法产生的锂云母浸出渣中 CaO 质量分数约为食盐压煮法 CaO 质量分数的 9.24 倍，ZOU 等<sup>[28]</sup> 的研究中 CaO 质量分数也约为食盐压煮法 CaO 质量分数的 14.13 倍，综上可知，硫酸盐焙烧法产生的锂云母浸出渣水硬性能更好。

### 2.2 锂云母浸出渣的物相组成和微观形貌

通过 X 射线衍射图谱，得到硫酸盐焙烧法下锂云母产生的浸出渣的物相组成。如图 3 所示，锂云母浸出渣主要由蓝方石（化学式为  $(\text{Na,Ca})_{4-8}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)_{1-2}$ ）、长石  $((\text{Ca,Na})(\text{Al,Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ 、石膏  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  和白榴石  $(\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6))$  组成，分别占比 41%、20%、17% 和 16%，以及少量浊沸石  $(\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  和萤石  $(\text{CaF}_2)$ ，分别占比 5% 和 1%。其中蓝方石、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<sup>[32]</sup>。这与 WANG 等<sup>[33]</sup> 对锂渣物相组成研究的结果大致相同。

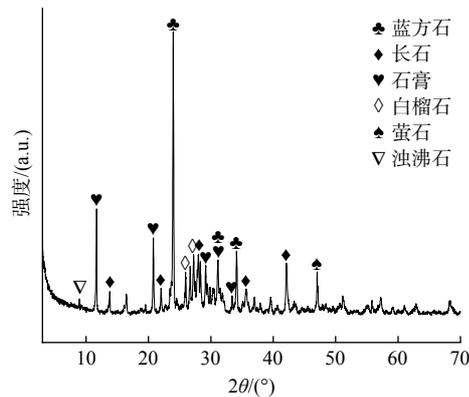


图 3 锂云母浸出渣 XRD 图  
Fig. 3 XRD image of lepidolite leaching slag

图 4 所示为锂云母浸出渣经 50、20、10、5、1  $\mu\text{m}$  分辨率的电子显微镜观察下的微观结构。由图可知，锂云母浸出渣无固定形状，主要为块状。进一步观察显示锂云母浸出渣结构紧凑，相互交织形成牢固致密的空间结构，锂云母浸出渣的内部结构使其有作为辅助胶凝材料的资源化潜力<sup>[32,34]</sup>。陈洁静等<sup>[35]</sup> 通过计算机层析成像 (CT) 技术发现锂渣的适量加入可以优化再生混凝土的孔隙结构，促进内部结构致密化与孔隙分布均匀化。

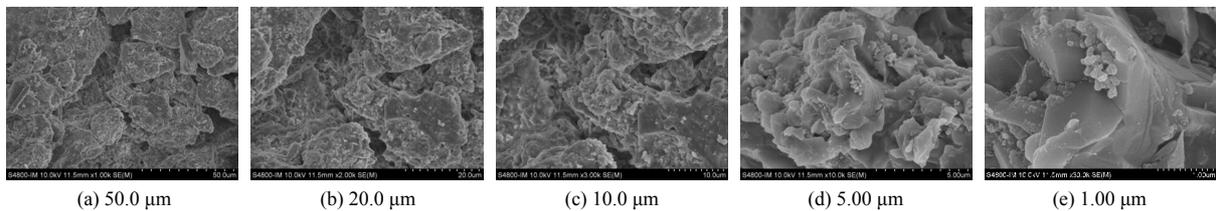


图 4 锂云母浸出渣 SEM 图  
Fig. 4 SEM image of lepidolite leaching slag

### 2.3 锂云母浸出渣的重金属质量分数

如图 5 所示，锂云母浸出渣中重金属 Mn 的质量分数相对较高，达到  $2\ 530\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。重金属质量分数  $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Be} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Tl} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co}$ ，与江西省土壤背景值相比 (A 层土壤中位值)<sup>[36]</sup>，硫酸盐焙烧法下锂云母浸出渣重金属质量分数除 Ba、Cu、V、Cr、Ni、Co 外均偏高；Cd 质量分数约为江西省土壤背景值的 100 倍，Zn 为 18.78 倍，As 为 17.37 倍，Tl 为 11.31 倍，Mn 为 11.29 倍，Pb 为 9.55 倍，Be 为 7.65 倍，其中 As 还超出《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB36600-2018) 第二类用地管制值 ( $140\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 的 1.53 倍。鉴于这些金属在环境中的累积性以及部分金属的不可降

