

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220181

## 磷酸盐沉淀法深度回收沉锂母液中锂的工艺研究

吴 思<sup>1</sup>, 张梦丽<sup>2</sup>, 咎 超<sup>3</sup>, 周 桓<sup>2</sup>

- (1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457;
2. 天津市卤水化工与资源生态化利用重点实验室, 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457;
3. 五矿盐湖有限公司, 西宁 810003)

**摘要:** 针对沉锂母液中锂深度回收的问题,对磷酸锂沉淀法的工艺基础开展了理论和实验研究,包括:磷酸锂的表观溶解度与溶解行为、生成磷酸锂沉淀的 pH 和温度条件、磷酸钠加入量及磷酸锂产品特征等.结果表明:(1)磷酸锂在水中的初期(48 h)质量分数和 pH 相对稳定,可将初期质量分数作为表观溶解度,但随着溶解时间的增加,溶解液 pH 持续降低,Li<sup>+</sup>的质量分数不断增加,到第 50 天尚未稳定;温度从 20 °C 升高到 90 °C,磷酸锂表观溶解度从 0.022 8%略微升高到 0.025 6%.(2)尽管温度对磷酸锂表观溶解度影响不大,但对磷酸钠沉锂反应速率影响巨大,反应温度宜控制在 90 °C 以上;沉淀反应的 pH 应控制在 12 以上,沉淀反应在开始的 10 min 内可完成总反应的 90%.(3)基于上述条件,用沉锂母液制备出的磷酸锂容易过滤,经 3 次洗涤和干燥的磷酸锂,其纯度在 97%以上;磷酸锂产品颗粒分散,晶形为南瓜状,产品中未发现磷酸钙、磷酸镁等杂质.

**关键词:** 沉锂母液; 磷酸锂; 溶解度; 反应速率; 收率

**中图分类号:** TQ131.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2023)02-0035-07

## Process of Deep Recovery of Lithium from the Mother Liquor of Lithium Carbonate by Phosphate Precipitation

WU Si<sup>1</sup>, ZHANG Mengli<sup>2</sup>, ZAN Chao<sup>3</sup>, ZHOU Huan<sup>2</sup>

- (1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. Tianjin Key Laboratory of Brine Chemical Industry and Ecological Utilization of Resources, College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
3. Minmetals Salt Lake Co., Ltd., Xining 810003)

**Abstract:** Aiming at the problem of deep recovery of lithium from the mother liquor of lithium carbonate, we conducted both theoretical and experimental research on the process basis of lithium phosphate precipitation, including the apparent solubility and behavior of dissolution of lithium phosphate, the pH and temperature conditions of lithium phosphate precipitation, the amount of added sodium phosphate and the characteristics of lithium phosphate products. The results showed that: (1) The initial (48 h) mass fraction and pH of lithium phosphate in water were relatively stable, and the initial mass fraction can be regarded as the apparent solubility. However, with the increase of dissolution time, the pH value of the dissolution solution continued to decrease, and the lithium mass fraction continued to increase, but it was not stable until 50 days; temperature increased from 20 °C to 90 °C, the apparent solubility of lithium phosphate slightly increased from 0.022 8% to 0.025 6%. (2) Although the temperature had little effect on the solubility of lithium phosphate, it had a great effect on the reaction rate of lithium precipitation of sodium phosphate, and the reaction temperature should be controlled above 90 °C; the pH of the precipitation reaction should be controlled above 12, and the precipitation reaction can complete 90% of the total

收稿日期: 2022-07-17; 修回日期: 2022-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1407204, U1707602)

作者简介: 吴 思(1997—), 男, 安徽铜陵人, 硕士研究生; 通信作者: 周 桓, 教授, zhouhuan@tust.edu.cn

reaction in the first 10 minutes. (3) Based on the above conditions, the lithium phosphate prepared from the mother liquor of lithium carbonate was easy to filter, and the purity of lithium phosphate after three times of washing and drying was more than 97%; lithium phosphate particles dispersed with pumpkin-shape crystal, and no calcium phosphate, magnesium phosphate and other impurities were found in the product.

