

盐湖产粗制磷酸锂提纯试验研究^①

朱军, 李小鹏, 刘心海, 孙晔, 俞娟

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 以草酸钠、D401 螯合树脂为除杂材料, 采用化学沉淀-离子交换工艺去除粗制磷酸锂溶液中的钙、镁杂质。结果表明, 在草酸钠使用量为理论用量的 17.6 倍、pH 值 6.5、反应温度 25 °C、搅拌速率 300 r/min、反应时间 60 min、过滤后锂溶液以 8 BV/h 的流速通过树脂柱条件下, 钙、镁杂质去除率分别达到 98.21%、83.36%, 锂损失率为 5.34%; 除杂后的锂溶液经再结晶并纯化后, 得到形貌规整、分散均匀、纯度大于 99.5% 的磷酸锂粉体。

关键词: 盐湖提锂; 磷酸锂; 沉淀; 离子交换; 结晶; 锂; 除钙; 除镁

中图分类号: TQ131.11

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.023

文章编号: 0253-6099(2023)03-0101-05

Experimental Study on Purification of Crude Lithium Phosphate from Salt Lake

ZHU Jun, LI Xiaopeng, LIU Xinhai, SUN Ye, YU Juan

(College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: With sodium oxalate and D401 chelating resin as impurity removal materials, impurities of calcium and magnesium in crude lithium solution were removed by adopting a process consisting of chemical precipitation and ion exchange. In an experiment, reaction was firstly run at 25 °C for 60 min by adding sodium oxalate at an amount of 17.6 times the theoretical value, with pH of 6.5 and stirring rate of 300 r/min. And then, the lithium solution after filtration flowed through a resin column at a rate of 8 BV/h. As a result, the removal rates of calcium and magnesium reached 98.21% and 83.36%, respectively, and the lithium loss rate was 5.34%. The purified lithium solution was then recrystallized and purified, and the obtained lithium phosphate powder, with regular morphology and uniform dispersion, has its purity higher than 99.5%.

Key words: lithium extraction from salt lake by-products; lithium phosphate; precipitation; ion exchange; crystallization; lithium; calcium removal; magnesium removal

新能源产业发展迅猛, 碳酸锂价格暴涨^[1-2], 盐湖提锂规模随之扩大。研究发现, 以磷酸锂充当锂源制备磷酸铁锂, 相比碳酸锂有一定的成本优势^[3-5]。但是从盐湖提锂尾液回收得到的粗制磷酸锂不可避免地含有钠、钾、硼、氯、钙、镁等多种杂质, 导致逐年递增的粗制磷酸锂无法使用到新能源及其他领域^[6-9], 因此, 高效去除粗制磷酸锂中的杂质是当前亟需解决的难题。

目前主要采用水热合成法及化学沉淀法制备精细磷酸锂^[10-12], 但这些工艺产生的废液中锂含量较高,

浪费锂资源。本文以盐湖产粗制磷酸锂为原料, 采用草酸盐沉淀法-离子交换二段除杂工艺去除粗制磷酸锂中的难溶性杂质, 最终制备出纯度符合要求、粒度分布均匀、形貌一致的磷酸锂粉体, 为实现粗制磷酸锂的高价值利用提供参考依据。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料为盐湖提锂尾液的副产物——粗制磷酸锂, 其主要化学成分见表 1。

① 收稿日期: 2022-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(52034011)

作者简介: 朱军(1963—), 男, 山东烟台人, 博士, 教授, 主要从事冶金资源综合利用研究。

通信作者: 李小鹏(1995—), 男, 甘肃天水人, 硕士研究生, 主要从事冶金资源综合利用研究。

表1 粗制磷酸锂主要化学成分(质量分数) %

Li ₃ PO ₄	Na	K	Ca	Mg	B	Cl ⁻	Al
80.90	2.84	0.027	0.09	0.02	0.15	0.13	0.0014
Fe	Cr	S	Mn	Si	Zn	Ni	
0.0094	0.0023	0.0017	0.0002	0.0004	0.0004	0.00038	

1.2 实验试剂及设备

实验设备:JA-B型电子天平、DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器、pHS-3E型pH计、DZF-6050型真空干燥箱、树脂吸附柱(自制)等。