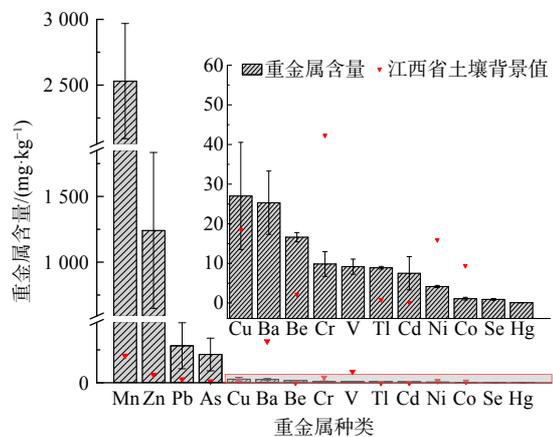


图 5 锂云母浸出渣重金属质量分数  
Fig. 5 Heavy metal content of lepidolite leaching slag

解性, 在后续资源化利用中需关注其长期释放的规律和潜在影响。

#### 2.4 锂云母浸出渣的主要阴离子质量分数

锂云母浸出渣中主要阴离子质量分数如表3所示。其中, 氟化物质量分数为  $1\,202\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 主要来自锂云母的共生矿物萤石; 硫酸根离子质量分数为  $54\,450\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 主要来自硫酸盐焙烧工艺中添加的硫酸盐。氯离子质量分数相对较少, 但Cl<sup>-</sup>对混凝土钢筋的腐蚀作用限制锂云母浸出渣在混凝土中的用量。有研究表明<sup>[37]</sup>, 锂云母渣中的磷离子比氟离子更容易溶出, 因为F主要以CaF<sub>2</sub>形式存在, 且与中性环境相比, 碱性环境下溶出率更高, 2种离子溶出量比例约为1:1。

#### 2.5 锂云母浸出渣的浸出毒性

由于锂云母渣堆存场所和堆存环境的不同, 可能会导致重金属的浸出结果不同<sup>[38]</sup>。为模拟不同堆存环境, 分别采用水平振荡法和硫酸硝酸法对锂云母渣中各污染物的浸出浓度进行了检测, 检测结果见表4。锂云母浸出渣在水平振荡法和硫酸硝酸法下测得的pH值分别为8.12和8.05。锂云母渣浸出液在水平振荡法下Be、Cr、Mn、Cu、Zn、As、Cd、Tl、Pb、F的浸出浓度分别为0.0002、0.0100、0.0463、0.0276、0.0051、0.0147、0.0004、0.0286、0.0052、 $13.1875\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其中F的浸出浓度超标, 约为《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级标准的1.32倍, 锂云母渣浸出液中F浓度高原因是碳酸锂生产过程中压滤过程不彻底, 造成F元素进入锂渣中, 在后续堆存过程中会随渗滤液以可溶性盐形式流失, 如果锂渣填埋场防渗效果差, 那这些污染物将会进入自然环境中, 对周边环境造成严重污染。此外, 硫酸硝酸法测得的Be、Cr、Mn、Cu、Zn、As、Cd、Tl、Pb的浸出浓度虽然高于水平振荡法, 但均未超过《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)浓度限值。

