

锂渣用作充填胶凝材料试验研究

牛 禾,伍赠玲,刘 强

(厦门紫金矿冶技术有限公司)

摘要:锂渣是铁锂云母生产碳酸锂过程中产生的固体废物,通常富含氧化硅、氧化铝、氧化钙和氧化铁,同时焙烧后的锂渣可产生玻璃相,是制备建筑材料的潜在前驱体。通过检测锂渣的物理化学特性,设计了激发剂改善锂渣-水泥充填配比试验,测试充填体 7 d 和 28 d 抗压强度,并利用 Design-Expert 软件优化混料配方。结果表明,优化后的锂渣充填体 28 d 抗压强度达到充填要求,其可替代水泥作为井下充填胶凝材料,降低充填成本,实现固废资源化利用。

关键词:锂渣;胶凝材料;井下充填;火山灰活性;固废资源化

中图分类号:TD926.4

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)05-0088-04

doi:10.11792/hj20240517

引 言

20 世纪 90 年代初以来,全球新能源、新材料产业急速发展,锂深加工产品越来越受到关注。随着传统化石燃料资源的逐渐枯竭和日益增加的碳排放,新能源储能材料异军突起,需求旺盛,属于新兴朝阳产业^[1]。锂电池作为主要储能材料在新能源汽车产业应用广泛,电池行业的锂消耗量在 2015 年超过玻璃陶瓷行业,成为最大的锂资源消耗门类。近年来,中国锂电池行业高速发展,其产能占全球产能的 70 % 以上^[2]。根据国际能源署(International Energy Agency, IEA)发布的 *The global EV outlook* (2020),预计锂矿的需求量将增加至每年 185 000 t^[1]。随着碳酸锂、氢氧化锂和氯化锂等锂盐行业的飞速发展,相应的工业废渣量也会逐渐增加。一般而言,每生产 1 t 锂盐,将产生 8 ~ 10 t 锂渣,按照 2022 年中国碳酸锂产量 39.5 万 t 计算,锂渣年产量约 400 万 t,锂渣固废处置将成为中国环境保护的重要压力来源。

矿山开采会造成大面积的地下采空区,而利用一般固废进行矿山充填不仅可以实现固废的绿色环保处置,同时降低了地表塌陷和尾矿库溃坝风险^[3]。传统矿山充填的主要胶凝材料为水泥,其成本占充填成本的 75 %^[4],且传统水泥碳排放量高。掺入具有火山灰活性的粉煤灰^[5]、矿渣^[6]等工业固废,可以有效降低成本,减少碳足迹。锂渣由于火山灰活性差异大,用于制备充填胶凝材料的相关研究较少。贺严等^[7]通过 NaOH 化学改性和熔融水淬试验对冶炼锂渣的火山灰活性进行复合激发,与 70 % 水泥混合后制备全尾砂充填体,研究了不同养护龄期下活化锂渣对细粒径全尾

砂充填体强度的影响。HE 等^[8-9]研究了 NaOH 活化锂渣替代 30 % 水泥作为充填胶凝材料,28 d 和 56 d 的抗压强度达到了 32.3 MPa 和 39.7 MPa,与水泥样品强度(33.4 MPa、41.8 MPa)相当;同时,研究了水泥、锂渣和粉煤灰以质量比 2:1:1 制备充填胶凝材料,在砂灰比 1:9 条件下制备的全尾砂充填体 7 d 和 28 d 抗压强度分别为 0.95 MPa 和 2.28 MPa。

为满足降低充填成本和地下采矿对充填体强度的要求,结合焙烧-水浸锂渣的物理化学特性,开展锂渣物理化学性质分析、火山灰活性测试试验(对比强度法),运用 Design-Expert 软件进行科学混料试验,建立充填体 7 d 和 28 d 抗压强度与混料配方之间的回归模型,探索最优组合,为锂渣固废应用于矿山充填提供参考。

1 试验方法

1.1 材料及设备

水泥:标准 P. O 42.5R 水泥(满足 GB/T 175—2007《通用硅酸盐水泥》)。

锂渣:某矿山采用焙烧-水浸制备碳酸锂产生的锂渣,含水量 2.65 %,比表面积 151.8 m²/kg,密度 2.975 g/cm³。

充填体试块:依据 GB/T 51450—2022《金属非金属矿山充填工程技术标准》进行充填体试块的制备,按照配方将水泥、锂渣和熟石灰混合均匀,再与一定浓度尾矿浆混合均匀,注模振荡。经过 24 h 固化后,脱模并放入养护箱中养护至测试龄期。

