



磷酸盐沉淀法从富锂液中选择性提锂

刘冬福, 熊家春, 徐文华, 何利华, 刘旭恒, 赵中伟

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 本文研究了富锂液中锂的选择性提取工艺, 通过磷酸盐选择性沉淀实现了富锂液中杂质的净化和锂的高效提取。通过磷酸盐沉淀过程热力学分析, 考察了富锂液磷酸盐净化除镁的效果, 详细研究了富锂液初始锂浓度、反应时间、磷酸盐用量、反应温度对沉锂过程的影响。针对低温低锂浓度下沉锂效果不佳的问题, 提出了反溶剂沉淀法和晶种诱导法以强化沉淀效果。结果表明: 在 15 °C 下, 采用磷酸盐除镁, 镁的去除率可达 98.73%。沉锂过程中锂的沉淀率随着锂浓度、反应时间、磷酸盐用量、反应温度的增加而提升。通过磷酸锂晶种诱导法可以有效地强化低温沉锂效果, 在 15 °C 下, 晶种用量为理论用量的 1.5 倍时, 锂的沉淀率可达 82.5%, 母液残余锂浓度可降至 0.35 g/L。

关键词: 锂; 磷酸锂; 沉淀; 提取; 反溶剂; 晶种诱导

文章编号: 1004-0609(2021)-09-2541-10

中图分类号: TQ028.7

文献标志码: A

引文格式: 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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40092

LIU Dong-fu, XIONG Jia-chun, XU Wen-hua, et al. Lithium selective extraction from lithium-enriched solution by phosphate precipitation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(9): 2541–2550. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40092

近年来, 随着新能源汽车、电化学储能产业的快速发展, 锂的需求量激增。据统计, 锂产品在电池领域的消费量占锂消费总量的比例从 2006 年的 19% 增长至 2016 年 39%^[1], 到 2025 年, 用于电池行业的锂产品将占全球锂产量的 66%^[2]。而全球锂产量(以碳酸锂计)预计在 2021 年和 2026 年将分别达到 74.4 和 126.4 万 t, 比 2018 年增长 64.6% 和 179.6%^[3]。

当前, 具有开采价值的锂资源主要赋存于锂辉石、锂云母和盐湖卤水中, 其中盐湖卤水的锂资源占全球锂储量的 69%^[4–6]。相比于矿石提锂的高能耗、高成本, 盐湖提锂因资源量大、经济效益明显而逐渐成为锂产品的主要来源, 由盐湖资源中生产的锂盐已占全球锂盐产量的 85% 以上^[7–8]。我国是

锂资源大国(居世界第三, 80% 赋存于青海和西藏的盐湖卤水中), 但我国锂资源对外依存度仍高达 70%。其主要原因在于我国盐湖的镁锂比是国外盐湖的几十倍甚至上千倍, 导致锂的高效提取难度大。

高镁锂比盐湖中锂的高效开发是亟待解决的技术瓶颈, 属国际难题^[9–10]。针对我国的高镁锂比盐湖卤水, 国内外诸多学者进行了卓有成效地研究, 开发了吸附法^[11–13]、萃取法^[14–15]、电渗析法^[16–17]、纳滤膜法^[18–19]、电化学脱嵌法^[20–24]等方法。这些方法都各具特色, 如吸附法因吸附剂所具备的离子筛效应, 对高镁锂比、低锂浓度的氯化物型卤水具有很好的适应性; 萃取法过程效率高, 对 Mg/Li、Na/Li 的都具有很好的分离效果。电化学脱

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51934010); 中南大学“创新驱动”人才计划资助项目(2020CX026); 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ40377)

收稿日期: 2020-12-16; **修订日期:** 2021-03-15

通信作者: 赵中伟, 教授, 博士; 电话: 0731-88830476; E-mail: zhaozw@csu.edu.cn

何利华, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830476; E-mail: helihua@csu.edu.cn

嵌法属于新技术,能适应高镁锂比盐湖卤水以及碳酸盐型盐湖卤水中锂的提取^[20],在电化学脱嵌过程中,不仅可以选择性分离锂与其他阳离子,同时能有效除去硫酸根、碳酸根、硼酸根等杂质离子,获得的富锂液的锂含量高、杂质浓度低。当前,盐湖提锂技术的核心是实现锂从盐湖卤水中的初步选择性分离,以获得相对纯净的含锂溶液。如目前工业应用最为广泛的铝系吸附法所得解析液的锂浓度通常在 0.5~0.8 g/L;采用锰系或钛系离子筛提锂,以及电化学脱嵌法所得富锂液浓度略高,锂浓度可达 2~5 g/L。由于初步分离获得的富锂液中锂浓度偏低,且含有一定量的杂质(如镁、硼等),工业生产中一般需要采用纳滤-反渗透-MVR 蒸发浓缩-离子交换等诸多工序的联合来进行深度除杂和浓缩,直至杂质含量控制在一定水平以及锂浓度达到 20 g/L 左右,才能进行碳酸锂的制备^[25-27]。然而,该除杂浓缩过程不仅消耗大量的能量,也降低了生产效率。

