

文章编号:1007-9629(2023)02-0163-09

## 锂渣在碱-水热环境下的溶出特性和反应产物

曹瑞林<sup>1,2</sup>, 李保亮<sup>3</sup>, 贾子健<sup>1,2</sup>, 张舜泉<sup>1,2</sup>, 张亚梅<sup>1,2,\*</sup>

(1. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏南京 211189; 2. 东南大学江苏省土木工程材料重点实验室, 江苏南京 211189; 3. 淮阴工学院建筑工程学院, 江苏淮安 223001)

**摘要:**以锂渣在碱溶液中的选择性溶出特性研究为出发点, 计算锂渣中的 Si、Al 和 Ca 在不同碱-水热环境下的溶出率, 分析锂渣在处理前后的物相组成、产物类型和微观形貌, 探究碱-水热环境下锂渣的火山灰活性和溶出组分间的反应行为。结果表明: NaOH 溶液浓度的提高有利于锂渣中锂辉石等成分溶解和 Si、Al 与 Ca 溶出; 温度和溶出时间是碱激发锂渣反应进程的主要影响因素; 在 60 °C 以上的碱-水热环境下, 锂渣的火山灰活性能够有效激发, 锂渣中各可溶出元素的溶出率显著提高, 并伴有大量反应产物生成。

**关键词:** 锂渣; 溶出; 碱-水热环境; 反应产物

中图分类号: TQ172.1

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.02.008

## Leaching Characteristics and Reaction Products of Lithium Slag in Alkali-Hydrothermal Environment

CAO Ruilin<sup>1,2</sup>, LI Baoliang<sup>3</sup>, JIA Zijian<sup>1,2</sup>, ZHANG Shunquan<sup>1,2</sup>, ZHANG Yamei<sup>1,2,\*</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China;

3. Faculty of Architecture Civil Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223001, China)

**Abstract:** Based on the study of selective leaching process of lithium slag (LS) in alkaline solutions, the leaching ratios of Si, Al and Ca in LS under different alkali-hydrothermal conditions were calculated, the phase composition, hydration product types and micro-morphology of LS before and after alkali-hydrothermal treatment were analyzed. Meanwhile, the pozzolanic activity of LS and the reaction behaviors among dissolved components in LS were investigated. The results show that the increase of NaOH solution molarity is beneficial to the dissolution of spodumene and the leaching process of Si, Al and Ca. Temperature and leaching time are the main factors affecting the reaction process of alkali-activated lithium slag (AALS). In the alkali-hydrothermal environment above 60 °C, the pozzolanic activity of LS can be effectively activated, and the leaching ratios of different elements in LS are obviously increased, accompanied by the formation of a large number of reaction products.

**Key words:** lithium slag (LS); leaching; alkali-hydrothermal environment; reaction product

锂渣 (lithium slag, LS) 是生产碳酸锂过程中产生的一种废渣, 每生产 1 t 碳酸锂会产生 8~10 t 锂渣<sup>[1-2]</sup>. 据统计中国目前锂渣的年排放量为  $8 \times 10^5$  万 t 左右<sup>[3]</sup>. 由于锂渣中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量高、吸水率高、活性低,

利用难度大而受到限制<sup>[3-4]</sup>, 另外锂渣的持续排放和露天堆放也造成土地资源浪费和环境污染, 因此对其有效处置和高效利用迫在眉睫。

碱激发胶凝材料是目前最具有发展潜力的绿色

收稿日期: 2021-12-08; 修订日期: 2022-01-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51972057); 国家留学基金委资助项目 (201906090165)

第一作者: 曹瑞林 (1991—), 男, 江苏海安人, 东南大学在读博士后. E-mail: caoruilin1991@163.com

通讯作者: 张亚梅 (1968—), 女, 江苏如皋人, 东南大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: ymzhang@seu.edu.cn

胶凝材料之一<sup>[5-6]</sup>. 由于锂渣中 $\text{SiO}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的总含量普遍高于70%<sup>[1,7]</sup>, 其可作为制备碱激发材料的潜在原料<sup>[8-9]</sup>. 研究表明<sup>[10]</sup>, 锂渣中的 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 大部分存在于锂辉石矿物相中, 少量存在于无定型玻璃体相中, 早期80°C蒸养有利于锂渣中锂辉石的反应. 吴福飞等<sup>[11]</sup>研究表明, 与标准养护、热养护和单一碱激发条件相比, 碱激发和热养护复合条件下锂渣的反应程度显著提高. 然而, 目前碱-水热激发条件下锂渣的火山灰活性及蒸养温度对锂渣的活性激发机制等尚不清楚. 此外, 由于硅铝酸盐粉体在碱激发体系中的反应过程, 需要通过玻璃体结构在碱激发剂作用下解体而进行重构实现<sup>[5]</sup>, 因此探明前驱物原材料在不同激发溶液中的溶解和聚合规律, 对于深入理解碱激发材料的反应机理具有重要意义<sup>[12-13]</sup>.

基于以上背景, 本文研究了温度和碱对锂渣活性激发的耦合作用, 以及锂渣中活性组分在不同碱-水热环境下的溶出情况和反应行为.