**Key words:** mother liquor of lithium carbonate; lithium phosphate; solubility; reaction speed; yield

在盐湖提锂、锂矿加工或废液回收提锂的最终产品化过程中,通常采用沉淀法获得碳酸锂产品<sup>[1]</sup>。如美国 Silver Peak 盐湖、智利 Atacama 盐湖、阿根廷 Hombre Muerto 盐湖、玻利维亚的 Uyuni 盐湖<sup>[2-3]</sup>等盐湖卤水中钙、镁离子含量低,沉淀法去除钙、镁离子后,可直接用碳酸钠将  $\text{Li}^+$  转化为碳酸锂沉淀。我国除扎布耶盐湖为碳酸型盐湖可直接滩晒获得碳酸锂外,其他氯化物型盐湖(察尔汗盐湖)和硫酸镁亚型盐湖(东台吉乃尔盐湖、西台吉乃尔盐湖和一里坪盐湖等)<sup>[4]</sup> 卤水中的镁离子含量都很高。高镁锂比曾是制约我国卤水提锂的瓶颈,近年来随着一些新型分离技术的广泛应用,这一瓶颈得到突破<sup>[5-10]</sup>。浓缩的盐湖卤水经镁锂初步分离后,用碳酸钠沉锂,便可获得碳酸锂产品。

碳酸锂母液,简称沉锂母液。碳酸锂母液呈强碱性,母液中  $\text{Li}^+$  的质量浓度为  $1.5 \sim 2.0 \text{ g/L}$ <sup>[11-13]</sup>,同时含有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等组分。对其进行回收利用时,通常采用盐酸去除或降低  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度,然后返回卤水浓缩工段<sup>[14-15]</sup>。

为降低  $\text{Li}^+$  的过程损耗,对沉锂母液利用的新工艺开发依然在不断探索中。熊福军等<sup>[16]</sup>将钛系锂离子筛用于沉锂母液的吸附法提锂;张旭堃等<sup>[17]</sup>尝试“协同萃取-硫酸反萃”法对锂矿石加工的沉锂母液进行锂回收;杨志平等<sup>[18]</sup>采用硫酸处理沉锂母液,再喷雾干燥得到硫酸钠、硫酸钾和硫酸锂的混合物;韩正昌等<sup>[19]</sup>采用膜浓缩法处理沉锂母液;何国端等<sup>[20]</sup>提出回收沉锂母液中的锂生产高纯磷酸锂的方法,该方法需要将母液酸化去除  $\text{CO}_3^{2-}$ ,再碱化去除钙、镁离子,最后用磷酸钠将  $\text{Li}^+$  转化为磷酸锂沉淀;而在关于溶液中锂回收的国际专利中,Byun 等<sup>[21]</sup>也提出含锂溶液用磷酸钠沉淀磷酸锂的方法。

磷酸锂是锂的重要化合物,广泛应用在发光材料、特种玻璃、催化剂和电池等领域中<sup>[22]</sup>。磷酸锂微溶于水,溶解度远低于同温度下的碳酸锂<sup>[23-24]</sup>,若将磷酸锂生产与盐湖提锂的沉锂过程对接,对彻底回收沉锂母液中的锂很有意义。关于磷酸盐沉锂的方法,除了文献[20-21]的专利外,还有一些相关研究。熊攀等<sup>[25]</sup>将该方法用于高镁锂比盐湖卤水中的锂镁分

离;陈若葵等<sup>[26]</sup>和张小霞<sup>[27]</sup>用该方法从低锂高盐溶液和含锂废液中回收锂;刘冬福等<sup>[28]</sup>用该方法从富锂液中选择性提锂;而 Song Y F 等<sup>[29]</sup>和 Song Y J<sup>[30]</sup>采用该方法从锂离子电池的废液中回收锂。

磷酸盐在溶液中的状态比较复杂,其在沉锂母液体系的化学和热力学行为及这些行为对工艺的影响等基础问题值得关注。为此,本文针对磷酸锂法深度回收沉锂母液中锂的过程中的基础问题,探究磷酸锂的表观溶解度与溶解行为、溶液的 pH、反应温度和磷酸钠加入量等对深度提锂和  $\text{Li}^+$  收率的影响规律,以及生成的磷酸锂的产品特点,为该工艺的过程开发与完善提供支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原料与仪器

我国某盐湖沉锂母液室温下 ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pH 为 12.45,密度为  $1.1274 \text{ g/cm}^3$ ,其化学组成见表 1。

表 1 本研究所用沉锂母液的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of mother liquor of lithium carbonate used in this study

离子	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	离子	$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
$\text{Li}^+$	1.674 5	$\text{Ca}^{2+}$	0.002 3
$\text{Na}^+$	56.52	$\text{Cl}^-$	87.968 7
$\text{K}^+$	1.844 8	$\text{CO}_3^{2-}$	29.763 4
$\text{Mg}^{2+}$	0.010 9		

十二水磷酸钠、无水磷酸锂,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸银,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;锂离子标液,基准试剂,国家有色金属及电子材料分析测试中心。实验用水为去离子水。