实际上,针对富锂液中镁的净化,基于磷酸镁和磷酸锂溶度积和两种沉淀生成热力学窗口的显著差异,本课题组曾报道了磷酸盐沉淀法从富锂液中选择性除镁的研究^[28]。采用这一方法,镁的去除率可达 99.9%(如果富锂液中含有 Ca^{2+} ,亦可同样以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀的形式被除去),表现出良好的效果。如前所述,富锂液中除 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 外,还存在传统盐湖碳酸锂生产难以去除的杂质硼(生产中硼的净化除杂往往需要多级纳滤和特种除硼树脂相结合),给生产带来极大困扰。因此,若在磷酸盐沉淀法除镁后的溶液中,继续添加磷酸盐,则有望将溶液中低浓度的锂以 Li_3PO_4 沉淀的形式被提取。该方法具有如下优点:一方面,沉淀反应快速、高效,可实现锂与硼、 SO_4^{2-} 等杂质离子的分离,避免传统纳滤-反渗透-蒸发浓缩的复杂、高成本的流程;另一方面,所得 Li_3PO_4 可采用传统的苛化法直接生产出相较于碳酸锂更具经济价值的 LiOH 产品,且流程简单、经济效益可观。

虽然采用磷酸盐沉淀法从含锂溶液中沉锂已有报道,但是为了保证锂的沉淀率,目前的磷酸盐沉锂主要集中在高温环境(如 50~90 °C)^[29-31]。然而,盐湖所在地多为高海拔、高寒地区,实际所得料液(富锂液)大多只能维持在 5~20 °C。由于富锂液处理

当量大,难以经济地对其进行大规模升温处理。因此,如何实现低温下富锂液中锂的高效沉淀富集,对磷酸盐沉淀法应用于锂的提取具有重要意义。鉴于此,本文主要从富锂液净化除杂以及反应参数对沉锂效果的影响等方面进行了研究。特别是针对低温、低锂浓度下磷酸盐沉锂效果不佳的问题,提出了反溶剂沉淀法及晶种诱导法等强化沉锂效果的技术路线,有效地提高了锂的沉淀率,为在低温下运用磷酸盐沉淀法从低锂浓度溶液中选择性提锂提供了良好的指导。

1 实验

1.1 实验原料

本实验所用富锂液为电化学脱嵌法处理某高镁锂比盐湖卤水所得的阳极液,其主要成分如表 1 所示。研究中为方便考察不同锂浓度条件下的沉淀效果,相应的溶液按照除镁后所得溶液的成分和化学计量比进行人工配置。配置所用的氯化锂、六水合氯化镁、氯化钠、硫酸钠、十水合四硼酸钠、十二水合磷酸钠以及无水乙醇等试剂的纯度均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

表 1 富锂液主要成分

Table 1 Main components of lithium-bearing solution (mass concentration, g/L)

Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$
0.755	1.467	0.237	1.245	11.236	0.416	0.237

1.2 实验步骤

磷酸盐沉淀法选择性除镁:在烧杯中加入 500 mL 富锂液,并将其放置于恒温水浴锅(DF-101S,力辰科技)中,调节恒温水浴锅的温度至 15 °C,待富锂液温度达到设定温度时加入生成磷酸镁所需理论用量的十二水合磷酸钠固体,搅拌反应 2 h 后,将溶液过滤得到除镁后的富锂液。实验过程中,分别取初始样及终点样分析其离子浓度,并用 pH 计(PHSJ-3F,上海雷磁)测定实验过程中溶液的 pH。

除镁后富锂液磷酸盐沉锂:按实验内容以及除镁后溶液的成分在烧杯中配制 500 mL 所需锂浓度的溶液,并将其放置于恒温水浴锅中,调节恒温水

浴锅的温度至所需温度,待溶液温度达到设定温度时加入一定量的十二水合磷酸钠固体。控制相同的搅拌速率反应一定时间后,将所得磷酸锂沉淀过滤,并用去离子水充分洗涤,然后将其放入恒温鼓风干燥箱中于 70 ℃干燥 12 h。实验过程中,每隔一定时间取样分析富锂液中锂浓度的变化,以考察磷酸盐沉锂效果及除镁效果。锂的沉淀率或镁的去除率可由式(1)计算:

$$R=\frac{c_0V_0-c_1V_1}{c_0V_0}\times 100\%$$

(1)

式中: R 为锂沉淀率或者镁的去除率(%); c_0 、 c_1 分别为处理前后溶液的锂(镁)浓度(g/L); V_0 、 V_1 分别为处理前后溶液的体积(L)。

1.3 热力学计算

利用环境水化学平衡计算软件 Visual MINTEQ 3.1 对磷酸盐沉淀法除镁过程进行热力学计算,各溶解性盐及沉淀的稳定常数均选自兰氏化学手册^[32],计算过程中所采用的初始离子总溶解浓度为富锂液中锂、镁以及完全沉淀镁所需磷酸根的摩尔浓度。

1.4 分析检测

溶液中离子的浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, iCAP 7200, 赛默飞世尔科技)测定。沉淀的物相和形貌分别由 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, TTR III, 日本电子株式会社, 铜靶 K_{α} 线)和扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360, 日本电子株式会社)测定。

2 结果与讨论

2.1 富锂液磷酸盐选择性预除镁

由于在磷酸盐沉锂过程中,杂质镁将与锂同时沉淀,为提高磷酸锂的纯度必须对富锂液进行预除镁。基于磷酸镁与磷酸锂溶度积常数之间的差异,可采用磷酸盐沉淀法对富锂液中的镁进行净化除杂^[28]。为进一步揭示磷酸盐预除镁过程中锂的沉淀行为,有必要在本文所用富锂液的离子浓度下进行热力学计算,其结果如图 1 所示(25 ℃)。从图 1 可

知,磷酸盐沉淀法除镁过程中,随着溶液 pH 的升高,沉淀形成的顺序依次 MgHPO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO})_4$ 、 Li_3PO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。在 pH 为 9~10.5 时,溶液中的镁将以 $\text{Mg}_3(\text{PO})_4$ 的形式被沉淀,而锂仍以离子的形式存在于溶液中。