#### 2.6 锂云母浸出渣的重金属的形态分布

重金属的形态直接决定着重金属在环境中的迁移性和生物有效性。图6所示为锂云母浸出渣重金属形态分布。锂云母浸出渣中Be、Se、Pb主要以弱酸可提取态(77%、55%、50%)存在, 是最容易迁移释放到环境中且最易被生物吸收利用的形态, 对环境安全具有一定的潜在风险; As主要以可还原态(60%)存在, 其可能的原因是由于与铁锰氢氧化物具有较强的结合能力所致<sup>[41]</sup>, 其次为弱酸提取态(16%)和可氧化态(15%), 其可迁移性相对较低; Cd、Cr、Ni主要以可氧化态(40%、37%、89%)存在, 其中Cd其次以弱酸提取态(32%)、Cr其次以可还原态(36%)、Ni其次以残渣态(8%)存在, 潜在生物有效性较低; Mn、Cu、Tl、Zn、Fe主要以残渣态存在, 其占比分别为56%、43%、45%、42%、

表3 硫酸盐焙烧法锂云母浸出渣中主要阴离子质量分数

样品名称	氟化物	硫酸根离子	氯离子	磷酸根离子
A	1 202	54 500	250.5	<1.244

表4 锂云母浸出渣硫酸硝酸法和水平振荡法浸出毒性结果

元素	水平振荡法	GB 8978-1996 一级标准 <sup>[39]</sup>	硫酸硝酸法	GB 5085.3-2007 标准 <sup>[40]</sup>
Be	0.0002	0.005	0.0005	0.02
Cr	0.0100	1.5	0.0125	15
Mn	0.0463	2	0.3399	/
Cu	0.0276	0.5	0.0675	100
Zn	0.0051	2	0.0100	100
As	0.0147	0.5	0.1593	5
Cd	0.0004	0.1	0.0017	1
Tl	0.0286	/	0.0303	/
Pb	0.0052	1	0.0132	5
F	13.1875	10	10.635	100

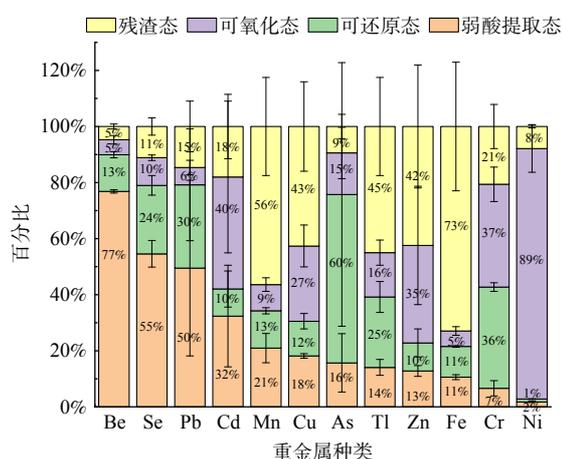


图6 锂云母浸出渣中重金属BCR形态分布

Fig. 6 Speciation distribution of heavy metal BCR in lepidolite leaching slag

73%，生物有效性差，在矿物结构不被破坏的前提下很难释放出来。

### 3 结论

1) 锂云母浸出渣中主要化学组成是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$ ，质量分数分别为 25.63%、18.55% 和 18.66%；物相组成主要为蓝方石、长石、石膏和白榴石，分别占比 41%、20%、17% 和 16%，和少量浊沸石和萤石，分别占比 5% 和 1%。

2) 锂云母浸出渣中重金属质量分数  $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Be} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Tl} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co}$ ，其中 Mn 的质量分数最高，达到  $2\,530\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与江西省土壤背景值相比，Cd、Zn、As、Tl、Mn、Pb、Be 分别超过江西省土壤背景值的 100、18.78、17.37、11.31、11.29、9.55、7.65 倍，在资源化利用中需关注其长期释放规律。