实验试剂:HCl、Na₂C₂O₄、NaOH、Na₃PO₄·12H₂O、D401螯合树脂等,均为分析纯。实验用水为实验室自制去离子水。

1.3 实验方法

称取5g粗制磷酸锂,用稀盐酸将其全部溶解,加入草酸钠溶液后用NaOH溶液调节pH值至6.5,搅拌反应60min后过滤去除草酸钙、草酸镁沉淀,随后将过滤液以适当流速通过树脂柱,去除残余的Ca、Mg杂质;根据锂溶液中的锂磷比添加磷酸三钠补充PO₄³⁻,水浴加热到85℃后滴加NaOH溶液沉锂,不断搅拌,30min后过滤得粗制品Li₃PO₄;向粗制品Li₃PO₄中加入一定去离子水,加热至85℃,不断搅拌,保温60min后过滤,得到的精细Li₃PO₄置于真空干燥箱中270℃下干燥2h,最终得到高纯度Li₃PO₄粉末。

用电感耦合等离子体发射能谱仪检测各除杂阶段锂溶液、沉锂尾液中Li、P、Ca、Mg等元素含量,依据式(1)~(2)计算各杂质离子的去除率及锂损失率。

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{V_1 C_1}{V_0 C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\varphi = \left(1 - \frac{V_1 W_1}{V_0 W_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中 ε 为杂质去除率,%; φ 为锂损失率,%; V_0 、 V_1 分别为除杂前后锂溶液体积,mL; C_0 、 C_1 分别为除杂前后体系中杂质离子浓度,mg/L; W_0 、 W_1 分别为除杂前后体系中锂离子浓度,mg/L。

粗制磷酸锂提纯工艺流程如图1所示。

2 试验结果与讨论

2.1 草酸盐沉淀法初步除杂

2.1.1 草酸钠浓度及用量的影响

前期试验发现,草酸钠溶液浓度不是影响杂质Ca、Mg去除率的主要因素,但对锂损失率影响较大,所以在进行单因素试验之前先确定草酸钠的使用浓度。设定初步除杂体系pH=6.5、草酸钠用量为理论

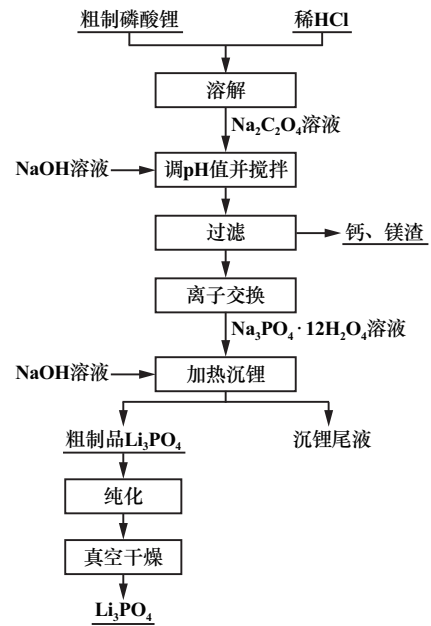


图1 粗制磷酸锂提纯工艺流程

用量的17.6倍、搅拌速率300r/min、反应时间60min,草酸钠溶液浓度对各杂质去除率、溶液锂浓度及锂损失率的影响如表2所示。

表2 初步除杂探索试验结果

Na ₂ C ₂ O ₄ 溶液浓度/(g·L ⁻¹)	Na ₂ C ₂ O ₄ 溶液加入量/mL	溶液总体积/mL	Li浓度/(g·L ⁻¹)	去除率/%	Li损失率/%	
				Ca	Mg	
10	32	212	3.12	94.04	44.17	10.34
15	21.33	201.33	3.33	94.28	44.31	6.53
20	16	196	3.46	94.63	44.67	4.12
25	12.8	192.8	3.53	94.61	44.86	5.83
30	10.67	190.67	3.58	94.73	44.92	8.67

由表2可知,当Na₂C₂O₄溶液浓度20g/L时,Li损失率最低,为4.12%;低于该浓度,Na₂C₂O₄溶液用量偏大,导致体系中Li浓度较小,后续沉锂效率降低;Na₂C₂O₄溶液浓度过高,加入锂溶液后C₂O₄²⁻水解现象严重,水解过程生成的OH⁻使HPO₄²⁻转化为PO₄³⁻并与Li⁺相结合,增大Li₃PO₄析出,此时锂的损失主要受溶液中C₂O₄²⁻水解的控制。为减少Li损失,确定Na₂C₂O₄溶液使用浓度为20g/L。