表 2 所示为温度为 15 ℃、磷酸钠用量为生成磷酸镁所需的理论用量、反应时间为 2 h 后富锂液离子浓度。除杂前溶液的 pH 为 7.69, 体积为 500 mL; 除杂后溶液的 pH 为 10.56, 体积为 495 mL。由表 2 可知,经磷酸盐选择性沉淀除杂后,富锂液中的镁离子浓度可降至 0.016 g/L, 镁的去除率可达

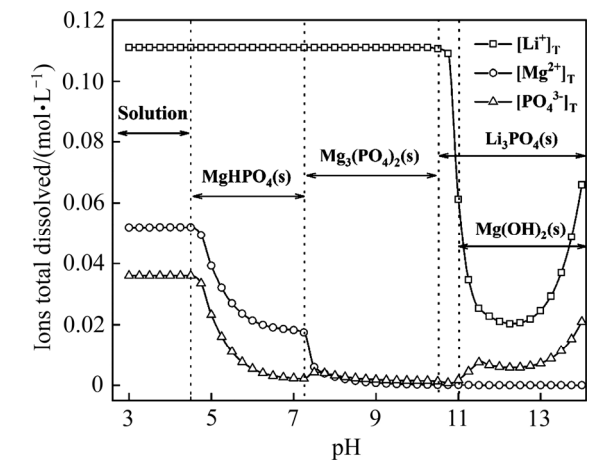


图 1 磷酸盐沉淀法除镁过程热力学计算
Fig. 1 Thermodynamic calculation of magnesium removal by phosphate (Initial ion total dissolved concentration: $c(\text{Li}^+)=0.111\text{ mol/L}$, $c(\text{Mg}^{2+})=0.052\text{ mol/L}$, $c(\text{PO}_4^{3-})=0.035\text{ mol/L}$)

表 2 富锂液净化除杂前后离子浓度
Table 2 Ion concentration before and after purification of lithium-enriched liquid

Ion	Concentration before purification/ (g·L ⁻¹)	Concentration after purification/ (g·L ⁻¹)	Recovery or Removal rate/%
Li ⁺	0.755	0.742	97.30
Na ⁺	1.467	3.853	—
K ⁺	0.237	0.228	—
Mg ²⁺	1.245	0.016	98.73
Cl ⁻	11.236	11.132	—
SO ₄ ²⁻	0.416	0.405	—
B ₄ O ₇ ²⁻	0.237	0.225	—
PO ₄ ³⁻	—	0.049	—

98.73%。而锂的浓度仅降低了 0.013 g/L，其回收率为 97.30%。除镁后所得的磷酸镁渣含少量的锂，主要是由于除镁过程中溶液局部过饱和和使少量的锂以磷酸锂的形式析出，可通过与少量氯化镁反应二次回收其中的锂。实验结果表明，通过控制磷酸盐的加入量及溶液的 pH 范围，可以有效地去除富锂液中的杂质镁，且具有较高的锂回收率。

2.2 反应参数对磷酸盐沉锂的影响

2.2.1 初始锂浓度对沉锂的影响

在磷酸盐沉锂过程中，溶液初始锂浓度的高低将直接影响溶液的过饱和度，进而影响晶核的形成与生长速率。图 2 所示为反应时间 4 h、磷酸钠用量为理论用量、反应温度 25 °C 时，不同锂浓度对富锂液磷酸盐沉锂率及沉锂母液中残余锂浓度的影响。由图 2 可知，磷酸盐沉锂的效果随着溶液初始锂浓度的增加而显著提高。当初始锂浓度为 1 g/L 时，锂的沉淀率仅为 50.33%，沉锂母液中残余的锂浓度高达 0.49 g/L。而当初始锂浓度升至 5 g/L 时，锂的沉淀率升高至 94.05%，残余锂浓度也降至 0.29 g/L。原因在于初始锂浓度较低时，溶液的过饱和度较低，导致晶核的形成及晶体的生长较困难，从而使沉锂效果不佳。图中结果表明，采用磷酸盐沉淀法可以有效的分离富锂液中的锂，且在该条件下，富锂液的初始锂浓度达到 3 g/L 以上时，就能获得较理想的沉锂效果。与碳酸盐沉锂相比，采用磷酸盐沉锂只需经过简单的浓缩即可获得较高的锂收率，可显著降低生产过程中的能耗。