3) 锂云母浸出渣中 Be、Cr、Mn、Cu、Zn、As、Cd、Tl、Pb 的浸出浓度均未超过《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 浓度限值；水平振荡法下浸出液中 F 的浸出浓度超出《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 一级标准的 1.32 倍；锂云母浸出渣中 Be、Se、Pb 主要以弱酸可提取态存在，As 主要以可还原态存在，Cd、Cr、Ni 主要以可氧化态存在，Mn、Cu、Tl、Zn、Fe 主要以残渣态存在。Be、Se、Pb 环境风险最大。

### 参考文献

- [1] LIU Z, WANG J X, JIANG Q K, 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(7): 1184-1193.
- [2] GAO T M, FAN N, CHEN W, et al. Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost[J]. *China Geology*, 2023, 6(1): 137-153.
- [3] HE Z H, LI L Y, DU S G. Mechanical properties, drying shrinkage, and creep of concrete containing lithium slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 147: 296-304.
- [4] CHEN D, HU X, LU S, et al. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 59: 148-151.
- [5] 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.
- [6] TAN H B, LI M G, HE X Y, 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.
- [7] ZHAI M Y, ZHAO J H, WANG D M, et al. Hydration properties and kinetic characteristics of blended cement containing lithium slag powder[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 39: 102287.
- [8] CHEN Z W, WU S P, XIAO Y, et al. Effect of hydration and silicone resin on basic oxygen furnace slag and its asphalt mixture[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 392-400.
- [9] LUO X F, HUANG L, YAN L B, et al. Preparation of geopolymers from thermally activated lithium slag: Activity enhancement and microstructure[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 88: 109256.
- [10] 王淑影, 张承慈, 程新燕. 一种从锂渣中回收高纯锂的系统[P]. 上海市: cn2024068094u, 2024-02-09.
- [11] 叶江南, 林伟军, 查建军. 一种从硫酸锂渣中提取钾的工艺[P]. 浙江省: cn117602651a, 2024-02-27.
- [12] DONG J L, CHEN L W, LI L H, 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.
- [13] GU X W, WANG H Y, ZHU Z, et al. Synergistic effect and mechanism of lithium slag on mechanical properties and microstructure of steel slag-cement system[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 396: 131768.
- [14] AMIN M T E, SARKER P K, SHAIKH F U A. Transport properties of concrete containing lithium slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 416: 135073.
- [15] 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.
- [16] SHAH S F A, CHEN B, AHMAD M R, et al. Development of cleaner one-part geopolymer from lithium slag[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 291: 125241.
- [17] 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.
- [18] LI C B, ZHANG G F, LIU D Z, et al. Preparation of lightweight ceramsite from solid waste lithium slag and fly ash[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 398: 132419.
- [19] GAO W B, JIAN S W, LI X G, 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.
- [20] 王春雪, 刘润哲, 王孟来, 等. 一种基于冶金锂渣的人造栽培基质及其制备方法和应用[P]. 云南省: cn117502178a, 2024-02-06.
- [21] 环境保护部. 固体废物 22 种金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 781—2016[S]. 北京: 2016.
- [22] 国家环境保护局科技标准司, 国家技术监督局. 固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法: GB/T 15555.11-1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [23] 国家环境保护部科技标准司. 水质 无机阴离子 ( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的测定 离子色谱法: HJ 84-2016[S]. 北京: 中国环