根据同离子效应,提高C₂O₄²⁻用量使难溶电解质CaC₂O₄/MgC₂O₄的溶解度降低,可促使沉淀反应正向进行。Na₂C₂O₄溶液浓度20g/L,在溶液温度25℃、pH=6.5、搅拌速率300r/min、反应时间60min条件下,草酸钠用量对Ca、Mg杂质离子去除率、Li损失率的影响如图2所示。

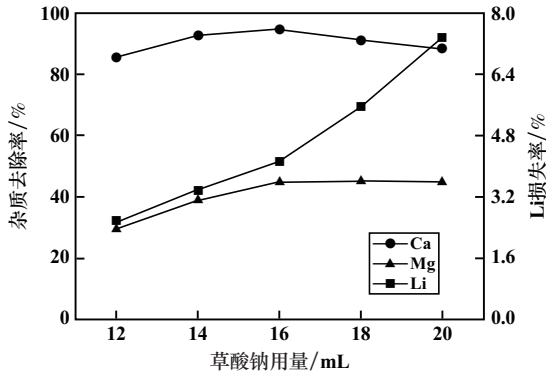


图2 草酸钠用量对 Ca、Mg 杂质去除率及 Li 损失率的影响

从图2可以看出,首先 Ca、Mg 杂质去除率随着草酸钠溶液用量增加而提高,当草酸钠溶液用量达到 16 mL 时,Ca、Mg 去除率均达到极值;继续增大草酸钠用量,Mg 去除率变化平缓,而 Ca 去除率反而有所降低,这是由于草酸钠为强电解质,过量加入使难溶电解质 CaC_2O_4 溶解度增大,部分 CaC_2O_4 沉淀再次溶解,导致 Ca 去除率降低,而 MgC_2O_4 受盐效应的影响相对 CaC_2O_4 小。Li 损失率随草酸钠用量增大而升高。综合考虑,初步除杂时草酸钠用量为 16 mL(即 17.6 倍理论用量),草酸钠用量较理论用量的倍数高很多,这是由于锂溶液中杂质含量较低,且 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 水解现象严重。

2.1.2 pH 值的影响

草酸钠溶液浓度 20 g/L、草酸钠用量 16 mL,其他条件不变,pH 值对 Ca、Mg 杂质去除率及 Li 损失率的影响如图3所示。

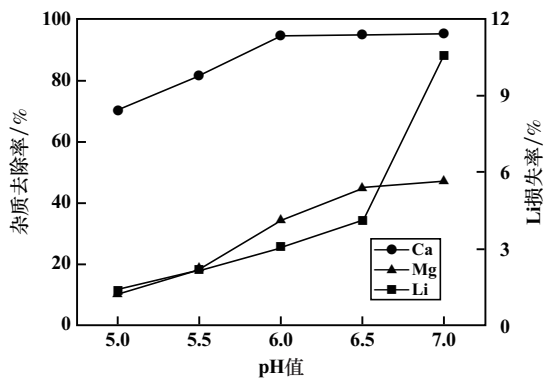


图3 pH 值对 Ca、Mg 杂质去除率及 Li 损失率的影响

由图3可知,随着溶液 pH 值升高,Ca、Mg 去除率均提高;pH=6.0 时,Ca 去除率达到最高值,随后继续升高 pH 值,Ca 去除率几乎不变;pH=6.5 时,Mg 去除率较高,继续增大 pH 值,Mg 去除率增幅减小。pH=5.0~6.5 时,Li 损失率增长缓慢,但 pH>6.5 后,Li 损失率迅速提升。综合考虑,选择初步除杂时的 pH 值为 6.5。

2.1.3 反应温度的影响

pH=6.5,其他条件不变,反应温度对 Ca、Mg 杂质去除率及 Li 损失率的影响如图4所示。

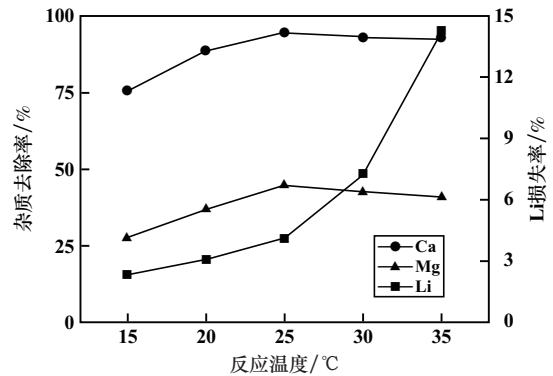


图4 反应温度对 Ca、Mg 杂质去除率及 Li 损失率的影响

由图4可知,Ca、Mg 去除率均随温度升高而增大,这是由于温度升高,溶液中各离子活性增大, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 接触机会变多,此时分子活性对杂质去除率的影响强于沉淀物自身溶解度受温度的影响;温度超过 25 °C 后,Ca、Mg 去除率呈下降趋势,因为此时温度对草酸盐沉淀物溶解度的影响起主要作用。温度越高,Li 损失率越大。综合考虑,选择初步除杂时的反应温度为 25 °C。