2.2.2 反应时间对沉锂的影响

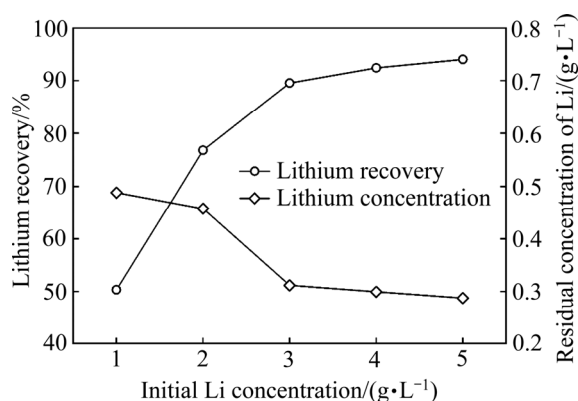


图 2 初始锂浓度对沉锂的影响

Fig. 2 Effect of initial lithium concentration on lithium precipitation

在磷酸盐沉锂过程中，磷酸锂沉淀的产生需要经历晶核的形成与生长，以及颗粒的溶解与再结晶，而这都要求反应体系经历一定的反应时间。更直观地，反应时间的长短与锂的沉淀率密切相关。图 3 所示为温度 25 °C、锂浓度为 2 g/L、磷酸盐用量为理论用量时，反应时间对磷酸盐沉锂效果的影响。从图 3 可知，随着反应时间的延长，锂的沉淀率先急剧增加后缓慢增长。当反应时间为 1 h 时，锂的沉淀率为 62.08%，沉锂母液中残余的锂浓度也从 2 g/L 降至 0.75 g/L。继续延长反应时间至 4 h，锂的沉淀率仅升高至 76.82%，而沉锂母液残余的锂浓度继续降低至 0.46 g/L。在反应的初始阶段，溶液具有较高的过饱和度，磷酸锂晶核大量形核与生长，从而表现出锂的沉淀率急剧增加。而随着反应时间的延长，溶液中的游离的锂离子不断减少，导致溶液过饱和度也减少，从而使锂的沉淀率增加缓慢。

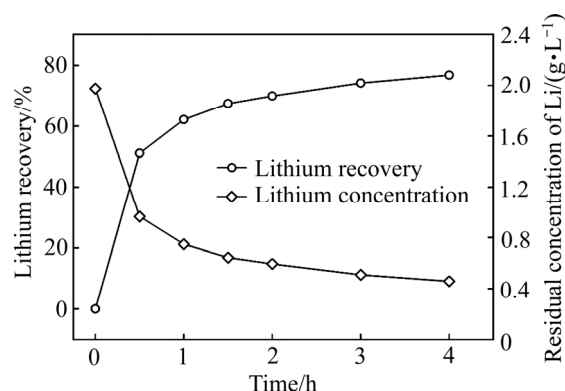


图 3 反应时间对沉锂的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on lithium precipitation

2.2.3 磷酸盐用量对沉锂的影响

一般而言，沉淀剂的用量对沉淀效果具有直接的影响，当沉淀剂的用量低于理论用量时，反应因缺少沉淀剂而进行的不完全，沉淀效果有待进一步提高；而当沉淀剂的用量高于理论用量时，沉淀反应虽然能够进行的比较彻底，但是随之而来的是成本的增加。如图 4 所示为反应时间 4 h、反应温度 25 °C、锂浓度 2 g/L 时，磷酸钠用量对富锂液沉锂过程的影响。由图 4 可知，磷酸盐沉锂效果随着磷酸钠用量的增加而增加。当磷酸钠用量为理论所需用量的 0.90 倍时，锂的沉淀率为 71.89%，沉锂母液中残余的锂浓度由 2 g/L 降至 0.56 g/L。继续增加磷酸钠的用量至理论用量的 1.10 倍时，锂的沉淀率

增加至 77.89%, 而沉锂母液中残余的锂浓度也继续降至 0.44 g/L。随着磷酸钠的用量增加, 溶液过饱和度增加, 有利于促进溶液中磷酸锂的形成, 改善磷酸盐的沉锂效果。但是, 磷酸钠用量由理论用量的 0.90 倍增加至 1.10 倍, 仅使锂的沉淀率增加了 6%, 表明磷酸盐用量对沉锂效果的增强幅度有限。此外, 磷酸盐用量的增加, 也导致了沉锂母液中残余磷酸根浓度的增加, 进而增加了后续磷酸根废水的处理难度。综合而言, 磷酸盐用量应控制在理论用量及以下。

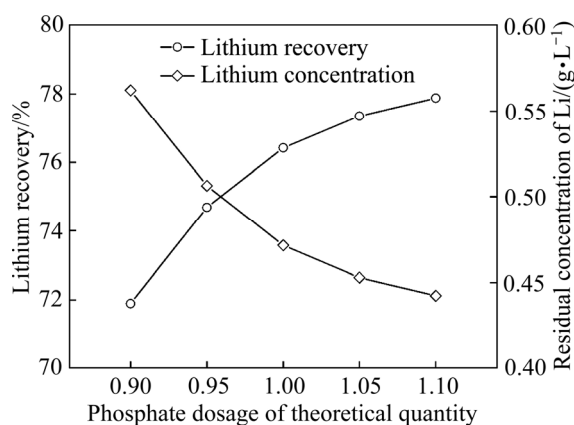


图4 磷酸钠用量对沉锂的影响

Fig. 4 Effect of sodium phosphate dosage on lithium precipitation

2.2.4 温度对沉锂的影响

我国盐湖锂资源主要分布于青海、西藏两省, 表现为海拔高, 昼夜温差大, 且年平均气温较低。此外, 西藏地区的工业基础比较薄弱, 无法对大量的富锂液进行升温处理。因此, 温度对沉锂过程是否有显著的影响将直接关系到磷酸盐沉锂工艺的可行性。同时, 反应温度的高低关系到能耗的大小, 对锂的提取成本具有直接的影响。在反应时间为 4 h、锂浓度为 2 g/L、磷酸盐用量为理论用量的条件下, 考察了不同温度对磷酸盐沉锂率以及沉锂母液中残余锂浓度的影响, 其结果如图 5 所示。由图 5 可知, 反应温度对磷酸盐的沉锂效果具有显著的影响。随着反应温度的升高, 锂的沉淀率明显增加, 沉锂母液中残余的锂浓度也逐渐减少。当反应温度为 15 °C 时, 反应 4 h 后, 锂的沉淀率为 60.16%, 沉锂母液中残余锂浓度仍有 0.79 g/L。相同反应时间内, 温度升至 20 °C 和 25 °C 时, 沉锂率分别增加至 68.22% 和 76.82%。继续升高温度至 30 °C, 锂的