Petite fleur 型双夹层玻璃反应釜,控温精度  $\pm 0.05 \text{ K}$ ,北京赛美思仪器设备公司;Prodigy-H 型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;UV-5100 型紫外-可见分光光度计,上海元析仪器公司;T70 型电位滴定仪、Inpro4800i 型 pH 计、DE-51 型密度计,瑞士梅特勒-托利多公司;6100 型 X 射线衍射仪(XRD),日本岛津公司;MS2000 型激光粒度仪,深圳怡华新电子公司;LEO 1530VP 型扫

描电子显微镜(SEM),德国 Zeiss 公司。

## 1.2 分析检测

$\text{Li}^+$ 采用电感耦合等离子体发射光谱仪进行检测,不确定度为 $\pm 0.02\%$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ 参照 GB/T 11893—1989《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》进行检测,不确定度为 $\pm 0.05\%$ ;  $\text{Cl}^-$ 检测采用银量法,用  $0.1 \text{ mol/L AgNO}_3$  溶液进行电位滴定,不确定度为 $\pm 0.03\%$ ;溶液密度采用密度计进行检测,不确定度为 $\pm 0.001 \text{ g/mL}$ ;溶液 pH 采用 pH 计进行检测,不确定度为 $\pm 0.01$ 。

采用 X 射线衍射仪进行固相物种分析,确定盐类构成;采用马尔文激光粒度仪分析固相的粒度;采用扫描电子显微镜分析固相的形态。

## 2 磷酸锂的溶解行为与表观溶解度

### 2.1 磷酸锂的溶解行为

在公开的资料中,关于磷酸锂在水中的溶解度的报道不多。文献[23]报道过  $25^\circ\text{C}$ 时的数据,文献[24]统计过  $0^\circ\text{C}$ 和  $20^\circ\text{C}$ 的数据,文献[31]中也有关于  $0^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 和  $25^\circ\text{C}$ 溶解度数据的报道,但高温下的溶解度数据未见报道。在现有的溶解度数据中,不同数据来源的同温度下的数值存在一定的差别,如在  $25^\circ\text{C}$ 下的溶解度数据,在文献[23]中报道为  $0.0270\%$ (质量分数,下同),而在文献[31]中报道为  $0.0297\%$ ,因此,需要对磷酸锂的溶解度进行研究。现根据盐湖环境温度,测定磷酸锂在  $15^\circ\text{C}$ 水中的溶解度。将  $10.31 \text{ g}$  无水磷酸锂和  $700.16 \text{ g}$  去离子水加入反应釜中,控制温度为  $15^\circ\text{C}$ 并恒温搅拌,在线检测液相 pH 并取液相样测定溶液中  $\text{Li}^+$ 的质量分数,使用 X 射线衍射仪进行固相盐类物种的鉴定。持续 50 d 的实验结果见表 2。由表 2 可知,实验过程的固相均为未溶解的无水磷酸锂,但是液相 pH 和  $\text{Li}^+$ 质量分数在持续变化。磷酸锂溶解过程中,前 2 天内 pH 维持在 10.72,第 4 天 pH 有所上升,最高达到 10.93,而后就一直下降,到第 45 天,降至低碱性的 8.95,此后基本不变。对应的  $\text{Li}^+$ 的质量分数从最初的 0.004 2% 提高到 0.013 8%,折合  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  的质量分数则为从 0.023 3% 提高到 0.076 8%。

上述现象,应该是磷酸根水解引起的。利用文献[32–33]绘制磷酸盐、碳酸盐体系各物种分布与 pH 的关系图,如图 1 所示。图 1 中,  $A_1(2.12, 0.50)$ 、 $A_2(7.20, 0.50)$ 、 $A_3(12.36, 0.50)$  分别为  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 与  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 与  $\text{PO}_4^{3-}$  的分布曲线的交点。在 pH 大于 12.36 的强碱性范围内,体系以  $\text{PO}_4^{3-}$  为主;在 pH 为 7.20~12.36 的范围内,以  $\text{HPO}_4^{2-}$  为主。据此推算在磷酸锂的溶解过程中,磷酸根离子分布的变化如图 2 所示。

表 2 磷酸锂长时间溶解过程的溶液状态变化

Tab. 2 Experimental results of long-term dissolution process of lithium phosphate

t/d	pH	w(Li <sup>+</sup> )/%	平衡固相
1	10.72	—	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
2	10.72	0.004 2	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
4	10.93	0.005 4	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
6	10.86	0.005 8	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
8	10.43	0.006 7	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
10	10.18	0.007 5	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
15	9.96	0.008 7	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
20	9.89	0.009 7	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
25	9.55	0.010 2	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
30	9.35	0.010 5	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
35	9.26	0.011 6	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
40	9.01	0.012 7	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
45	8.95	0.013 4	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
50	8.94	0.013 8	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