## 1 试验

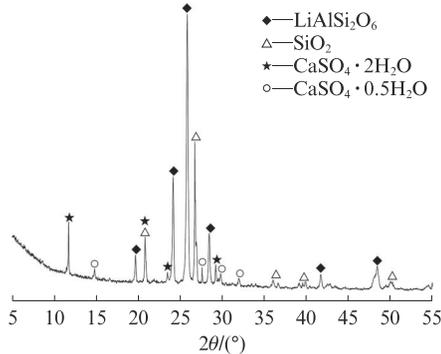
### 1.1 原材料

锂渣来源于江苏融达新材料股份有限公司, 密

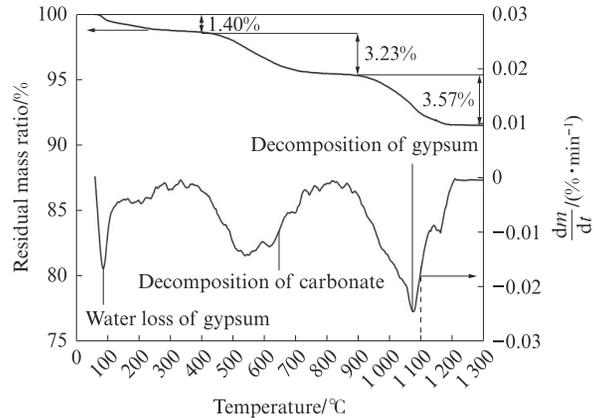
度为2.60 g/cm<sup>3</sup>, 根据YB/T 4230—2010《用于水泥和混凝土中的锂渣粉》测试的锂渣28 d强度活性指数为92%. 锂渣的化学组成(质量分数, 文中涉及的组成、固液比等均为质量分数或质量比)如表1所示. 由表1可见: 锂渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{SO}_3$ 含量较高, 而CaO含量较低. 图1为锂渣的基本性能. 由图1可见: 锂渣中的主要矿物组成相为石英( $\text{SiO}_2$ )、锂辉石( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )、二水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和半水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ); 锂渣的烧失量高达8.20%, 主要与锂渣中存在石膏相和少量碳酸盐类物质有关. 此外, 锂渣的比表面积为432 m<sup>2</sup>/kg, 粒径范围为0.6~300 μm, 且以4~30 μm颗粒居多, 80%颗粒粒径小于30 μm, 其中值粒径( $D_{50}$ )为10.45 μm. 为避免锂渣原料中的水分对溶出试验计算结果造成偏差, 本研究将溶出试验用锂渣原料预先在60°C下真空干燥24 h.

表1 锂渣的化学组成  
Table 1 Chemical composition of LS

										w/%
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	CaO	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	MgO	MnO	
62.40	22.10	6.73	4.53	1.12	1.06	0.89	0.52	0.49	0.06	



(a) XRD pattern



(b) TG-DTG curve

图1 锂渣的基本性能

Fig. 1 Basic property of LS

考虑到NaOH溶液在碱激发体系中可直接作为碱激发剂使用或用于不同碱度混合激发剂溶液的配制, 本研究选取浓度不同的NaOH溶液来研究锂渣的选择性溶出行为. 溶出试验采用去离子水和分析纯NaOH试剂来配制不同浓度的NaOH溶液.

### 1.2 溶出试验过程与测试方法

锂渣在碱溶液中的溶出试验研究包括3个部分: (1) 锂渣在不同浓度NaOH溶液中的选择性溶出特性; (2) 锂渣在相同浓度碱溶液中不同溶出温度下的

选择性溶出特性; (3) 锂渣在相同碱溶液中不同溶出时间下的选择性溶出特性. 溶出试验的具体参数如表2所示.

表2 锂渣在碱溶液中的溶出试验参数  
Table 2 Experimental parameters of leaching tests of LS

Parameter	Value
NaOH concentration/ (mol·L <sup>-1</sup> )	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
Temperature/°C	20, 30, 40, 50, 60, 70, 80
Leaching time/min	5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300

由于固液比的大小直接影响溶出组分在溶出试剂中的扩散速率,选取足够小的固液比可在最大程度上减少溶出过程中产生的沉淀,以保证溶出液中各溶出元素浓度测定的准确性.本溶出试验将固液比设定为1:100.锂渣溶出试验流程参照文献[14],具体步骤如下:

(1)准确称量1.000 0 g(精确至0.000 1 g)锂渣粉末,与100 mL NaOH溶液混合均匀,密封于250 mL锥形瓶中.

(2)待恒温水浴锅升至溶出试验预设温度后,将密封锥形瓶置于恒温水浴锅中,并用磁力搅拌器在预定温度下以1 000 r/min的转速连续搅拌混合物,开始溶出试验.

(3)按照试验参数完成溶出试验,将锥形瓶中悬浮液抽滤后的滤液用试管装瓶并置于0~4 °C环境中冷藏保存,所有滤液试样均在24 h内统一完成元素浓度测试;固体滤渣依次用去离子水和乙醇各洗涤3次,然后在60 °C条件下真空干燥24 h,用于后续微观分析.

考虑到碱激发锂渣胶凝材料中的主要产物为水化硅铝酸钠(钙)(N(C)-A-S-H)凝胶<sup>[9]</sup>,本文在锂渣的选择性溶出试验中重点关注锂渣中Si、Al和Ca的溶出情况,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(型号SPECTROBLUE)测定各元素在不同溶出试验条件下的溶出量,并根据滤液与原料中各相应元素的含量比,计算各元素的溶出率.结合X射线衍射仪(XRD)(型号Bruker, D8-Discover)和傅里叶红外光谱(FTIR)(型号Thermo Scientific, Nicolet iS10)测试,探究滤渣中反应产物的生成情况,其中XRD测试条件为:Cu靶、工作电压40 kV、工作电流36 mA、扫描角度5°~55°、扫描速率4°/min.利用扫描电子显微镜(SEM)(型号FEI, Nova Nano SEM 450)观察锂渣颗粒在溶出试验前后表面微观形貌的变化,综合分析锂渣中不同组分的溶出规律及其结构演变特征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同碱-水热环境下的反应产物

#### 2.1.1 XRD结果分析

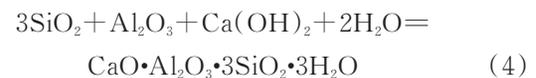
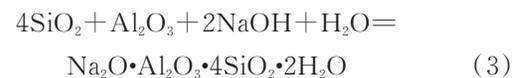
锂渣及其在不同碱-水热环境下反应产物的XRD图谱如图2所示.由图2(a)可见:在60 °C、溶出时间60 min条件下,锂渣的物相组成在NaOH溶液中发生了明显变化;当NaOH溶液浓度为1 mol/L时,锂渣中二水石膏和半水石膏的晶体峰完全消失,

同时出现了明显的Ca(OH)<sub>2</sub>衍射峰,这说明锂渣颗粒与碱溶液混合后,其中的二水石膏和半水石膏迅速完全溶解为游离态,并进一步参与反应生成Ca(OH)<sub>2</sub>.根据勒夏特列原理<sup>[15]</sup>,NaOH溶液强碱性环境中存在着大量OH<sup>-</sup>,从化学反应动力学角度来看,有利于式(1)所示的反应向右发展,并促进式(2)所示的反应向左进行;此外,由于CaSO<sub>4</sub>的溶度积(K<sub>sp</sub>(CaSO<sub>4</sub>))大于Ca(OH)<sub>2</sub>的溶度积(K<sub>sp</sub>(Ca(OH)<sub>2</sub>)),体系中的反应向着Ca(OH)<sub>2</sub>的生成方向进行.需要说明的是,由于锂渣中可溶出的Ca含量有限,尽管原材料中含有少量碳酸盐类物质,但此处并未观察到明显的CaCO<sub>3</sub>沉淀.