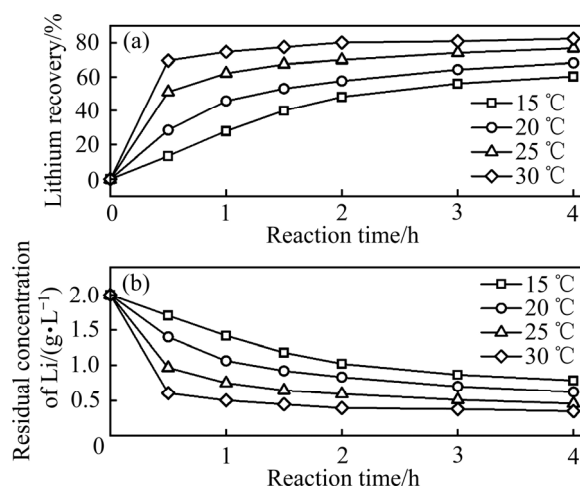


图5 温度对沉锂的影响

Fig. 5 Effect of temperature on lithium precipitation: (a) Lithium recovery; (b) Residual concentration

沉淀率达到 82.52%, 此时沉锂母液中残余锂浓度仅为 0.348 g/L。此外, 从图 5(a)或图 5(b)中曲线的斜率可以看出, 温度的升高可以显著提高反应速率, 从而缩短反应达到平衡所需的时间。

图 6 所示为 25 °C 下沉淀所得磷酸锂的形貌和物相。由图 6(a)可知, 所得磷酸锂为表面粗糙的球形颗粒, 且球形颗粒表面吸附着较多的细颗粒。造成这一现象的原因可能是由于沉锂过程未陈化, 细颗粒未能经历溶解与再生长的过程。此外, SEM 图像中部分球形颗粒为空心, 这与相关文献中报道的磷酸锂形貌类似^[33]。分析其原因, 可能是在形成磷酸锂过程中, 磷酸锂晶核先在磷酸钠固体表面形成, 随着反应时间的推移, 磷酸钠固体溶于水或者参与磷酸锂的形成, 从而形成空心球形颗粒。图 6(b)显示所得磷酸锂的衍射峰与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)发布的磷酸锂标准卡片(No. 25-1030)相对应, 且无其他杂质峰的出现, 表明磷酸锂具有较高的纯度。

2.3 磷酸盐沉锂过程的强化

2.3.1 反溶剂沉淀法对磷酸盐沉锂过程的强化

综合上述实验结果可知, 当反应温度或锂浓度较低时, 锂的沉淀率较低且沉锂母液中残余锂浓度偏高。导致这一结果的原因可能为低温下离子的布朗运动缓慢, 以及溶液过饱和度较低等。为改善低温低锂浓度下的沉锂效果, 借鉴反溶剂沉淀法的原

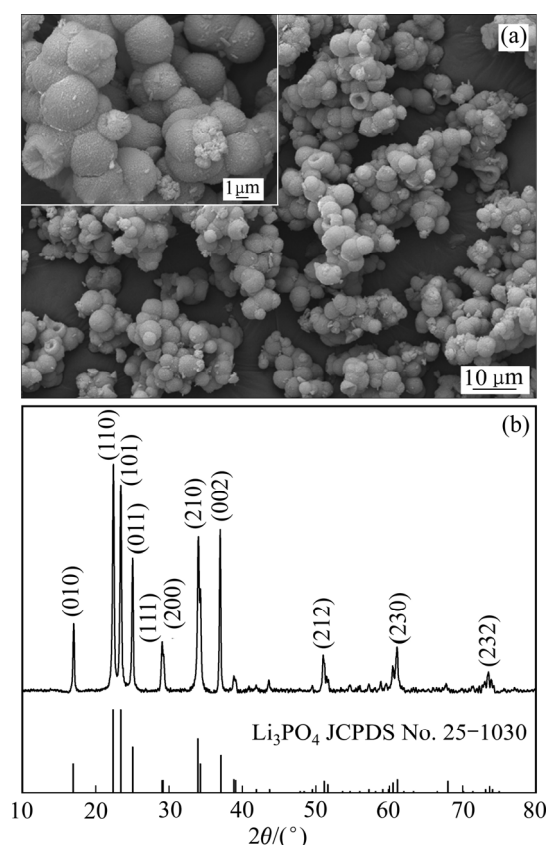


图6 磷酸锂的形貌和物相

Fig. 6 Morphology and phase of lithium phosphate: (a) SEM image of lithium phosphate; (b) XRD pattern of lithium phosphate

理, 往溶液中添加反溶剂, 降低溶液的介电常数, 有望提高锂的沉淀率。由于磷酸锂不溶于无水乙醇, 且无水乙醇可以与水任意比例的混合, 可作为磷酸盐沉锂过程的反溶剂。图7所示为在温度15℃、锂浓度2 g/L、反应时间4 h、磷酸盐用量为理论用量的条件下, 不同无水乙醇用量(以无水乙醇占溶液的体积分数计)对磷酸盐沉锂的影响。

由图7可知, 采用磷酸盐-反溶剂沉淀法可以有效改善低温下(15℃)时的沉锂效果。随着无水乙醇用量的增加, 锂的沉淀率显著增加, 沉锂母液中残余锂浓度明显降低。不添加无水乙醇时, 反应4 h后锂的沉淀率只有57.52%, 沉锂母液中残余锂浓度仍有0.85 g/L; 而当无水乙醇用量达到溶液总体积的0.5%时, 锂的沉淀率提升15%, 4 h后达到72.05%, 且沉锂母液中残余锂浓度降低至0.52 g/L。此外, 由图7可知, 沉锂率与反应时间曲线的斜率表明, 随着无水乙醇用量的增加, 锂的沉淀速率