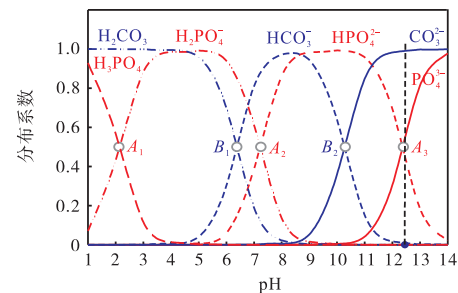


图 1 磷酸盐、碳酸盐体系各物种分布与 pH 的关系

Fig. 1 Species distribution of phosphate and carbonate systems against pH

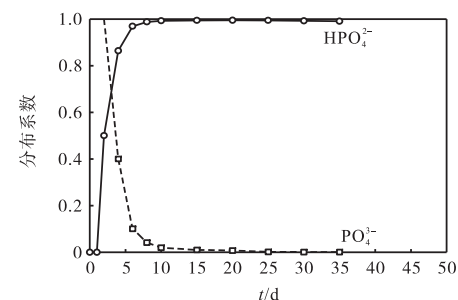


图 2 磷酸锂溶解过程磷酸根的离子分布随时间的变化

Fig. 2 Changes of phosphate ion distribution with time during the dissolution of lithium phosphate

开始溶解时 pH 较高,以  $\text{PO}_4^{3-}$  为主;随着时间的推移, pH 降低,  $\text{HPO}_4^{2-}$  逐渐生成,到第 10 天时液相中 99.24% 的  $\text{PO}_4^{3-}$  转化为  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。也就是说,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$

溶解时有少量水解,使  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  溶液呈强碱性,随后的进一步水解过程中,液相中锂元素的实际形态可看作  $[\text{Li}^+]_2[\text{HPO}_4^{2-}]$  和  $[\text{Li}^+][\text{OH}^-]$ .  $\text{Li}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{LiOH}$  在  $15^\circ\text{C}$  水中饱和的质量分数为 8.1% 和 11.2%<sup>[23]</sup>,远大于磷酸锂溶解释放的量;也就是即使到第 50 天,  $[\text{Li}^+]_2[\text{HPO}_4^{2-}]$  和  $[\text{Li}^+][\text{OH}^-]$  也未达到饱和,溶解与转化过程依然在进行. 因此,在工业生产中,若将沉淀得到的磷酸锂长期浸泡在母液中,磷酸根的水解会使得磷酸锂不断溶解,造成  $\text{Li}^+$  收率下降和部分产品损失,所以在后期的处理过程中,需控制好反应搅拌的停留时间,避免磷酸锂过多的溶解,且用纯水对磷酸锂产品进行洗涤时,洗涤时间也不宜过长.

## 2.2 磷酸锂的表观溶解度

从上述实验可知,磷酸锂的溶解与转化持续进行,所以无法准确测定磷酸锂稳定的溶解度. 但在 1~2 d 内溶液的 pH 相对稳定,因此以磷酸锂溶解时间为 48 h 的溶液中磷酸锂质量分数作为表观溶解度. 对 20~90 $^\circ\text{C}$  磷酸锂在水中的表观溶解度进行测定,结果见表 3.

表 3 磷酸锂在水中的表观溶解度

Tab. 3 Apparent solubility of lithium phosphate in water

$\theta/^\circ\text{C}$	pH	$w(\text{Li}_3\text{PO}_4)/\%$	平衡固相
20	10.98	0.022 8	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
25	10.88	0.023 9	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
30	10.56	0.023 4	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
40	10.49	0.025 0	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
50	10.03	0.025 6	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
60	9.83	0.023 9	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
70	9.28	0.024 5	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
80	9.06	0.025 0	$\text{Li}_3\text{PO}_4$
90	8.92	0.025 6	$\text{Li}_3\text{PO}_4$

由表 3 可知,随着温度的增加,磷酸锂的表观溶解度有微弱增加,从 0.022 8% 上升至 0.025 6%,也就说明,温度对磷酸锂的溶解度略有影响,而 pH 随温度升高变化明显,从 10.98 降到 8.92.