氧化钙(分析纯),试验用水为自来水。

试验主要设备见表 1。

表 1 试验主要设备

Table 1 Main equipment for the test

设备	型号	用途
水泥胶砂电动搅拌机	JJ-5	搅拌充填料浆
电子秤(最大量程 3 kg)	ACS-B3	称量样品
数显电子压力试验机	ZC01	测试试块强度
充填模具	40 mm×40 mm×40 mm	充填试块制作
标准恒温恒湿养护箱	YH-90B	试块养护

1.2 分析测试

材料物相由 X'Pert Pro PANalytical X 射线衍射仪表征,铜靶、扫描范围 5°~80°、扫描步长 0.02°/min。锂渣的粒度分布由激光粒径分析仪测试。锂渣的碱度系数为锂渣中碱性氧化物和酸性氧化物的比值,质量系数采用 GB/T 203—2008《用于水泥中的粒化高炉矿渣》中方法测得。锂渣 7 d 和 28 d 的火山活性指数采用 YB/T 4230—2010《用于水泥和混凝土中的锂渣粉》中对比强度方法进行测定。计算公式分别为:

碱度系数 = $\frac{w(\text{CaO}) + w(\text{MgO})}{w(\text{SiO}_2) + w(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ (1)

质量系数 = $\frac{w(\text{CaO}) + w(\text{MgO}) + w(\text{Al}_2\text{O}_3)}{w(\text{SiO}_2) + w(\text{TiO}_2)}$ (2)

$A_x = \frac{R_x}{R_{0x}} \times 100\%$ (3)

式中: $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{SiO}_2)$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{TiO}_2)$ 为锂渣中 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂ 质量分数(%); A_x 为锂渣火山灰活性指数(%); R_{0x} 为对比充填体抗压强度(MPa); R_x 为受检充填体抗压强度(MPa); x 为充填体养护龄期(7 d、28 d)。

1.3 试验设计

利用 Design-Expert 软件的混料设计功能,在不影响试验模型参数精度的情况下,尽可能减少试验次数,探索最优配方^[10]。根据文献调研结果,锂渣在水泥/混凝土材料中的掺量基本不高于 30%,设置上下区间来限制自变量。试验包含 3 个自变量和 2 个因变量,试验设计见表 2。

表 2 混料配方试验设计

Table 2 Experimental design of material mixture recipe

自变量	下限	上限	因变量
水泥掺量 A/%	60	95	UCS _{7d} (7 d 抗压强度) UCS _{28d} (28 d 抗压强度)
锂渣掺量 B/%	5	30	
熟石灰掺量 C/%	0	10	

注: A+B+C=100%。

2 结果与分析

2.1 锂渣物理化学性质分析

锂渣组分能谱分析结果见表 3,物相分析谱图见图 1。

表 3 锂渣组分能谱分析结果

Table 3 Energy spectrum analysis results

of lithium residue components										%
样品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	F	Sn	LOI
锂渣	25.32	11.87	33.69	14.90	0.12	9.43	0.69	2.52	0.01	1.45
水泥	20.40	4.56	64.25	3.21	1.53	1.45	0.76	—	—	2.11

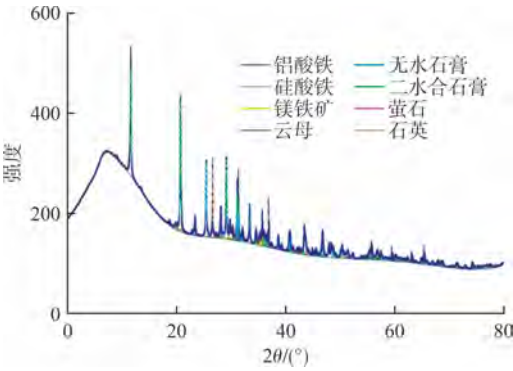


图 1 锂渣物相分析谱图

Fig. 1 Phase analysis results of lithium residue

结合组分分析和物相分析结果可知:锂渣主要含有硅、铝、钙和铁等元素,这些均为胶凝材料的基础元素。同时,锂渣含有大量的无水石膏和二水合石膏,无活性物质为石英,潜在活性物质包括云母、硅铝酸盐和镁铁矿。石膏能与熟料中 C₃A 活性物质反应生成钙矾石(包括 AFt 和 AFm),无活性物质在胶凝体系中可作为细骨料,起到微集料作用,玻璃体可以形成 C—A—(M)—(F)—S—H。