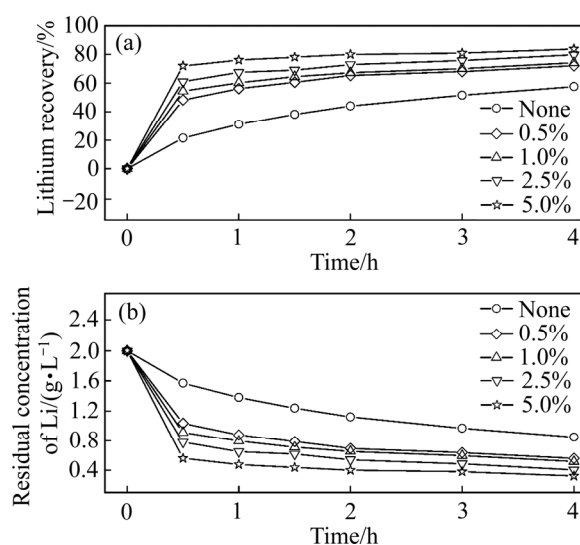


图7 反溶剂沉淀法对沉锂的影响

Fig. 7 Effect of antisolvent precipitation method on lithium precipitation: (a) Lithium recovery; (b) Residual concentration

也明显提高。沉锂效果得到有效改善的原因在于, 无水乙醇的加入, 使溶液的介电常数及溶剂化能力降低, 而介电常数的降低将使溶液中 Li^+ 、 PO_4^{3-} 间的吸引力增大, 电离作用减小, 从而有利于锂的沉淀。上述实验结果表明, 采用磷酸盐-反溶剂沉淀法可有效改善低温下的沉锂效果, 获得较高的锂收率, 缩短沉锂过程所需的反应时间。

2.3.2 晶种诱导法对磷酸锂沉淀过程的强化

采用反溶剂法无疑大幅度提高了磷酸锂沉淀的速率, 但乙醇的使用在实际生产过程中存在一定的安全隐患, 有待尝试其他的方法来强化磷酸锂的沉淀过程。对图2所示的不同初始锂浓度的沉淀效果进行深入分析可以发现, 随着初始锂浓度的升高, 母液中残留的锂浓度越低, 即残留锂浓度与初始锂浓度呈负相关的关系。造成这一现象的主要原因可能为前期大量产生的磷酸锂沉淀在反应后期起到了晶种的作用, 诱导并促进了磷酸锂形核和生长。如果在沉淀过程中加入磷酸锂晶种, 则有望在处理相对低锂浓度的溶液时, 强化沉淀锂效果, 使沉淀速率和残余锂浓度达到更为理想的水平。

为此, 在温度为25℃、初始锂浓度为5 g/L、 Na_3PO_4 溶液滴加速率为2 mL/min(磷酸钠溶液浓度为120 g/L)、反应时间为2 h下合成了 Li_3PO_4 晶种。并以此 Li_3PO_4 晶种进行晶种诱导沉淀反应(15℃,

初始锂浓度 2 g/L), 诱导沉锂前后晶种的形貌如图 8 所示, 不同晶种加入量(以生成磷酸锂理论量的倍数计)对沉锂效果的影响如图 9 所示。

从图 8 可以看出, 所制备的晶种为微细颗粒团聚的球形蜂窝状颗粒(见图 8(a))。经诱导沉淀后,

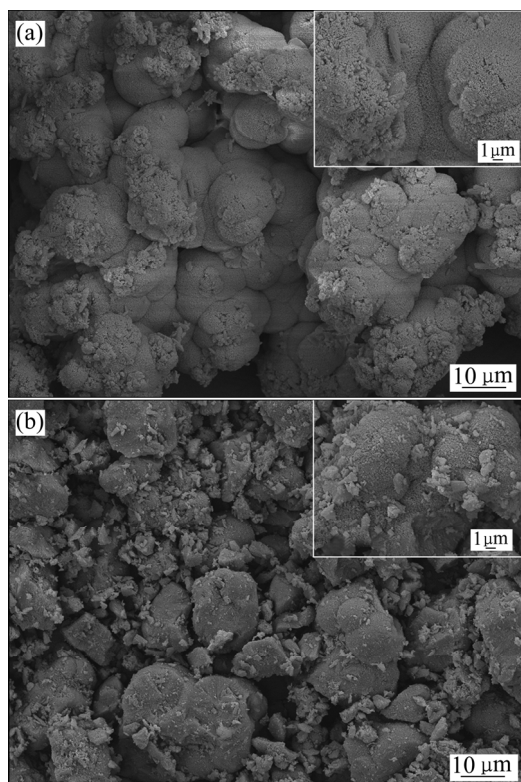


图 8 Li_3PO_4 晶种沉锂前后的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of Li_3PO_4 before(a) and after(b) precipitation