由图2(a)还可见:随着NaOH溶液浓度的提高,石英的衍射峰未出现明显变化,而锂辉石的衍射峰强度出现下降趋势;此外,没有发现明显的代表水化产物的晶型衍射峰和弥散峰,说明在一定的反应温度和有限的反应时间内,NaOH溶液浓度的升高虽然在一定程度上有利于锂渣中锂辉石等的溶解,但对碱激发锂渣反应程度的提高并不显著.

由图2(b)、(c)可以看出:溶出温度和溶出时间对整个体系反应进程的影响大于NaOH浓度的影响;在60 min条件下,当溶出温度提高至70、80 °C(图2(b))或者在60 °C条件下溶出时间延长至180、300 min(图2(c))时,Ca(OH)<sub>2</sub>的衍射峰强度逐渐降低,锂辉石衍射峰逐渐消失,同时在20°~40°处出现明显的“馒头”弥散峰.结合文献[9, 16]可知,该范围内的弥散峰应为碱激发锂渣胶凝材料中的无定型相凝胶峰,具体为水化硅铝酸钠(N-A-S-H)与水化硅铝酸钙(C-A-S-H)混合凝胶的衍射峰,其反应方程式分别如式(3)、(4)所示<sup>[17-18]</sup>.以上结果说明,锂渣中的Si、Al和Ca随着溶出温度的提高和溶出时间的延长而大量溶出,并参与了体系中产物的生成.



此外,需要注意的是,锂渣在60 °C条件下溶出300 min时的XRD图谱中发现了半水石膏衍射峰(图2(c)).这可能是由于部分未参与凝胶产物生成的Ca与体系中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在高温冷却后的溶出液中再次生成半水石膏,也在一定程度上导致Ca的溶出率试验值下降(图4(c)),同时使得Ca(OH)<sub>2</sub>的衍射峰强度降

低.碱激发锂渣体系中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的存在形式,一方面是由于水泥基材料体系中水化产物对 $\text{SO}_4^{2-}$ 产生的吸附作用<sup>[19-20]</sup>,锂渣中石膏相分解产生的部分 $\text{SO}_4^{2-}$ 被吸附在凝胶产物中;另一方面,锂渣中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 在碱激发锂渣

凝胶材料的长龄期产物中以 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 结晶相的形式存在<sup>[8-9]</sup>.由此说明,随着反应进程的推进,锂渣中的Ca全部参与C-A-S-H凝胶相的生成,而不是在水化过程早期以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或半水石膏相的形式存在.

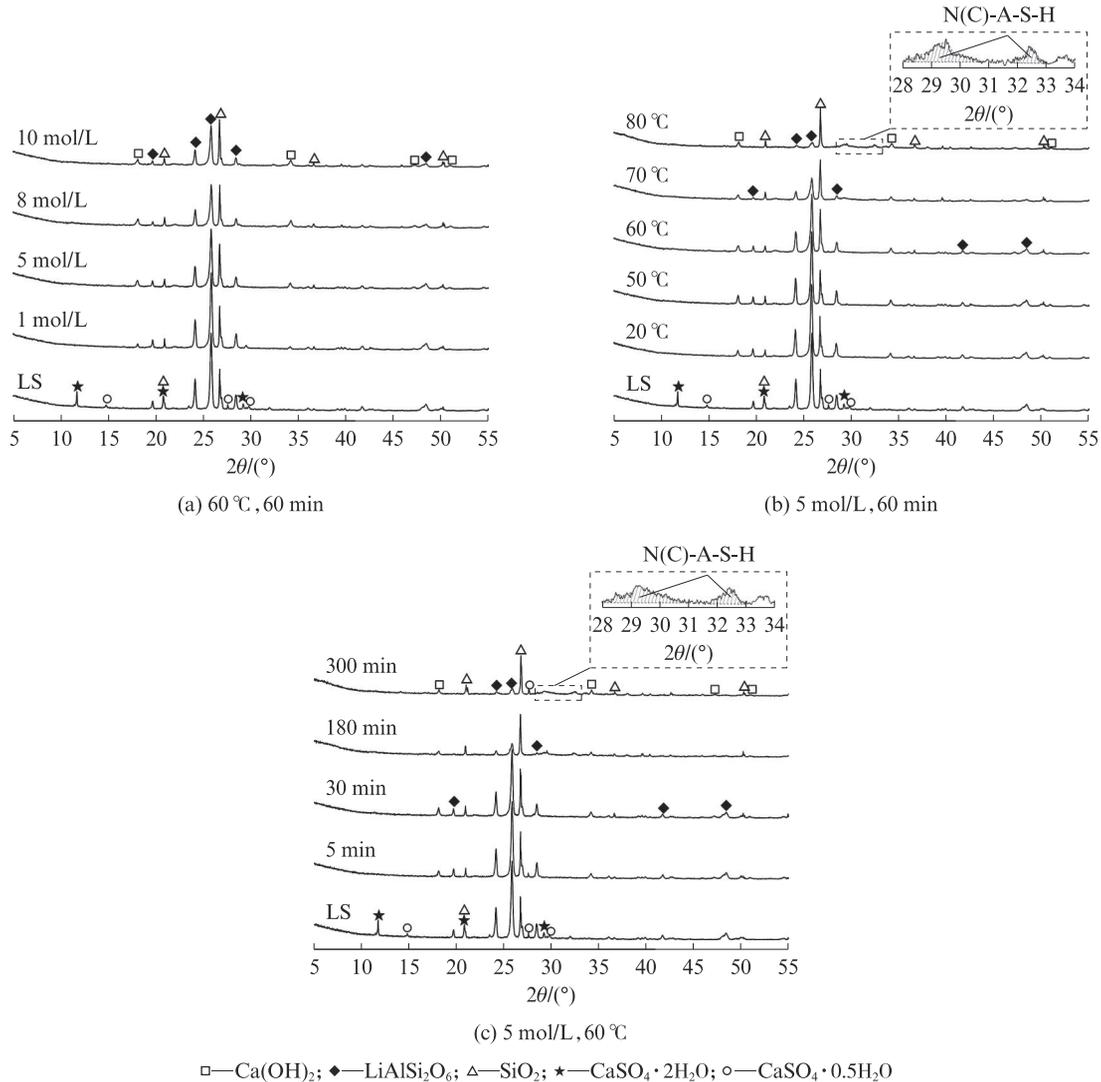


图2 锂渣及其在不同碱-水热环境下反应产物的XRD图谱  
Fig. 2 XRD patterns of LS and reaction products in different alkali-hydrothermal environments