2.1.4 搅拌速率的影响

反应温度 25 °C,其他条件不变,搅拌速率对 Ca、Mg 杂质去除率及 Li 损失率的影响如图5所示。

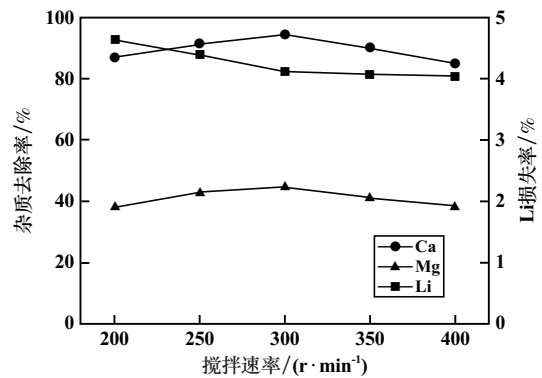


图5 搅拌速率对 Ca、Mg 杂质去除率及 Li 损失率的影响

当搅拌速率从 200 r/min 增大到 300 r/min 时,Ca、Mg 杂质去除率随搅拌速率增大有所提升;搅拌速率超过 300 r/min 后,Ca、Mg 去除率降低,过高的液体流速使得一些团簇体积较大的草酸钙和草酸镁沉淀再次溶解,部分极为微小的草酸钙、草酸镁在搅拌速率较低时包藏于析出的 Li_3PO_4 晶体中,搅拌速率增大时,该现象减弱,杂质去除率随之降低。而 Li 损失率随搅拌速率增大有所减小趋势,这是由于在低流速状态下,锂

溶液析出的 Li_3PO_4 起到晶种诱导作用,使更多的 Li_3PO_4 析出,当搅拌速率超过一定阈值时,Li 损失率不再减小,趋于稳定。综合考虑,选择搅拌速率 300 r/min。

2.1.5 反应时间的影响

搅拌速率 300 r/min,其他条件不变,反应时间对 Ca、Mg 去除率及 Li 损失率的影响如图 6 所示。

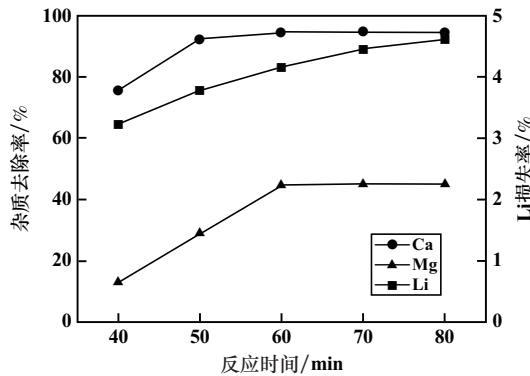


图6 反应时间对 Ca、Mg 杂质去除率及 Li 损失率的影响

由图 6 可知,Ca、Mg 去除率首先随着反应时间增加而增大,60 min 时 Ca、Mg 去除率都达到最高值,随后继续增加反应时间,杂质去除率不再变化。Li 损失率随沉淀反应时间增加而变大。所以选择初步除杂时的反应时间为 60 min。

2.1.6 优化条件实验

通过单因素实验,确定初步除杂的优化工艺条件为: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液浓度 20 g/L、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液用量 16 mL、体系 pH=6.5、反应温度 25 °C、搅拌速率 300 r/min、反应时间 60 min,此时 Ca、Mg 去除率和 Li 损失率分别为 94.63%、44.67% 和 4.12%。此条件下锂溶液中的 Ca 和 Mg 含量分别为 1.38 mg/L 和 3.16 mg/L,故需进一步结合离子交换来提高 Ca、Mg 去除率。