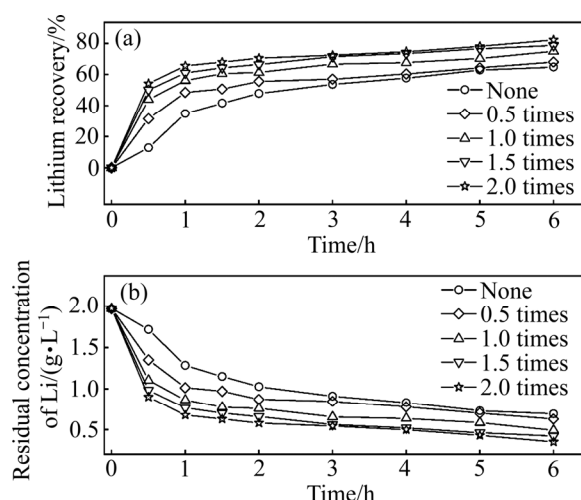


图 9 Li_3PO_4 晶种诱导沉淀法对沉锂的影响

Fig. 9 Effect of Li_3PO_4 seed induced-precipitation on lithium precipitation: (a) Lithium recovery; (b) Residual concentration

所得沉淀形貌颗粒整体不规整, 但颗粒仍然为团聚二次的蜂窝状颗粒。通过高倍数下的形貌图可以明显看出, 此时沉淀后的颗粒表面布满了更为细小的 Li_3PO_4 颗粒(见图 8(b)), 表明反应初期加入的晶种很好地起到了晶核的作用, 这与之前预想的结果相一致。

从图 9 所示的沉淀效果可以明显看出, 通过加入 Li_3PO_4 晶种沉淀反应的速率有了很大的改善; 且随着晶种加入量的增大, 初期沉淀反应的速率亦加快, 且母液中残留的锂浓度也更低。当 Li_3PO_4 晶种加入量为理论沉淀量的 1.5~2 倍时, 反应 6 h 后锂的沉淀率达到 82.5%, 母液残留锂浓度可降至 0.35 g/L。

对比图 7 和图 9 所示的两种强化技术的结果可以发现, 采用晶种诱导法的沉锂效果要优于反溶剂沉淀法。尤为重要的是, 采用晶种诱导法所用晶种的合成条件与富锂液沉淀反应的条件基本一致, 操作过程简单。实际上, 将富锂液沉淀过滤所得 Li_3PO_4 直接作为晶种, 即可有效强化后续溶液的沉淀过程。相比于反溶剂沉淀法, 晶种诱导法在过程成本方面具有更大的优势。

3 结论

1) 热力学计算表明磷酸盐沉淀法可以有效地去除富锂液中的杂质镁; 除镁实验结果显示镁的去除率可达 98.73%, 而锂的回收率为 97.30 %。

2) 磷酸盐沉锂实验表明, 锂的沉淀率随着锂浓度的增加、反应时间的延长、磷酸盐用量的增加以及温度的升高而明显增加。

3) 针对低温低锂浓度下磷酸盐沉锂效果不佳的问题, 采用晶种诱导法可实现锂的快速沉淀富集, 当磷酸锂晶种加入量为理论沉淀量的 1.5~2 倍时, 锂的沉淀率达到 82.5%。

REFERENCES

- [1] 刘东帆, 孙淑英, 于建国. 盐湖卤水提锂技术研究与进展[J]. 化工学报, 2018, 69(1): 141-155.
LIU Dong-fang, SUN Shu-ying, YU Jian-guo. Research and development on technique of lithium recovery from salt lake

- brine[J]. CIESI Journal, 2018, 69(1): 141–155.
- [2] SWAIN B. Recovery and recycling of lithium: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172: 388–403.
- [3] 苏彤, 郭敏, 刘忠, 等. 全球锂资源综合评述[J]. 盐湖研究, 2019, 27(3): 104–111.
SU Tong, GUO Ming, LIU Zhong, et al. Comprehensive review of global lithium resources[J]. Journal of Salt Lake Research, 2019, 27(3): 104–111.
- [4] KESLER S E, GRUBER P W, MEDINA P A, et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits[J]. Ore Geology Reviews, 2012, 48: 55–69.
- [5] GRUBER P W, MEDINA P A, KEOLEIAN G A, et al. Global lithium availability a constraint for electric vehicles[J]. Journal of Industrial Ecology, 2011, 15(5): 760–775.
- [6] 郑绵平, 刘喜方. 中国的锂资源[J]. 新材料产业, 2007(8): 13–16.
ZHENG Mian-ping, LIU Xi-fang. Lithium resources of China[J]. Advanced Materials Industry, 2007(8): 13–16.
- [7] 刘冬福, 唐忠阳, 何利华, 等. 盐湖提锂膜堆电解槽流体水力学和数值模拟[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(2): 388–395.
LIU Dong-fu, TANG Zhong-yang, HE Li-hua, et al. Fluid hydraulics and numerical simulation on membrane electrolyzer for lithium extraction from salt lake brine[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(2): 388–395.
- [8] 杨荣金, 李彦武, 田海燕. 青海盐湖锂资源开发的环境影响分析及对策研究[J]. 环境与可持续发展, 2014, 39(2): 91–94.
YANG Rong-jin, LI Yan-wu, TIAN Hai-yan. Analysis and countermeasure study on environmental impact of lithium resources development in Qinghai Saline Lake[J]. Environment and Sustainable Development, 2014, 39(2): 91–94.
- [9] 高峰, 郑绵平, 乜贞, 等. 盐湖卤水锂资源及其开发进展[J]. 地球学报, 2011, 32(4): 483–492.
GAO Feng, ZHENG Mian-ping, NIE Zhen, et al. Brine lithium resource in the salt lake and advances in its exploitation[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2011, 32(4): 483–492.
- [10] SONG J F, NGHIEM L D, LI X M, et al. Lithium extraction from Chinese salt-lake brines: opportunities, challenges, and future outlook[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017, 3(4): 593–597.
- [11] 柳睿, 伍攀羽, 石西昌, 等. 球形锂离子筛的制备及其吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(4): 828–836.
LIU Rui, WU Pan-yu, SHI Xi-Chang, et al. Preparation and adsorption properties of spherical lithium ion sieve[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(4): 828–836.
- [12] 石西昌, 张志兵, 周喜诚, 等. $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的固相法制备及其对 Li^+ 的吸附动力学[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3135–3143.
SHI Xi-chang, ZHANG Zhi-bing, ZHOU Xi-cheng, et al. Synthesis of $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ by solid method and its adsorption dynamics for Li^+ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(11): 3135–3143.
- [13] 赵中伟, 梁新星, 刘旭恒, 等. 磷酸铁离子筛卤水提锂热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 559–567.
ZHAO Zhong-wei, LIANG Xing-xing, LIU Xu-heng, et al. Thermodynamics analysis of Li-extraction from brine using FePO_4 ion-sieve[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23 (2): 559–567.
- [14] ZHOU Z Y, FAN J H, LIU X T, et al. Recovery of lithium from salt-lake brines using solvent extraction with TBP as extractant and FeCl_3 as co-extraction agent[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105244.
- [15] ZHANG L C, LI L J, SHI D, et al. Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 188: 167–173.
- [16] 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.
- [17] CHEN Q B, JI Z Y, LIU J, et al. Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 548: 408–420.
- [18] SOMRANI A, HAMZAOU A H, PONTIE M. Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO)[J]. Desalination, 2013, 317: 184–192.