### 2.1.2 FTIR结果分析

采用FTIR可有效了解碱激发胶凝材料的激发前驱物和反应产物中化学键的变化情况.锂渣及其在不同碱-水热性环境下反应产物的FTIR图谱如图3所示.表3<sup>[21-24]</sup>列出了FTIR测试结果中所有特征吸收峰的振动频率,具体分为以下4个部分:

(1)  $3\ 448, 3\ 438, 3\ 435\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰代表凝胶产物中O—H的收缩振动,  $1\ 655, 1\ 637, 1\ 624\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰代表凝胶产物中H—O—H的弯曲振动,上述特征吸收峰的强度可用于表征碱激发锂渣体系中水化产物N(C)-A-S-H凝胶的生成量<sup>[25]</sup>.吸收峰强度的提高表明试样中水化产物生成量的增

加<sup>[26]</sup>.随着NaOH溶液浓度的提高,锂渣滤渣试样中上述特征吸收峰的强度无明显变化(图3(a)),说明在一定的溶出温度和时间条件下,碱度增加并不能促进水化反应的进行和反应程度的提高;当溶出温度提高至 $70, 80\ ^\circ\text{C}$ (图3(b))或在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下且溶出时间延长至180、300 min(图3(c))时,FTIR图谱中上述特征吸收峰强度显著提高,说明反应体系中有大量水化产物生成,与XRD分析结论一致.

(2)  $1\ 458, 1\ 450, 1\ 448, 1\ 444, 881, 866, 689, 694\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰代表 $\text{CO}_3^{2-}$ 的非对称伸缩振动,这是在制样过程中样品与空气中的 $\text{CO}_2$ 发生碳化反应或与原材料中存在的碳酸盐类物质导致的<sup>[27]</sup>.在

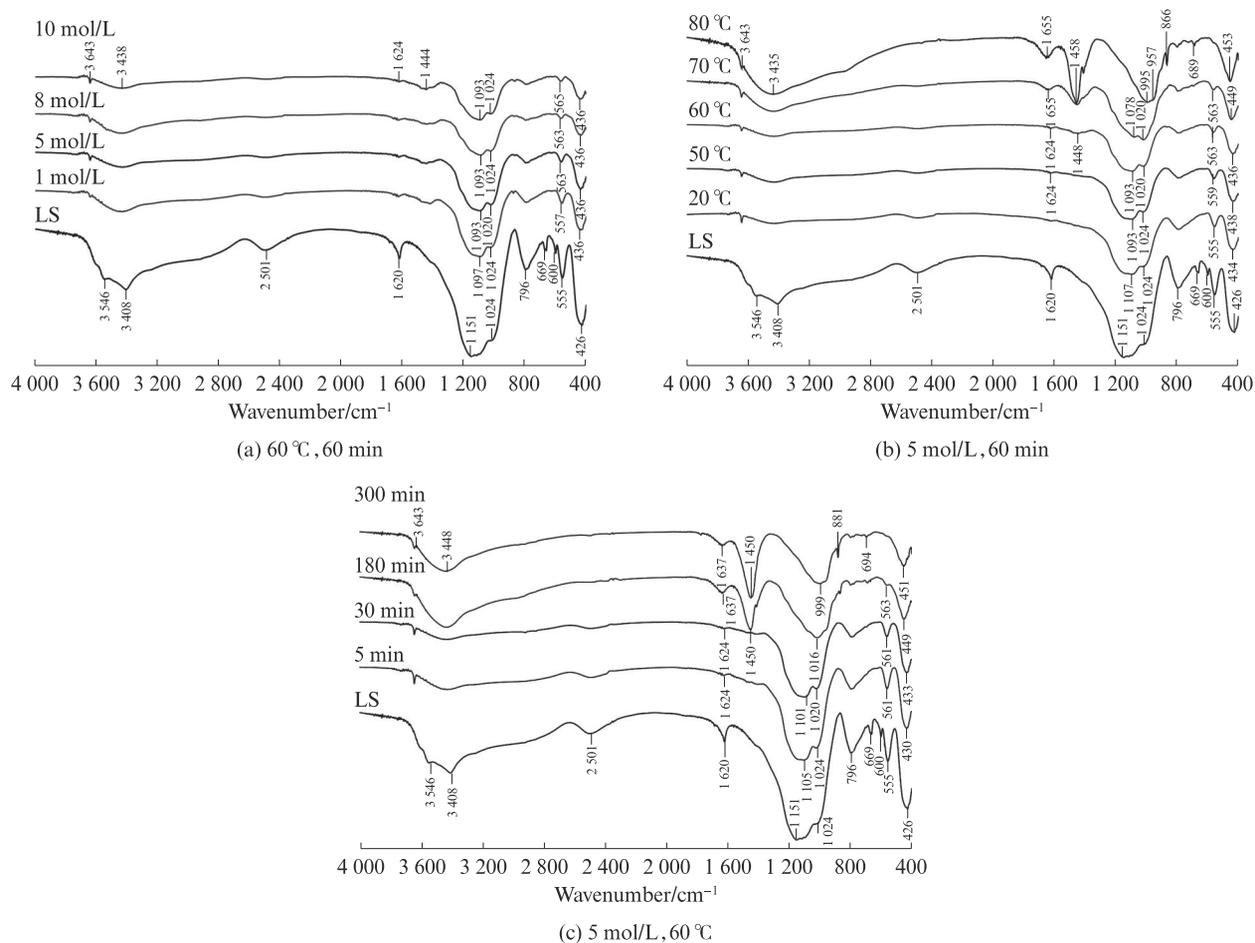


图3 锂渣及其在不同碱-水热环境下反应产物的FTIR图谱

Fig. 3 FTIR spectra of LS and reaction products in different alkali-hydrothermal environments