通过式(1)计算,锂渣的碱度系数为 0.9(>0.5),说明锂渣为碱性渣,但大多数氧化钙以石膏形式存在,而非活性氧化钙。由式(2)计算可得,锂渣的质量系数为 1.8(>1.2),说明锂渣的活性较高。

采用激光粒径分析仪测试锂渣粒度,分布曲线见图 2。

由图 2 可知:锂渣的粒径分布较均匀,基本没有粉料团聚现象,在水中的分散性良好。90%的锂渣粒度在 43.17 μm 以下,50%的锂渣粒度在 18.62 μm 以下,比通用硅酸盐水泥的粒度(45 μm 筛余不大于 30%)大,后续可通过机械化学法提高其活性。锂渣同时含有 1 μm 以下的纳米级颗粒,在与水泥等胶凝材料掺混时会产生微集料效应和成核效应,在适宜的试验条件下可以增强胶凝材料的机械性能。

采用对比强度方法(见式(3)),在水中养护过程中,锂渣 7 d 火山灰活性为 33.4%,28 d 火山灰活性为 46.5%。根据 GB/T 2847—2005《用于水泥中的火山灰质混合材料》和 ASTM C311—07 Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use in portland-Cement concrete 要求,样品 7 d、

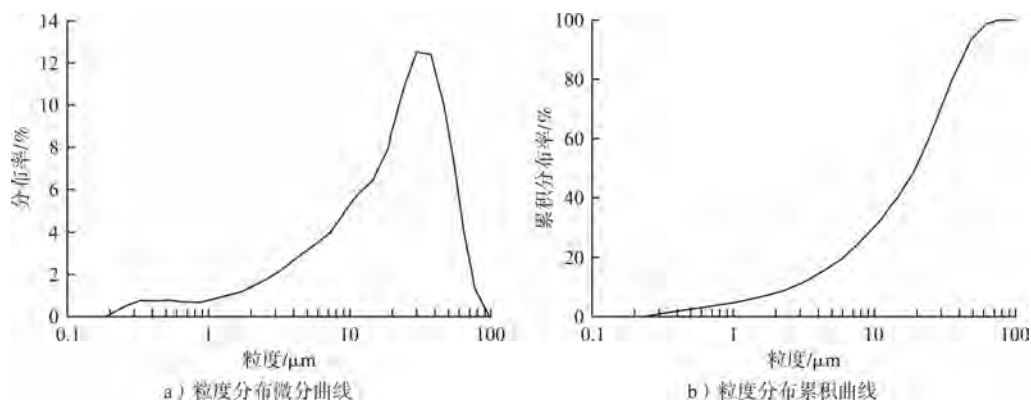


图2 锂渣粒度分布曲线
Fig. 2 Distribution curve of lithium residue particle size

28 d 火山灰活性分别大于 65 % 和 75 % 才有火山灰活性,说明锂渣没有火山灰活性或火山灰活性较低。

2.2 锂渣全尾砂充填体制备

Design - Expert 软件设计试验组别及结果见表 4。由表 4 可知:7 d 抗压强度最高为 1.19 MPa,最低为 0.75 MPa。在不添加熟石灰的情况下,7 d 抗压强度均未能超过 1 MPa;说明熟石灰对充填体 7 d 抗压强度有增强作用。28 d 抗压强度在没有添加熟石灰的情况下均未能超过 2 MPa,与前期试验结果一致;即使添加 5 % 锂渣,在没有熟石灰的作用下,抗压强度也无法达到 2 MPa。推测锂渣中的硅铝非晶态相在水泥熟料产生的熟石灰和外加熟石灰营造的高碱性环境中反应得到硅酸盐单体($\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-x}^-$)和铝酸盐单体($\text{Al}(\text{OH})_4^-$),聚合形成 C—(A)—S—H 凝胶^[11]。