2.2 离子交换法深度除杂

鉴于 D401 螯合树脂对高价态阳离子具有选择性吸附的特点,选用 D401 螯合树脂作离子交换柱的填充材料。

收集一定量的初步除杂锂溶液,以静态吸附探索试验数据为依据,设计树脂柱容积,确定进柱液温度 25 °C、pH 值 6.5,锂溶液通过树脂层的流速对 Ca、Mg 去除率及 Li 损失率的影响如图 7 所示。

由图 7 可知,残余 Ca、Mg 去除率随着溶液流速增大而减小,在低流速条件下,杂质去除效果明显,流速过快时,杂质去除率显著降低。原因是锂溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度低,交换动力小,且流速增大导致杂质离子与树脂的接触时间变短,离子交换不充分;其次,提高流速减少了锂溶液在树脂层中的停留时间,减少

了 Li_3PO_4 的析出。为了提高杂质去除率,需采用较低的溶液流速,结合实际生产效率,选择动态吸附实验溶液流速为 8 BV/h,此时 Ca、Mg 去除率分别达到 66.73%、70.05%,Li 损失率为 1.22%。

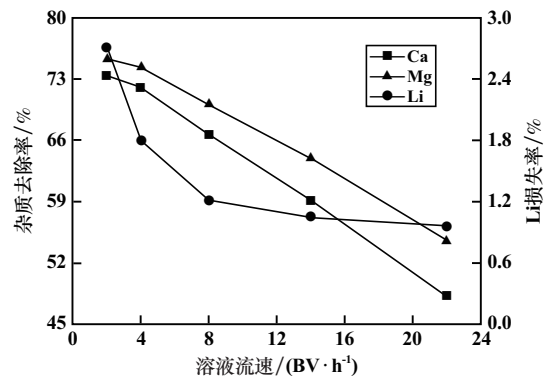


图7 溶液流速对 Ca、Mg 去除率及 Li 损失率的影响

经过草酸盐沉淀-离子交换两段除杂工艺处理后,锂溶液中的 Ca、Mg 总去除率分别为 98.21%、83.36%,Li 损失率为 5.34%,结果见表 3,难溶性杂质的去除效果符合最终目标。

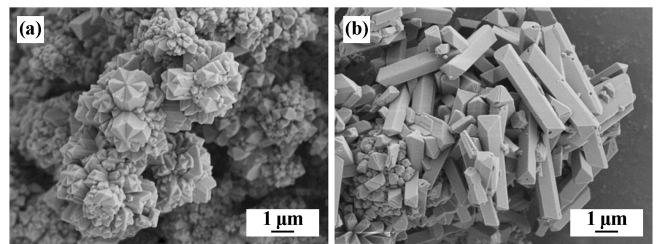
表3 除杂前后溶液中难溶性杂质浓度及 Li 损失率变化情况

时间点	离子浓度/(mg·L ⁻¹)		Li 损失率/%
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
除杂前	25.71	5.71	0
初步除杂后	1.38	3.16	4.12
深度除杂后	0.46	0.95	1.22
最终目标	≤0.73	≤1.16	—

3 磷酸锂的制备及表征

3.1 沉锂及纯化

用 Na_3PO_4 调节锂溶液的锂磷比,然后加热至 85 °C 并调整 pH 值至 9~10,沉锂完全后过滤得粗制品 Li_3PO_4 ,加入其质量 5 倍的去离子水加热至 85 °C 后保温并搅拌 60 min,去除其中的可溶性杂质,粗制品 Li_3PO_4 纯化前后微观形貌如图 8 所示。未纯化 Li_3PO_4 呈现大块团簇体,包裹着大量 Na、K、Cl、B 等可溶性杂质,不利



(a) 纯化前; (b) 纯化后

图8 磷酸锂纯化前后 SEM 图

于后续的实际应用;经纯化处理后的 Li_3PO_4 呈较为松散、形状规则的棒状晶体结构。

3.2 产物表征

使用 ICP-OES 对 Li_3PO_4 进行纯度分析,并与行业标准进行对比,结果如表 4 所示。由表 4 可知, Li_3PO_4 产品纯度大于 99.5%。

表 4 Li_3PO_4 产品与行业标准对比

名称	主要成分(质量分数)/%						
	Li_3PO_4	Na	K	Ca	Mg	B	Cl
产品 1	99.64	0.070 6	0.001 0	0.004 5	0.006 9	0.000 5	—
产品 2	99.59	0.072 7	0.000 9	0.003 9	0.007 3	0.000 5	—
产品 3	99.51	0.071 1	0.001 0	0.004 1	0.007 1	0.000 5	—
电池级 Li_3PO_4 行业标准	≥ 99.5	0.080 0	0.001 1	0.005 0	0.008 0	0.015 0	0.003 0