表3 FTIR 测试中的特征吸收峰

Table 3 Interpretation of adsorption bands in FTIR test<sup>[21-24]</sup>

Adsorption band/cm <sup>-1</sup>	Assignment	Interpretation
3 643	$\nu$ O—H	Ca(OH) <sub>2</sub>
3 546	$\nu$ O—H	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
3 448, 3 438, 3 435, 3 408	$\nu$ O—H	N-(C)-A-S-H
2 501	$\nu$ O—H	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
1 655, 1 637, 1 624	$\delta$ H—O—H	N-(C)-A-S-H
1 620	$\nu$ O—H	CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O
1 458, 1 450, 1 448, 1 444	$\nu$ C—O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub>
1 200-950	$\nu$ Si—O—Si, Al	N-(C)-A-S-H
881, 866	$\nu$ C—O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub>
796	$\nu$ Si—O—Si	SiO <sub>2</sub>
689, 694	$\nu$ C—O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaCO <sub>3</sub>
600, 669	$\nu$ O—H	CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O
565-555	$\delta$ Si—O—Si/ Si—O—Al	N-(C)-A-S-H
453-430	$\delta$ Si—O	N-(C)-A-S-H
426	$\delta$ Si—O—Si/ O—Si—O	Si-rich glass or SiO <sub>2</sub>

Note:  $\nu$  represents stretching vibration;  $\delta$  represents deformation vibration.

70、80 °C高温环境下或在180、300 min的长时间溶出反应后,该范围内的吸收峰强度显著提高,与锂渣有更多的成分溶出及化学反应有关。

(3) 3 546、2 501 cm<sup>-1</sup>与1 620、600、669 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰分别代表锂渣原材料中二水石膏和半水石膏的特征吸收峰,但该部分特征峰在滤渣的FTIR图谱中消失,这是由于石膏类物质在碱-水热环境下快速分解而很快消失,与XRD分析结果一致。

(4) 锂渣的碱-水热激发过程导致其组分结构重组,碱激发锂渣的反应过程可以通过吸收频率为1 200~950 cm<sup>-1</sup>的Si—O—T(T为Al或Si)非对称伸缩振动吸收峰的振动频率位移来体现<sup>[28-29]</sup>。该范围内的吸收峰振动频率差异对应N-(C)-A-S-H凝胶相内的硅氧四面体及铝氧四面体结构单元的组成变化,吸收峰的准确位置与特定样品中的 $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ 直接相关。Si和Al的相对原子质量相近,Al—O的价键力常数(0.75 Å)小于Si—O(1.61 Å),而Al—O键比Si—O键长,随着三维结构中Al对Si的取代,四面体中Al数目增加,Al—O—Si的键长延长,键角减小,从而导

致振动频率降低. 本文研究结果发现, 该范围内的 Si—O—T (T 为 Al 或 Si) 非对称伸缩振动吸收峰的频率变化同时依赖于溶出温度和溶出时间的改变——随着溶出温度的提高, 该范围内主吸收峰频率从原材料的  $1\ 151\ \text{cm}^{-1}$  依次降低至  $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$  ( $20\ ^\circ\text{C}$ )、 $1\ 093\ \text{cm}^{-1}$  ( $50\ ^\circ\text{C}$ )、 $1\ 093\ \text{cm}^{-1}$  ( $60\ ^\circ\text{C}$ )、 $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$  ( $70\ ^\circ\text{C}$ ) 和  $995\ \text{cm}^{-1}$  ( $80\ ^\circ\text{C}$ ) (图 3(b)); 随着溶出时间的延长, 该范围内主吸收峰频率依次降低至  $1\ 105\ \text{cm}^{-1}$  (5 min)、 $1\ 101\ \text{cm}^{-1}$  (30 min)、 $1\ 016\ \text{cm}^{-1}$  (180 min) 和  $999\ \text{cm}^{-1}$  (300 min) (图 3(c)). 与之相对应, 在 NaOH 溶液浓度为 5、8、10 mol/L 的反应条件下, 该范围内的特征吸收峰频率并未发生变化, 再次说明 NaOH 溶液的浓度对反应程度的提高无明显效果.

## 2.2 不同碱-水热环境下的元素溶出率

锂渣中 Si、Al 和 Ca 在不同碱-热环境下的溶出

率如图 4 所示.

由图 4(a) 可见: 锂渣中 Si 和 Al 的溶出率随着 NaOH 溶液浓度的提高而逐渐增大, 在 1~6 mol/L 内呈现快速增长趋势, 但在 6~10 mol/L 内增长趋势明显减缓; Si—O 和 Al—O 键的断裂主要受  $\text{OH}^-$  浓度的影响, 虽然 Al—O 键比 Si—O 键更容易断裂<sup>[30]</sup>, 但是由于锂渣中的 Si 与 Al 的含量差异明显, Si 的溶出率明显高于 Al; 在  $60\ ^\circ\text{C}$  溶出温度条件下, Ca 在 1 mol/L 的 NaOH 溶液中已大量溶出, 随着 NaOH 溶液浓度的提高, 其溶出率呈现下降趋势, 当 NaOH 溶液浓度超过 5 mol/L 时, 由于溶液中存在大量  $\text{OH}^-$ , 除了一部分 Ca 与已溶出的 Si 和 Al 发生反应生成凝胶产物外, 其余 Ca 均主要以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的形式存在, 导致 Ca 的溶出率显著降低. 综上所述, 在  $60\ ^\circ\text{C}$  溶出温度条件下, 锂渣中各可溶出元素在 5 mol/L NaOH 溶液中的溶出效率更高.