表 4 试验组别及结果
Table 4 Test groups and results

序号	水泥掺量/ %	锂渣掺量/ %	熟石灰掺量/ %	7 d 抗压强度/ MPa	28 d 抗压强度/ MPa
1	75.42	24.58	0	0.75	1.74
2	85.00	5.00	10.00	1.05	2.00
3	79.66	10.34	10.00	1.19	1.83
4	83.65	16.35	0	0.89	1.80
5	85.00	5.00	10.00	0.89	1.86
6	66.61	30.00	3.39	1.12	1.66
7	65.66	24.34	10.00	1.10	1.65
8	88.06	9.50	2.45	1.08	1.95
9	60.00	30.00	10.00	0.98	1.52
10	66.61	30.00	3.39	1.14	1.65
11	77.45	16.68	5.87	1.00	2.15
12	60.00	30.00	10.00	0.87	1.43
13	71.62	22.10	6.28	0.95	1.51
14	95.00	5.00	0	0.93	1.98
15	95.00	5.00	0	0.78	1.93
16	75.42	24.58	0	0.83	1.65

2.3 混料试验模型与分析

采用 Design - Expert 软件的 Mixture - 最优化设计对其数学模型进行拟合,控制变量为水泥掺量、锂渣掺量及熟石灰掺量,以充填体抗压强度(7 d、28 d)指标为响应变量,基于软件分析,优化原料掺量并得出最优解,最终建立混料配方与体系力学性能之间的回归模型,结果见图 3。

由回归模型可知:在 7 d 抗压强度较低 (<1.00 MPa) 时,回归方程误差较抗压强度高 (>1.00 MPa) 时偏大(见图 3 - a));锂渣掺量与 7 d 抗压强度呈正相关,但其影响在达到一定限度时不再明显,水泥掺量和熟石灰掺量对 7 d 抗压强度的影响无明显规律,推测二者协同作用明显(见图 3 - b))。28 d 抗压强度的预测值与实际值偏差不大,但在接近 2.00 MPa 时发生较大偏差(见图 3 - c));28 d 抗压强度随锂渣掺量增加而降低,水泥掺量与 28 d 抗压强度呈正相关,但其影响在达到一定限度时不再明显,熟石灰掺量过多或过少都会产生负面影响,需要适量掺杂(见图 3 - d))。

抗压强度回归模型方差分析结果见表 5。由表 5 可知:7 d 抗压强度的 Cubic 回归模型显著 ($P < 0.05$);失拟相不显著 ($P > 0.05$),且模型的决定系数 $R^2 = 0.861\ 5$,展示出较好的拟合效果,即通过该模型可预测各条件下充填体的 7 d 抗压强度。28 d 抗压强度的 Quadratic 回归模型同样显著 ($P < 0.05$),但失拟相表现为显著,模型的决定系数 $R^2 = 0.727\ 3$ 。

7 d 抗压强度回归方程(Cubic 回归模型):

$$\begin{aligned} UCS_{7d} = & 0.839\ 744A + 1.081\ 59B + 114.997C - \\ & 0.547\ 6AB - 196.913AC - 200.882BC + 192.658ABC + \\ & 1.168AB(A - B) + 88.029\ 5AC(A - C) + \\ & 94.820\ 1BC(B - C) \end{aligned} \quad (4)$$

28 d 抗压强度回归方程(Quadratic 回归模型):

$$\begin{aligned} UCS_{28d} = & 1.987\ 21A + 1.348\ 78B + 37.863\ 56C + \\ & 2.798\ 28AB + 44.220\ 05AC + 43.743\ 37BC \end{aligned} \quad (5)$$