同时,将表 3 得到的磷酸锂在 20 $^\circ\text{C}$  和 25 $^\circ\text{C}$  下的表观溶解度与文献值进行比较,发现:本文 25 $^\circ\text{C}$  表观溶解度比文献[23]中报道的 25 $^\circ\text{C}$  溶解度(0.027 0%)小 0.003 1%;本文 20 $^\circ\text{C}$  表观溶解度比文献[24]中报道的 20 $^\circ\text{C}$  溶解度(0.030 0%)小 0.007 2%;本文表观溶解度比文献[31]中报道的溶解度数据也小(如 25 $^\circ\text{C}$  下小 0.005 8%). 因此,说明磷酸锂的水解对其溶解度的准确测定存在一定的影响. 同温下不同的溶解时间得到的溶解度会略有差异,而延长溶解时间会使检测得到的溶解度较实际溶解度

略微偏大.

## 3 磷酸锂的沉淀条件

### 3.1 pH 的影响

沉锂母液中碳酸根存在形态取决于溶液的 pH. 在图 1 的物种分布与 pH 关系图中,蓝线为  $\text{CO}_3^{2-}$  体系曲线,  $B_1(6.37, 0.50)$ 、 $B_2(10.25, 0.50)$  分别为  $\text{H}_2\text{CO}_3$  与  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的分布曲线的交点. pH 大于 10.5 的区间为  $\text{CO}_3^{2-}$  的优势区,而生产过程中碳酸锂母液实际  $\text{pH} > 12$ ,已处于  $\text{PO}_4^{3-}$  的优势区间 ( $\text{pH} > 12.3$ ),具备形成磷酸锂的条件. 因此,沉锂母液可直接进行磷酸锂的沉淀反应.

通过实验验证 pH 对沉锂的影响. 沉锂母液 pH 为 12.45,用盐酸调节母液的 pH 分别为 11.32、10.12、8.48 和 6.38,控制反应温度为 90 $^\circ\text{C}$ ,然后加入十二水磷酸钠至  $3n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Li}^+) = 0.9$ ,恒温反应 10 min 后得到的实验结果如图 3 所示. 随着反应母液 pH 的降低,反应完成后母液中剩余的  $\text{Li}^+$  质量浓度提高, $\text{Li}^+$  收率降低,由 84.7% 降到 71.3%. 因此,利用沉锂母液进行沉锂反应时,需要维持沉锂母液的 pH 处于较高的状态.

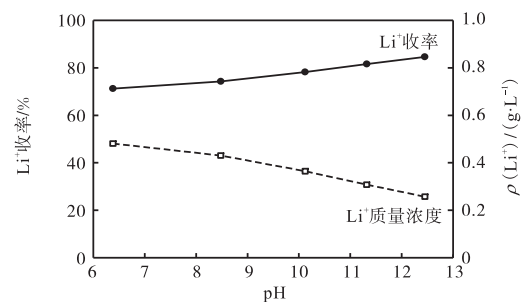
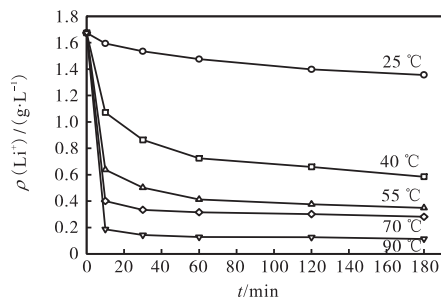
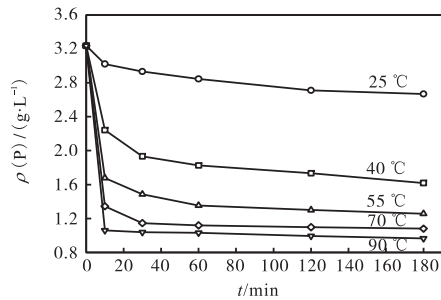


图 3 剩余  $\text{Li}^+$  质量浓度及  $\text{Li}^+$  收率随 pH 的变化

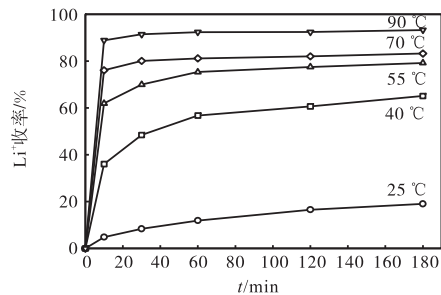
Fig. 3  $\text{Li}^+$  mass concentration in residue liquid and  $\text{Li}^+$  recovery rate against pH value

### 3.2 温度的影响

尽管温度对磷酸锂溶解度影响不大,但是需要考虑温度对反应速率的影响. 称量 5 组沉锂母液 ( $\text{pH} = 12.45$ ),加入反应釜中,分别设置温度为 25、40、55、70、90 $^\circ\text{C}$ ,加入十二水磷酸钠至  $3n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Li}^+) = 1.1$ ,恒温搅拌. 分别在反应至 10、30、60、120、180 min 时取样,测定液相中  $\text{Li}^+$  和残留的总磷的质量浓度. 实验发现,加入十二水磷酸钠后迅速有沉淀生成,液相中  $\text{Li}^+$  和总磷(用符号 P 表示)的质量浓度结果见图 4,  $\text{Li}^+$  收率随温度和时间变化的变化如图 5 所示.