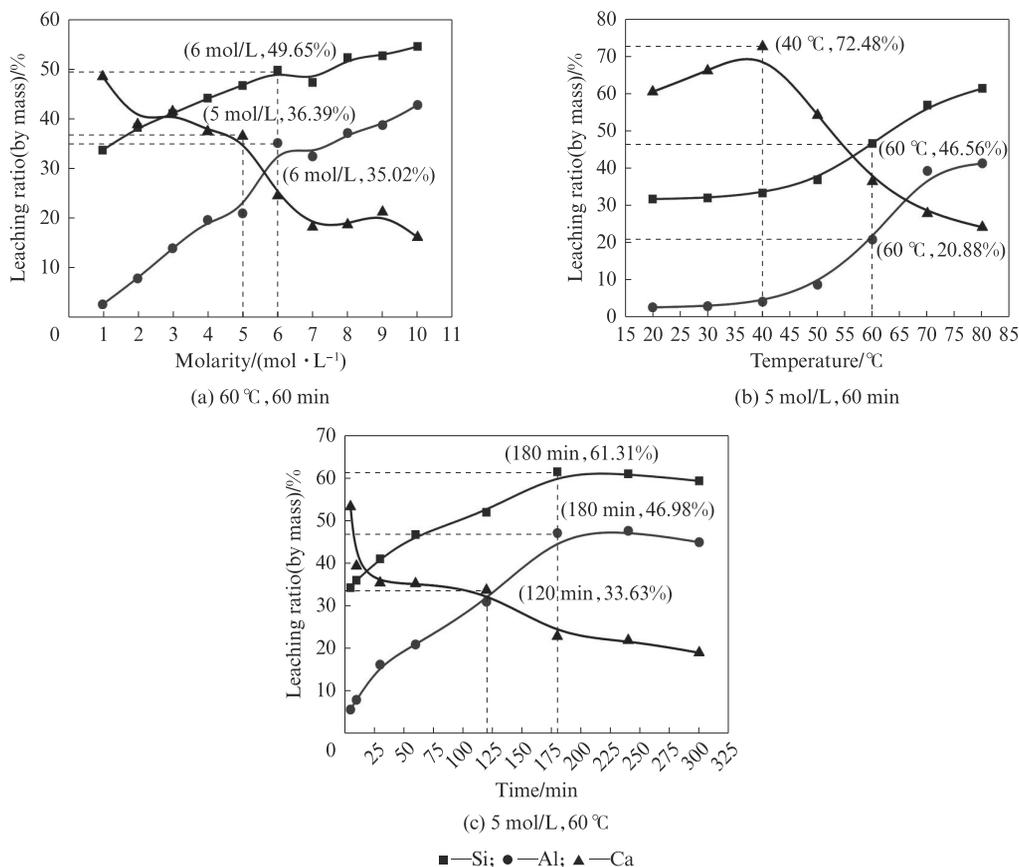


图 4 锂渣中 Si、Al 和 Ca 在不同碱-水热环境下的溶出率

Fig. 4 Leaching ratios of Si, Al and Ca obtained in different alkali-hydrothermal environments

由图 4(b) 可见: 当溶出温度在  $40\ ^\circ\text{C}$  以下时, Si 和 Al 的溶出率增长非常缓慢, 而随着溶出温度的升高, Si 和 Al 的溶出率均显著提高, 且在  $60\ ^\circ\text{C}$  时其增长幅度最大;  $40\ ^\circ\text{C}$  时, Ca 的溶出率已达到最大值  $72.48\%$ , 而随着溶出温度的提高, 其溶出率开始显著降低, 这主要是由于在高温环境下 Si 和 Al 大量溶出, 与 Ca 相

互发生反应生成凝胶物质. 综上所述, 反应温度的变化对锂渣中 Si、Al 和 Ca 的溶出率影响较大, 且  $60\ ^\circ\text{C}$  以上的高温环境有利于锂渣的溶出进程和活性激发.

由图 4(c) 可见: 当溶出时间为 5 min 时, Ca 的溶出率已达到最大值  $55\%$  左右, 与 XRD 和 FTIR 分析结果一致, 锂渣中的 Ca 主要存在于二水石膏和半水石膏之

中,在碱-水热环境下,其分解反应迅速,Ca大量溶出,并在强碱性环境下生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀,导致Ca的溶出率测试值下降显著;随着溶出时间的延长,Si和Al的溶出率不断提高,并在180 min时达到最大值,然后开始呈现降低趋势,而恰巧此时Ca的溶出率再次出现明显下降趋势,说明在180 min时体系中Si、Al和Ca之间发生剧烈反应,生成N(C)-S-A-H凝胶相,这从XRD和FTIR的分析结果中也可以得到验证.

### 2.3 不同碱-水热环境下的表现形貌

锂渣及其在不同碱-水热性环境下溶出后滤渣

的SEM照片如图5所示.

由图5(a)可见:锂渣原材料颗粒表面光滑且致密,随着NaOH溶液浓度的提高,锂渣颗粒表面开始出现裂痕侵蚀痕迹,并在5 mol/L NaOH溶液中愈加显著,当NaOH溶液浓度为10 mol/L且溶出反应60 min后,锂渣颗粒的表面出现了显著的侵蚀刻痕,但并未发现水化产物.结合前文结果分析可知,NaOH溶液浓度的提高有利于锂渣中锂辉石等矿物成分的溶解,以及对颗粒表面的刻蚀作用,过高的NaOH溶液浓度并不会促进锂渣水化反应的进行和水化产物的生成.