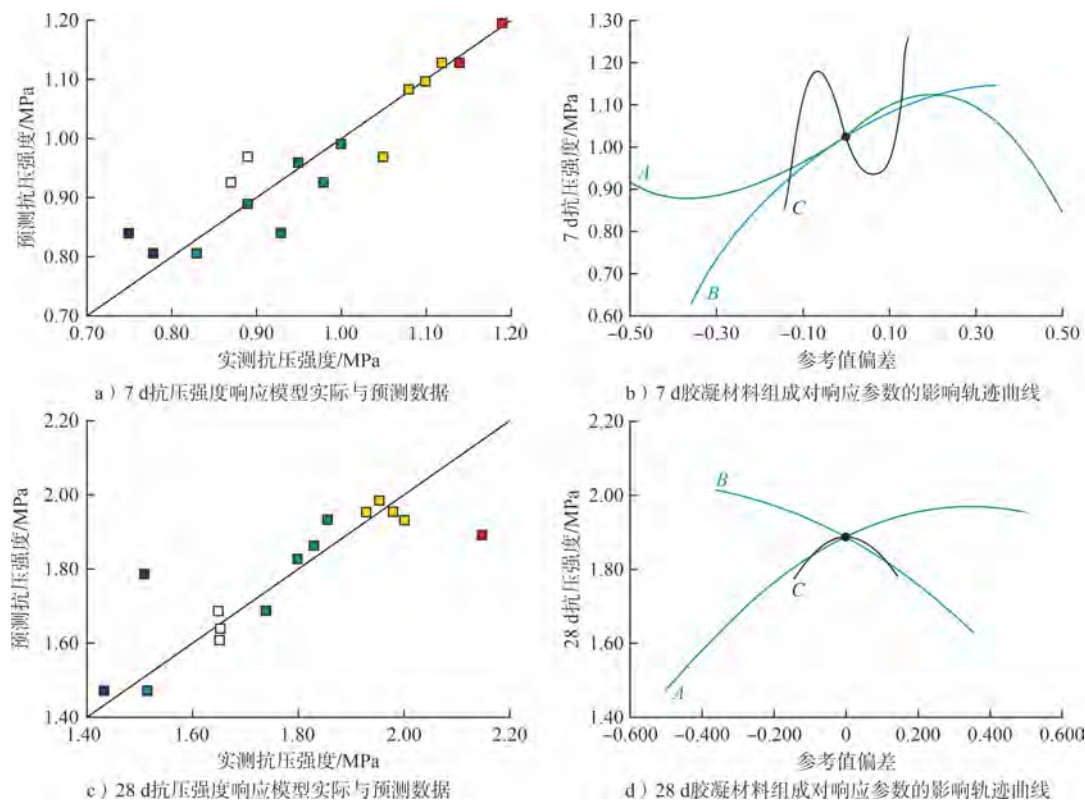


图 3 回归模型
Fig. 3 Regression model

表 5 抗压强度回归模型方差分析结果

回归模型	R^2	自由度	F 值	P 值	失拟相 P 值	显著性
7 d 抗压强度	0.861 5	9	4. 15	0.048 7	0.87	*
28 d 抗压强度	0.727 3	5	5. 33	0.012 0	0.021 8	*

注：* 为影响显著, $P < 0.05$ 。

由于模型缺陷, 试验所得的 28 d 抗压强度回归模型对试验 11 无法预测, 因此进行试验 11 组分附近的验证试验 (见表 6), 可得锂渣充填体 7 d 和 28 d 的抗压强度分别为 1 MPa 和 2.26 MPa。这表明在锂渣掺量为 17.5 % 时, 试验中其他因素对试样 28 d 抗压强度的结果影响显著, 锂渣、水泥和熟石灰之间存在协同作用。推测熟石灰在养护后期有膨胀作用, 在熟石灰掺量过高时, 样品内部应力分布不均匀, 造成微裂纹进而影响力学性能。

表 6 最优试验条件

尾矿		充填体(6.59 %)/%			含水 量/%	抗压强度/MPa	
浓度/%	水泥掺量	锂渣掺量	熟石灰掺量			7 d	28 d
65.9	77.5	17.5	5	27.51	1	2.26	

3 结 论

1) 该锂渣粒径分布均匀, 在水中没有团聚, 且总

体细度良好, 与水泥掺杂表现出良好的和易性; 石膏含量高, 在与水泥掺杂过程中不能过量, 否则大量石膏会造成胶凝材料缓凝。锂渣中含有一定的玻璃体, 引入熟石灰提高掺合料的碱性, 可促进锂渣中硅铝四面体析出。

2) Design - Expert 软件得出的结论与试验分析结果较匹配, 最优试验条件显示, 在一定量熟石灰的作用下, 锂渣可取代 17.5 % 的水泥, 充填体抗压强度高于 2 MPa。

【参 考 文 献】

[1] 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.

[2] 张琪, 刘张强. 我国锂电池产业发展障碍及应对策略[J]. 节能与环保, 2023(6): 10 - 12.

[3] 吴跃. 矿山充填开采可大规模消纳固废[N]. 中国建材报, 2023 - 05 - 15.

[4] 韦寒波, 韦靖楠, 向振宇, 等. 胶凝材料复合早强剂开发及混合料浆配比优化[J]. 中国建材科技, 2023, 32(3): 26 - 29.

[5] 韦寒波, 巴蕾, 高谦. 粉煤灰掺量对胶结充填体强度影响规律研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(12): 28 - 32.

[6] 温震江, 高谦, 王永定, 等. 基于模糊综合评判的复合胶凝材料开发及料浆配比优化[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3): 698 - 707.

[7] 贺严, 康虔, 兰明, 等. 活化锂渣基细粒径全尾砂胶结充填材料力学特性研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2022, 36(1): 32 - 38.