(a)  $\text{Li}^+$  质量浓度

(b) 总磷质量浓度

图 4 温度对液相中  $\text{Li}^+$  和总磷质量浓度的影响Fig. 4 Effect of temperature on mass concentration of  $\text{Li}^+$  and total phosphorus in liquid phase图 5 温度对  $\text{Li}^+$  收率的影响Fig. 5 Effect of temperature on  $\text{Li}^+$  yield

由图 4 可知: 反应开始后,  $\text{Li}^+$  和总磷的质量浓度迅速下降, 且随着温度的升高, 沉淀反应完成的程度显著提高. 比较图 5 中 180 min 时的  $\text{Li}^+$  收率, 25 °C 仅为 19.0%, 55 °C 达到 79.2%, 90 °C 时提高到 93.2%. 由图 5 中不同温度曲线的斜率可知, 升高反应温度可以增大反应速率, 从而减少反应达到平衡的时间. 比较 90 °C 下反应进行 10、60、180 min 时的  $\text{Li}^+$  收率, 10 min 时为 88.8%, 60 min 时为 92.3%, 而 180 min 时为 93.2%. 因此可知, 高温有利于沉淀反应的进行, 在 90 °C 或 90 °C 以上反应 60 min,  $\text{Li}^+$  收率可达 92% 以上.

### 3.3 磷酸盐用量的影响

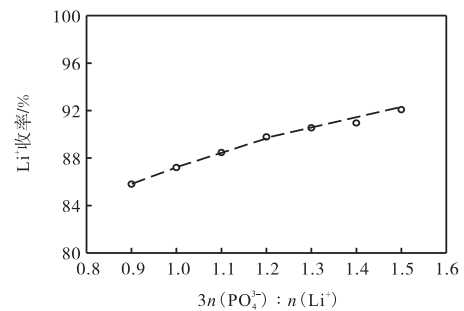
考察磷酸盐用量对沉锂效果的影响. 称量一定量沉锂母液加入反应釜中, 恒温至 90 °C, 按

$3n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Li}^+)$  为 0.9 ~ 1.5 的用量加入十二水磷酸钠, 反应时间为 10 min. 反应后母液组成的数据分析结果见表 4,  $\text{Li}^+$  收率与磷酸钠加入量的关系如图 6 所示. 随着磷酸钠过量程度的提高,  $\text{Li}^+$  收率只是略有提高, 但此时母液中总磷的含量也在提高, 因此, 考虑到母液磷残留不宜过高, 最好控制溶液中  $3n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Li}^+) \leq 1$ .

表 4 磷酸钠的过量程度对沉锂的影响

Tab. 4 Effect of exceed amount of sodium phosphate on lithium recovery rate

$\theta/^\circ\text{C}$	$3n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Li}^+)$	$\rho(\text{Li}^+)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{P})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
90	0.9	0.214 4	1.040 1
90	1.0	0.214 7	1.071 0
90	1.1	0.203 6	1.077 8
90	1.2	0.178 9	1.121 4
90	1.3	0.165 3	1.139 6
90	1.4	0.158 2	1.413 8
90	1.5	0.138 7	1.394 0

图 6  $\text{Li}^+$  收率与磷酸钠加入量的关系Fig. 6  $\text{Li}^+$  recovery rate against sodium phosphate amount

## 4 沉锂母液制备磷酸锂

根据以上确定的条件, 进行 2 次磷酸锂产品的制备, 每次取 2 L 的沉锂母液加入反应装置中, 控制反应温度为 90 °C, 加入十二水磷酸钠 ( $80 \pm 0.5$ ) g, 反应 60 min, 将反应后液相  $\text{Li}^+$  质量浓度折算为  $\text{Li}^+$  收率,  $\text{Li}^+$  收率分别为 93.3% 和 94.1%.