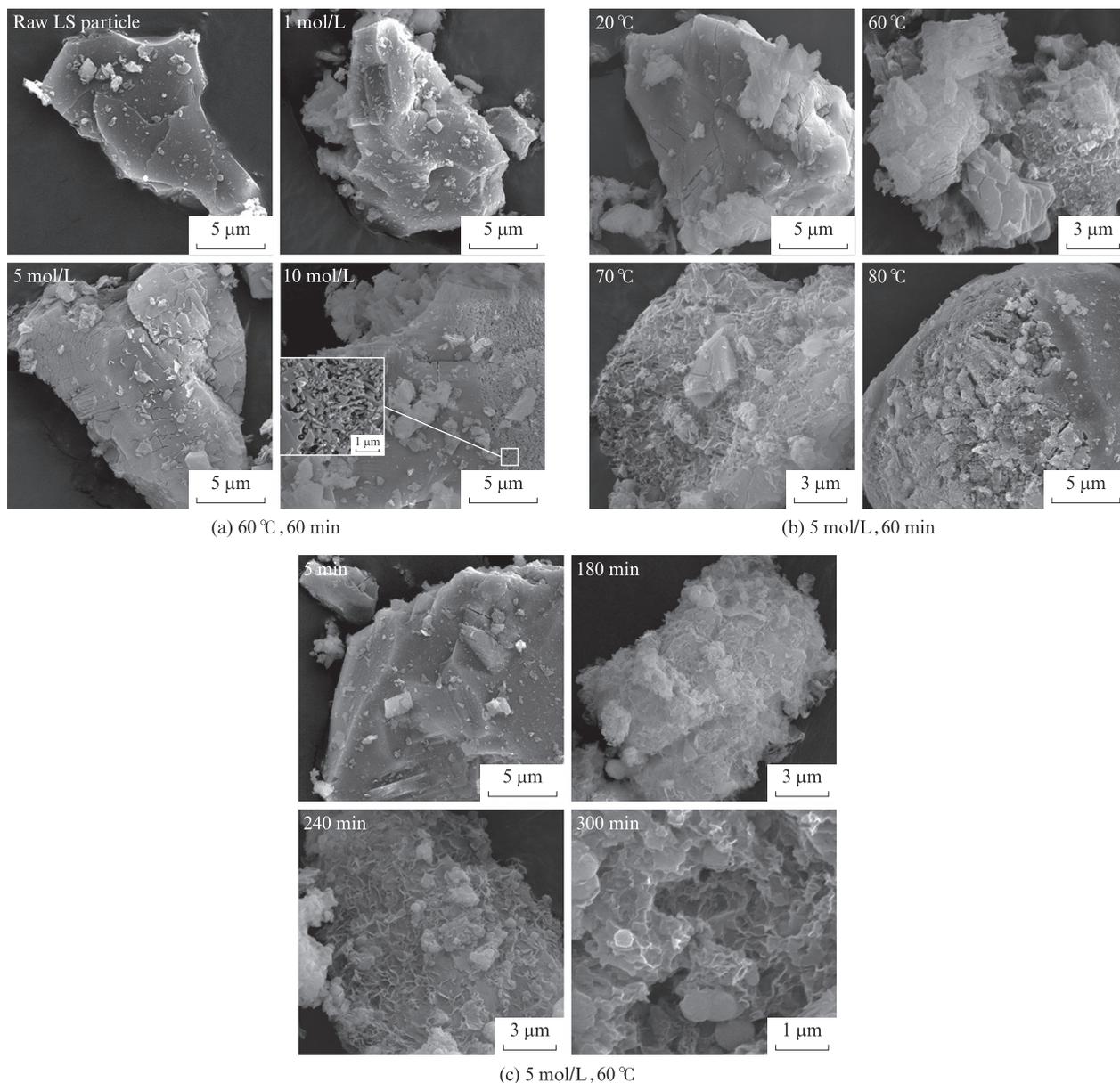


图5 锂渣及其在不同碱-水热环境下溶出后滤渣的SEM照片

Fig. 5 SEM images of LS and residues obtained in different alkali-hydrothermal environments

由图5(b)可见:随着溶出温度的升高,锂渣颗粒表面侵蚀程度和水化程度均明显增大,20 °C时,锂渣颗粒表面仅有少量侵蚀刻痕,但未观察到明显的产物

生成,说明以锂辉石为主体的锂渣在常温条件下很难有效发挥活性来参与水化反应,锂渣颗粒表面致密且性质比较稳定,只有少量活性组分溶出;当溶出温度

提高至60℃时,锂渣颗粒表面出现白色絮状的凝胶相产物;当溶出温度提高至70、80℃时,锂渣颗粒表面受侵蚀的程度显著加大,锂渣颗粒表面发生大面积水化,絮状凝胶相产物明显增多.研究表明,随着溶出温度的提高,锂渣颗粒受侵蚀程度加大,环境温度的升高有利于锂渣火山灰活性的激发<sup>[10]</sup>,同时能够加速活性Si、Al和Ca的溶出过程、扩散速率与反应进程,并最终促使水化产物的大量生成.

由图5(c)可见:锂渣颗粒在180 min时已出现明显的反应现象,其颗粒表面被白色絮状的凝胶相产物包裹,在此反应过程中,锂渣颗粒表面的Si—O和Al—O键在OH<sup>-</sup>的作用下发生断裂,大量溶出的Si、Al和Ca相互发生反应生成N-A-S-H和C-A-S-H等凝胶产物,这也导致Si、Al和Ca溶出率测试值均出现显著降低;当溶出时间延长至240 min时,锂渣颗粒受侵蚀的程度加大,活性组分大部分被溶出,白色絮状物越来越多,反应生成的凝胶相逐渐形成1个连续的网状结构,并对颗粒体形成包裹;当锂渣颗粒的溶蚀过程和凝胶相的生成反应进行至300 min时,水化产物已形成完整的镂空状网络结构.

### 3 结论

(1) 锂渣中二水石膏和半水石膏相在碱-水热环境下极易溶解,锂渣中迅速溶出的Ca除部分参与凝胶产物的生成外,其余在强碱环境中主要以Ca(OH)<sub>2</sub>的形式存在.

(2) 提高NaOH溶液浓度可以加速锂渣颗粒的表面侵蚀和锂辉石等物相的溶解.当NaOH溶液浓度为1~6 mol/L时,锂渣中Si和Al的溶出率随着NaOH溶液浓度的升高而显著增加;当NaOH溶液浓度高于6 mol/L时,锂渣中Si和Al的溶出率增长趋势明显减缓.

(3) 当溶出温度高于60℃时,锂渣的活性显著提高,锂渣中活性Si、Al和Ca的溶出、扩散与转移速率明显加速,N-A-S-H与C-A-S-H混合凝胶相产物显著增多.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 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.
- [ 2 ] 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特征研究[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(6):1179-1186.  
CHEN Jiejing, QIN Yongjun, XIAO Jianzhuang, et al. Study on pore structure characteristics of recycled concrete with lithium slag based on CT technology[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(6):1179-1186. (in Chinese)
- [ 3 ] 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.
- [ 4 ] QIU Y X, WU D F, YAN L L, et al. Recycling of spodumene slag: Preparation of green polymer composites [J]. RSC Advances, 2016, 6:36942-36953.
- [ 5 ] PROVISO J L, PALOMO A, SHI C J. Advances in understanding alkali-activated materials[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 78:110-125.
- [ 6 ] 郭凌志, 周梅, 王丽娟, 等. 煤基固废地聚物注浆材料的制备及性能研究[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(10):1092-1100.  
GUO Lingzhi, ZHOU Mei, WANG Lijuan, et al. Preparation and properties study of coal-based solid waste geopolymer grouting material[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10):1092-1100. (in Chinese)
- [ 7 ] 张广泰, 张晓旭, 田虎学. 盐冻环境下混杂纤维锂渣混凝土梁受弯承载力研究[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(4):831-837.  
ZHANG Guangtai, ZHANG Xiaoxu, TIAN Huxue. Bending bearing capacity of hybrid fiber lithium concrete beam under salt freezing environment[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(4):831-837. (in Chinese)
- [ 8 ] WANG J X, HAN L, LIU Z, et al. Setting controlling of lithium slag-based geopolymer by activator and sodium tetraborate as a retarder and its effects on mortar properties [J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 110:103598.
- [ 9 ] 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, 225:1184-1193.
- [ 10 ] 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.  
LI Baoliang, YOU Nanqiao, ZHU Guorui, et al. Hydration products and mechanical properties of steam cured lithium slag blended cement[J]. Materials Reports, 2019, 33(24):4072-4077. (in Chinese)
- [ 11 ] 吴福飞, 董双快, 宫经伟, 等. 不同养护方式下锂渣反应程度和微观形貌 [J]. 水利水运工程学报, 2018(2):104-111.  
WU Fufei, DONG Shuangkuai, GONG Jingwei, et al. Reaction degree and morphology of cement-lithium slag slurry using different curing methods [J]. Hydro-Science and Engineering, 2018(2):104-111. (in Chinese)
- [ 12 ] HAJIMOHAMMADI A, VAN DEVENTER J S J. Dissolution behaviour of source materials for synthesis of geopolymer binders: A kinetic approach [J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 153:80-86.
- [ 13 ] LI Z B, ZHAO S Y, ZHAO X G, et al. Selective dissolution and cementitious property evaluation of converter steel slag [J]. Materials and Structures, 2013, 46(1):327-336.
- [ 14 ] CAO R L, JIA Z J, ZHANG Z H, et al. Leaching kinetics and reactivity evaluation of ferronickel slag in alkaline conditions [J].