(下转第 98 页)

[2] 俸世兴. 国外黄金选冶生产技术的发展趋势[J]. 黄金科技动态, 1990(6):1-6.

[3] 张松柏. 提高难解载金炭解吸效率的可行性探究[J]. 世界有色金属, 2017(14):296,298.

[4] 杨明远,李哲浩,张微,等. 解吸电解工艺流程考察与优化[J]. 黄金, 2018,39(12):63-66.

[5] 乔天强,李洪松,朱坤. 载金炭高温高压解吸电积工艺研究及优化[J]. 云南冶金, 2021,50(6):56-61.

[6] 和少龙,马强,梁佑贵,等. 高银铜铁钙载金炭高温高压解吸电试验与实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5):66-70.

[7] 张松柏. 提高难解载金炭解吸效率的可行性探究[J]. 世界有色金属, 2017(14):296-298.

[8] 魏有权,彭宇,刘志海. 韩家沟金矿载金炭解吸电解工艺探讨[J]. 矿产综合利用, 2003(1):3-6.

[9] 余关平. 载金炭解吸率低原因分析及预防措施[J]. 黄金, 2011, 32(5):45-48.

Optimization of gold-loaded carbon desorption electrolysis process and its production practice

Zhao Luguo

(Shandong Zhaojin Gold & Silver Refinery Co., Ltd.)

Abstract: In the process of cyanidation – CIP gold extraction from gold concentrate, activated carbon adsorbs residual flotation organic reagents and enriches other impurity elements, leading to poor gold recovery efficiency and high gold grade in lean carbon, among other issues, in gold-loaded carbon desorption electrolysis process. Therefore, optimization of the gold-loaded carbon desorption electrolysis process was conducted, followed by production practices. Results showed that by enhancing the initial water washing of gold-loaded carbon, the addition of supplementing sodium hydroxide desorption solution decreased from 2.5 % to 1.25 %, desorption flow rate decreased from 6 m³/h to 4.5 m³/h, voltage increased from 2.0 V to 2.5 V, current increased from 2 400 A to 2 900 A. Under the same desorption time, the gold grade in lean carbon decreased from above 200 g/t to below 50 g/t, and gold desorption rate increased from 74.8 % to 96.7 %. The concentration of gold in the electrolytic lean solution decreased from 2.0 – 4.0 g/m³ to below 1.0 g/m³, greatly improving the desorption electrolysis effect of gold-loaded carbon in gold concentrate cyanidation – CIP gold extraction process and enhancing gold recovery rate.

Keywords: gold-loaded carbon; desorption electrolysis; gold concentrate; cyanidation – CIP gold extraction; desorption rate

+++++

(上接第 91 页)

[8] HE Y, CHEN Q S, QI C C, et al. Lithium slag and fly ash-based binder for cemented fine tailings backfill[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 248:109282.

[9] HE Y, ZHANG Q L, CHEN Q S, et al. Mechanical and environmental characteristics of cemented paste backfill containing lithium slag-blended binder[J]. Construction and Building Materials, 2021, 271: 121567.

[10] 陈智勇, 厉帅康. 工业废渣土壤固化剂改良粉土配比优化研究[J]. 浙江建筑, 2023, 40(3):84-87.

[11] PROVIS J L, REES C A. Geopolymer synthesis kinetics[M]. Geopolymers; Elsevier, 2009:118-136.

Experimental study on the use of lithium residue as cementitious filling material

Niu He, Wu Zengling, Liu Qiang

(Xiamen Zijin Mining & Metallurgy Technology Co., Ltd.)

Abstract: Lithium residue is a solid waste generated in the production of lithium carbonate from zinnwaldite, typically rich in silicon dioxide, aluminum oxide, calcium oxide, and iron oxide. Moreover, lithium residue after calcination can produce a glassy phase, which is a potential precursor for preparing construction materials. By testing the physical and chemical property of lithium residue, experiments were designed to improve the filling ratio of lithium residue – cement using an activator. The compressive strength of the filling body at 7 d and 28 d was tested, and the mixture formula was optimized using Design – Expert software. The results show that the compressive strength of the optimized lithium residue filling body meets the filling requirements at 28 d, indicating its potential to substitute cement as underground filling and cementitious material, thus reducing filling costs and realizing the utilization of solid waste resources.

Keywords: lithium residue; cementitious material; underground filling; volcanic ash activity; recycling of solid waste