生成的磷酸锂沉淀易于沉降和过滤分离, 对湿固相分 3 次用 200 g 蒸馏水洗涤, 每次搅拌 10 min, 水洗液中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{Li}^+$  的质量分数见表 5. 洗涤液中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的质量分数从开始的 0.080 1% 和 0.030 4%, 降到 0.01% 以下. 将水洗后的产品置于 110 °C 环境中烘干, 分别得到 16.88 g 和 17.57 g 的磷酸锂产品, 样品中磷酸锂质量分数分别为 97.3% 和 98.1%, 对所得产品进行 XRD 分析, 结果如图 7 所示. 所得产品主要成分为磷酸锂, XRD 图中没有发现磷酸镁、磷酸钙

等可能杂质的特征峰. 实验所得的初步产品中的磷酸锂含量可以达到牌号为  $\text{FCLi}_3\text{PO}_4\text{-3}$  的彩色荧光粉的产品标准<sup>[34]</sup>.

表 5 水洗液中不同离子的质量分数

Tab. 5 Mass fraction of different ions in aqueous solution

水洗次数	w/%		
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$
1	0.010 5	0.080 1	0.030 4
2	0.008 3	0.040 2	0.005 5
3	0.008 0	0.009 1	0.001 1

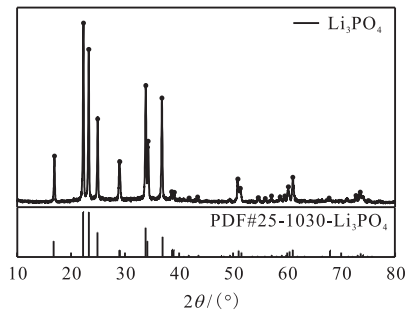
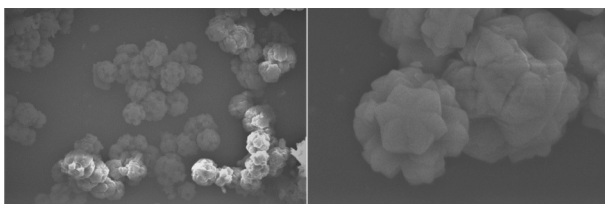


图 7 磷酸锂产品的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of lithium phosphate products

对磷酸锂产品进行粒度检测和扫描电镜分析. 实验产品全部通过  $425\ \mu\text{m}$  的标准筛, 产品的主要粒径范围为  $35.566\sim 79.612\ \mu\text{m}$ , 最小粒径为  $0.356\ \mu\text{m}$ , 最大粒径为  $224.404\ \mu\text{m}$ , 达到彩色荧光粉用磷酸锂的粒度标准<sup>[34]</sup>. 在分别放大不同倍数的 SEM 照片 (图 8) 上可以看出, 实验得到的磷酸锂产物均为南瓜状单体颗粒, 有颗粒聚集, 但分散性较好.



(a) 大视野图片

(b) 小视野图片

图 8 磷酸锂产品的扫描电镜图

Fig. 8 SEM image of lithium phosphate products

## 5 结 论

(1) 磷酸锂在水中溶解时会因磷酸根水解使溶解度持续增大, 这是沉锂母液生产磷酸锂时需要关注的现象; 将开始阶段 (48 h) 相对稳定的溶解度作为表观溶解度,  $20\ ^\circ\text{C}$  到  $90\ ^\circ\text{C}$  的表观溶解度略有增大.

(2) 沉锂母液生产磷酸锂时, 宜控制 pH 在 12 以上; 温度对磷酸锂沉淀反应的速率有较大影响, 反应

温度宜控制在  $90\ ^\circ\text{C}$  以上, 反应时间控制在 60 min 左右, 磷酸盐的加入量以  $3n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Li}^+) \leq 1$  加入即可.

(3) 用磷酸锂沉淀法深度回收沉锂母液中的锂, 可以获得颗粒分散, 晶形为南瓜状的磷酸锂产品.