- Cement and Concrete Research, 2020, 137:106202.
- [15] 张祖德. 无机化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2008:66-69.  
ZHANG Zude. Inorganic chemistry [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press,2008:66-69. (in Chinese)
- [16] GARCIA-LODEIRO I, PALOMO A, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, et al. Compatibility studies between NASH and CASH gels. Study in the ternary diagram  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(9):923-931.
- [17] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础( I ) [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(2):209-215.  
YANG Nanru. Physicochemical basis of formation of alkali cementitious materials( I ) [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24(2):209-215. (in Chinese)
- [18] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础( II ) [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(4):459-465.  
YANG Nanru. Physicochemical basis of formation of alkali cementitious materials( II ) [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24:459-465. (in Chinese)
- [19] 郭丽萍, 费香鹏, 曹园章, 等. 氯离子与硫酸根离子在水化硅酸钙表面竞争吸附的分子动力学研究[J]. 材料导报, 2021, 35(8):8034-8041.  
GUO Liping, FEI Xiangpeng, CAO Yuanzhang, et al. Molecular kinetics of competitive adsorption of chloride and sulfate ions on C-S-H surface [J]. Materials Reports, 2021, 35(8):8034-8041. (in Chinese)
- [20] ZHANG Y, LI T, HOU D S, et al. Insights on magnesium and sulfate ions' adsorption on the surface of sodium aluminosilicate hydrate (NASH) gel: A molecular dynamics study [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(27):18297-18310.
- [21] ZHANG Z H, WANG H, PROVIS J L. Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR [J]. Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2012, 1(4):154-166.
- [22] CHEN D, HU X, SHI L, et al. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag [J]. Applied Clay Science, 2012, 59:148-151.
- [23] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVIS J L, et al. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 45:125-135.
- [24] NASKAR M K, CHATTERJEE M. A novel process for the synthesis of lithium aluminum silicate powders from rice husk ash and other water-based precursor materials [J]. Materials Letters, 2005, 59(8/9):998-1003.
- [25] LECOMTE I, HENRIST C, LIÉGEOIS M, et al. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(16):3789-3797.
- [26] ZHANG Z H, ZHU Y C, YANG T, et al. Conversion of local industrial wastes into greener cement through geopolymer technology: A case study of high-magnesium nickel slag [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 141:463-471.
- [27] LODEIRO I G, MACPHEE D E, PALOMO A, et al. Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(3):147-153.
- [28] YANG L Y, JIA Z J, ZHANG Y M, et al. Effects of nano-TiO<sub>2</sub> on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes [J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 57:1-7.
- [29] CRIADO M, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Alkali activation of fly ash; Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio Part I: FTIR study [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 106(1):180-191.
- [30] LI C, LI Y, SUN H H, et al. The composition of fly ash glass phase and its dissolution properties applying to geopolymeric materials [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(6):1773-1778.

#### (上接第 155 页)

- using artificial neural networks [J]. Neural Computing and Applications, 2020, 32(15):11807-11826.
- [8] TUAN N S, JAD W, TO Q D, et al. Predicting the compressive strength of concrete from its compositions and age using the extreme gradient boosting method [J]. Construction and Building Materials, 2020, 260:119757.
- [9] PANG S, YANG X Y, ZHANG X F, et al. Fault diagnosis of rotating machinery with ensemble kernel extreme learning machine based on fused multi-domain features [J]. ISA Transactions, 2010, 98:320-337.
- [10] 周志华. 机器学习[M]. 北京:清华大学出版社, 2016:100-123.  
ZHOU Zhihua. Machine learning [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2016:100-123. (in Chinese)
- [11] FRIEDMAN J H. Greedy function approximation: A gradient boosting machine [J]. The Annals of Statistics, 2000, 29(5):1189-1232.
- [12] 苏兴华, 孙俊明, 高翔, 等. 基于GBDT算法的钻井机械钻速预测方法研究 [J]. 计算机应用与软件, 2019, 36(12):87-92.  
SU Xinghua, SUN Junming, GAO Xiang, et al. Prediction method of drilling rate of penetration based on GBDT algorithm [J]. Computer Applications and Software, 2019, 36(12):87-92. (in Chinese)
- [13] 王伟, 匡祯辉, 谢少捷, 等. 热镀锌钢卷力学性能GBDT预报模型 [J]. 福州大学学报(自然科学版), 2020, 48(5):602-609.  
WANG Wei, KUANG Zhenhui, XIE Shaojie, et al. Research on GBDT prediction model of mechanical properties of hot dip galvanized steel coils [J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science), 2020, 48(5):602-609. (in Chinese)
- [14] 石运良, 罗宇, 陈正科. 基于GBDT算法的焊缝北面熔宽预测 [J]. 热加工工艺, 2021, 50(17):110-114.  
SHI Yunliang, LUO Yu, CHEN Zhengke. Prediction of weld backside molten pool width based on GBDT algorithm [J]. Hot Working Technology, 2021, 50(17):110-114. (in Chinese)