- 境科学出版社, 2016.
- [24] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法: HJ 557-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [25] 国家环境保护总局科技标准司. 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法: HJ/T 299-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [26] 王亚平, 黄毅, 王苏明, 等. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报, 2005(8): 728-734.
- [27] NATH S K, KUMAR S. Evaluation of the suitability of ground granulated silico-manganese slag in portland slag cement[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 125: 127-134.
- [28] ZOU Z, SONG L, XIE X D, et al. Physical and chemical properties of lithium slag and experiment on preparation of artificial aggregate using alkali-activation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2024, 45(1): 199-206.
- [29] 李金臻. 白色超高性能混凝土的制备与性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- [30] 王世俊, 郭越福, 官长平, 等. 锂冶炼渣综合利用研究进展[J]. 现代矿业, 2022, 38(12): 252-255.
- [31] 张建国, 陈环, 闫润旺. 工业废渣的分类[J]. 岩土工程学报, 1997(3): 116-118.
- [32] 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/OL]. 矿产综合利用[2024-08-05].
- [33] 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]. *Construction and Building Materials*, 2019, 203: 304-313.
- [34] 张伟, 王喜波, 刘杨. 锂渣对混凝土力学性能影响机理研究的进展[J]. 新世纪水泥导报, 2024, 30(2): 11-15.
- [35] 陈洁静, 秦拥军, 肖建庄, 等. 基于 CT 技术的掺锂渣再生混凝土孔隙结构特征[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(6): 1179-1186.
- [36] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 中国环境科学出版社, 1990.
- [37] 朱本谦, 陈清蓉, 朱修昆, 等. 锂云母渣缓凝机理研究及改性效果验证[J]. 材料导报, 2023, 37(S1): 265-268.
- [38] 聂霄悍, 雷学文, 刘磊, 等. 堆存陈化中电解锰渣重金属形态及环境风险演化[J]. 中国环境科学, 2024, 44(1): 242-250.
- [39] 中华人民共和国国家环境保护局. 污水综合排放标准: GB8978-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [40] 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB5085.3-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [41] 柴小平, 母清林, 余运勇, 等. 舟山渔场潮间带沉积物重金属形态分布特征及生态风险分析[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(8): 1054-1060+1067.

(责任编辑: 陶雪)

## Physicochemical properties analysis of leaching slag generated in the process of lithium salt production from lepidolite

LIU Xiang<sup>1,2</sup>, LIN Ye<sup>1</sup>, YUE Bo<sup>2,\*</sup>, MENG Bangbang<sup>2</sup>, CHENG Lingyun<sup>2</sup>, ZHANG Manying<sup>1,2</sup>

1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, 110168, China; 2. Institute of Solid Waste Pollution Control Technology, Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China

\*Corresponding author, E-mail: [yuebo@craes.org.cn](mailto:yuebo@craes.org.cn)

**Abstract** One of the difficulties faced by the development of the lithium industry is the complex composition of lepidolite leaching slag, which leads to unclear environmental characteristics and low resource utilization and consumption. In order to explore the harmless treatment technology of green and low-carbon lepidolite leaching slag, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), inductively coupled plasma (ICP) and other instruments and horizontal oscillation method, sulfuric acid nitric acid method, improved BCR extraction and other methods were used to study the comprehensive physical and chemical characteristics of lepidolite leaching slag of a company in Jiangxi. The results showed that the main chemical components in the lepidolite leaching slag were SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO, and the mass fractions were 25.63%, 18.55% and 18.66%, respectively. The phase composition was blue ashlarite (41%), feldspar (20%), gypsum (17%), white garnet (16%), turbidite zeolite (5%) and fluorite (1%). The mass fractions of heavy metals Cd, Zn, As, Tl, Mn, Pb and Be in lepidolite leaching slag exceeded the soil background value (median soil value of layer A) in Jiangxi Province by 100, 18.78, 17.37, 11.31, 11.29, 9.55 and 7.65 times, respectively. The leaching concentration of F<sup>-</sup> in the leaching solution under the horizontal oscillation method exceeds 1.3 times of the first-class standard of the "Comprehensive Sewage Discharge Standard" (GB8978-1996). Be, Se and Pb in lepidolite leaching slag mainly exist in the extractable state of weak acid, and the environmental risk was the greatest. The results of this study analyzed the physicochemical properties and toxicity characteristics of lepidolite leaching slag produced by sulfate roasting method, and provided basic data for the harmless treatment and resource utilization of lepidolite leaching slag to reduce its environmental pollution risk.

**Keywords** lepidolite leaching slag; physicochemical properties; leaching toxicity; harmless treatment; resource utilization