## 参考文献:

- [1] 蒋晨啸, 陈秉伦, 张东钰, 等. 我国盐湖锂资源分离提取进展[J]. 化工学报, 2022, 73(2): 481-503.
- [2] 张亮, 杨卉芃, 柳林, 等. 全球提锂技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 24-31.
- [3] MARTIN G, SCHNEIDER A, VOIGT W, et al. Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: part II; lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate[J]. Minerals engineering, 2017, 110: 75-81.
- [4] 刘丽君, 王登红, 刘喜方, 等. 国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状[J]. 中国地质, 2017, 44(2): 263-278.
- [5] 王琪, 赵有璟, 刘洋, 等. 高镁锂比盐湖镁锂分离与锂提取技术研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 2905-2921.
- [6] XIAO J F, NIU B, SONG Q M, et al. Novel targetedly extracting lithium: an environmental-friendly controlled chlorinating technology and mechanism of spent lithium ion batteries recovery[J]. Journal of hazardous materials, 2021, 404: 123947.
- [7] 刘元会, 邓天龙. 国内外从盐湖卤水中提锂工艺技术研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2006, 28(5): 69-75.
- [8] 吴静, 任秀莲, 魏琦峰. 盐湖卤水中锂的分离提取研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(12): 1-6.
- [9] JI Z Y, CHEN Q B, YUAN J S, et al. Preliminary study on recovering lithium from high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  ratio brines by electrodialysis[J]. Separation and purification technology, 2017, 172: 168-177.
- [10] SHI C L, JIA Y Z, ZHANG C, et al. Extraction of lithium from salt lake brine using room temperature ionic liquid in tributyl phosphate[J]. Fusion engineering and design, 2015, 90: 1-6.
- [11] 顾中苏, 龙剑平, 谭丽岭. 沉锂母液净化处理工艺[J]. 盐科学与化工, 2017, 46(8): 30-34.
- [12] AN J W, KANG D J, TRAN K T, et al. Recovery of lithium from Uyuni salar brine[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117: 64-70.

- [13] WANG J F, WU X W, ZHANG S J. Development of a thermodynamic model for the  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system and its application[J]. The journal of chemical thermodynamics, 2018, 123: 62-73.
- [14] WANG J F, YANG S C, BAI R B, et al. Lithium recovery from the mother liquor obtained in the process of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  production[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2019, 58(3): 1363-1372.
- [15] 韩涛, 李成玉, 徐彦国, 等. 沉锂母液锂回收工艺[J]. 煤炭与化工, 2019, 42(7): 142-145.
- [16] 熊福军, 陈星宇, 张许, 等. 钛系锂离子筛在沉锂母液锂回收上的连续离子交换工艺研究[J]. 广东化工, 2022, 49(3): 8-11.
- [17] 张旭堃, 张健, 苏慧, 等. 硫酸锂沉锂母液中锂的回收[J]. 稀有金属, 2022, 46(1): 67-77.
- [18] 杨志平, 李大炳, 康绍辉, 等. 一种碳酸锂沉淀母液的处理方法: CN110040750B [P]. 2021-10-22.
- [19] 韩正昌, 王志磊, 高亚娟, 等. 沉锂母液处理工艺: CN104338441B [P]. 2017-04-05.
- [20] 何国端, 李南平, 蒋燕锋. 一种回收碳酸锂沉锂母液中锂为高纯磷酸锂的方法: CN105800576B [P]. 2018-02-02.
- [21] BYUN S H, YI K M, LEE K W, et al. Method for preparing solid lithium salt from lithium solution: 10850989B2 [P]. 2020-12-01.
- [22] 伍德佑, 潘湛昌, 刘志强. 从废旧锂离子电池中回收制备磷酸锂的工艺研究[J]. 材料研究与应用, 2020, 14(4): 312-316.
- [23] LIDE D R. Handbook of chemistry and physics [M]. 84th ed. Boca Raton: CRC Press, 2004: 1305-1312.
- [24] 杨华春. 含锂母液综合利用工艺研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(9): 40-41.
- [25] 熊攀, 赖先熔, 钟辉. 磷酸盐沉淀法用于高镁锂比盐湖卤水锂镁分离研究[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(3): 58-60.
- [26] 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.
- [27] 张小霞. 低浓度含锂废液生产磷酸锂的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(5): 68-70.
- [28] 刘冬福, 熊家春, 徐文华, 等. 磷酸盐沉淀法从富锂液中选择性提锂[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(9): 2541-2550.
- [29] SONG Y F, ZHAO Z W. Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electrodialysis techniques[J]. Separation and purification technology, 2018, 206: 335-342.
- [30] SONG Y J. Recovery of lithium as  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  from waste water in a LIB recycling process[J]. Korean journal of metals and materials, 2018, 56(10): 755-762.
- [31] 邓天龙. 天津科技大学溶液化学与分离技术团队对外科技交流和服务平台 [DB/OL]. (2016-01-01) [2022-06-30]. <http://www.ourwaystd.com/data/pgv-searchs.htm>.
- [32] WAGMAN D D, EVANS W H, PARKER V B, et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and  $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$  organic substances in SI units [M]. New York: American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 1982.
- [33] 罗光华, 李广梅. 磷酸二氢锂电离水解平衡研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(3): 40-42.
- [34] 全国有色金属标准化技术委员会. 彩色荧光粉用磷酸锂: YS/T 637-2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

责任编辑: 周建军