图 9 为 Li_3PO_4 产品 XRD 图谱。 Li_3PO_4 产品的衍射峰尖锐,位置及强度与标准卡片(PDF # 25-1030 Li_3PO_4)吻合度高,说明 Li_3PO_4 产品较纯净。

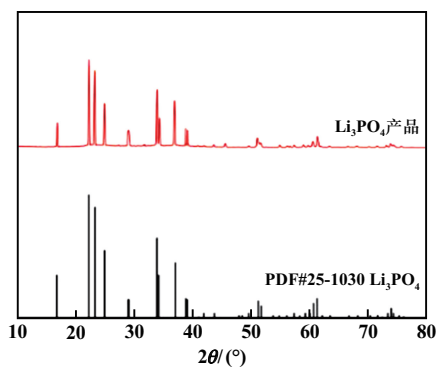


图 9 Li_3PO_4 产品 XRD 图谱

4 结 论

1) 以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂,初步除杂优化条件为:草酸钠溶液浓度 20 g/L、草酸钠用量为理论值的 17.6 倍、 $\text{pH}=6.5$ 、反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 60 min、搅拌速度 300 r/min,此条件下 Ca、Mg 去除率分别为 94.63%、44.67%,Li 损失率为 4.12%。

2) 以动态吸附的方式对锂溶液中残余的 Ca、Mg 进行深度脱除,锂溶液以 8 BV/h 的流速通过 D401 螯

合树脂柱,残余 Ca、Mg 杂质去除率分别为 66.73%、70.05%,Li 损失率为 1.22%。

3) 经两段除杂后 Ca、Mg 杂质总去除率分别为 98.21%、83.36%,Li 损失率为 5.34%。沉锂得到粗制品 Li_3PO_4 ,对其纯化处理,去除其中可溶性杂质,最终干燥后得到的 Li_3PO_4 产品粉体流动性较好、形貌规整,纯度高于 99.5%。

参考文献:

- [1] 王 平. 量化分析锂供需与锂价格的联动关系[J]. 无机盐工业, 2022, 4(9):1-13.
- [2] 张丽芬,邢学永,王文娟,等. 高镁锂比盐湖卤水萃取提锂研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(5):94-96.
- [3] 刘星中. 以磷酸锂为原料制备磷酸铁锂正极材料的工艺探索及性能改进[D]. 兰州:兰州理工大学材料科学与工程学院, 2022.
- [4] Ai X P, Li H, Li X Y, et al. One step ball-milling synthesis of LiFePO_4 nanoparticles as the cathode material of Li-Ion batteries[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences, 2006, 11(3):687-690.
- [5] ZHAO S X, DING H, WANG Y C, et al. Improving rate performance of LiFePO_4 cathode materials by hybrid coating of nano- Li_3PO_4 and carbon[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 566(1):206-211.
- [6] ZHANG W X, CHEN L L, YANG Z H, et al. An optical humidity sensor based on Li_3PO_4 hollow nanospheres[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 155(1):226-231.
- [7] Gassmann A, Melzer C, Seggern H. The $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Al}$ electrode: an alternative, efficient cathode for organic light-emitting diodes[J]. Synthetic Metals, 2012, 161(24):2575-2579.
- [8] 王东宇. Li_3PO_4 、Au/ Li_3PO_4 制备及 Li_3PO_4 催化环氧丙烷异构化机理研究[D]. 南京:南京理工大学化工学院, 2018.
- [9] ZHANG C M, WANG L J, JI X, et al. Characterization of all solid state batteries with LiPON thin films obtained with different substrates and RF sputtering times[J]. Materials Transactions, 2018, 59(7):1156-1160.
- [10] 孙建之. 单分散微米磷酸锂的制备[J]. 化工矿物与加工, 2008(8):4-5.
- [11] PEI Z Z, CHEN J Q, ZHENG X. Hydrothermal Synthesis of Homogeneous Li_3PO_4 Hollow Spheres[J]. Nanoscience and Nanotechnology Letter, 2012, 4(4):457-459.
- [12] 陈若葵,王 杜,谭群英,等. 磷酸盐沉淀法从低浓度含锂溶液中回收锂的研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(5):97-99.

引用本文:朱 军,李小鹏,刘心海,等. 盐湖产粗制磷酸锂提纯试验研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3):101-105.