- [19] ZHANG Y, WANG L, SUN W, et al. Membrane technologies for $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation from salt-lake brines and seawater: A comprehensive review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 81: 7–23.
- [20] HE L H, XU W H, SONG Y F, et al. New insights into the application of lithium-ion battery materials: Selective extraction of lithium from brines via a rocking-chair lithium-ion battery system[J]. *Global Challenges*, 2018, 2(2): 1700079.
- [21] ZHAO Z W, SI X F, LIANG X X, et al. Electrochemical behavior of Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ structures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(4): 1157–1164.
- [22] LIU X H, CHEN X Y, HE L H, et al. Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis[J]. *Desalination*, 2015, 376: 35–40.
- [23] XU W H, LIU D F, HE L H, et al. A comprehensive membrane process for preparing lithium carbonate from high Mg/Li brine[J]. *Membranes*, 2020, 10(12): 371.
- [24] BATTISTEL A, PALAGONIA M S, BROGIOLI D, et al. Electrochemical methods for lithium recovery: A comprehensive and critical review[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(23): 1905440.
- [25] YAN Q X, LI X H, WANG Z X, et al. Extraction of valuable metals from lepidolite[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117: 116–118.
- [26] WANG H Y, ZHONG Y, DU B Q, et al. Recovery of both magnesium and lithium from high Mg/Li ratio brines using a novel process[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 102–108.
- [27] GAO W F, ZHANG X H, ZHENG X H, et al. Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: A closed-loop process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1662–1669.
- [28] HE L H, XU W H, SONG Y F, et al. Selective removal of magnesium from a lithium-concentrated anolyte by magnesium ammonium phosphate precipitation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 187: 214–220.
- [29] 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.
- CHEN Ruo-kui, WANG Du, TAN Qun-ying, et al. Recovery of lithium from low-concentration lithium solution by phosphate precipitation method[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(5): 97–99.
- [30] SONG Y J. Recovery of lithium as Li_3PO_4 from waste water in a LIB recycling process[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2018, 56(10): 755–762.
- [31] 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.
- [32] JAMES G S. Lange's handbook of chemistry[M]. New York: McGraw-Hill, 2005: 331–358.
- [33] CUI Y T, XU N, KOU L Q, et al. Enhanced electrochemical performance of different morphological C/LiMnPO_4 nanoparticles from hollow-sphere Li_3PO_4 precursor via a delicate polyol-assisted hydrothermal method[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249(3): 42–47.

Lithium selective extraction from lithium-enriched solution by phosphate precipitation

LIU Dong-fu, XIONG Jia-chun, XU Wen-hua, HE Li-hua, LIU Xu-heng, ZHAO Zhong-wei

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this paper, the selective extraction process of lithium in lithium-enriched solution was studied, and the purification of impurities in lithium-enrich solution and the efficient extraction of lithium were achieved by phosphate selective precipitation. The effect of phosphate removal of magnesium from lithium-enrich solution was investigated by thermodynamic analysis of phosphate precipitation process, and the effects of initial lithium concentration, reaction time, phosphate dosage and reaction temperature of lithium-enrich solution on lithium precipitation process were studied in detail. For the problem of poor lithium precipitation efficiency at low temperature and low lithium concentration, the anti-solvent precipitation method and seed-induced method were proposed to enhance the precipitation efficiency. The results show that the magnesium removal rate can reach 98.73% at 15 °C by phosphate precipitation. The precipitation rate of lithium in the lithium precipitation process is increased with the increase of lithium concentration, reaction time, phosphate dosage and reaction temperature. The low-temperature lithium precipitation efficiency can be effectively enhanced by the Li_3PO_4 seed induction method, and the lithium precipitation rate can reach 82.5% at 15 °C when the seed usage is 1.5 times of the theoretical precipitation amount, and the residual lithium concentration of the mother liquor can be reduced to 0.35 g/L.

Key words: lithium; lithium phosphate; precipitation; extraction; anti-solvent; seed-induced

Foundation item: Project(51934010) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2020CX026) supported by the Innovation-Driven Project of Central South University, China; Project(2019JJ40377) supported by the National Science Foundation of Hunan Province, China

Received date: 2020-12-16; **Accepted date:** 2021-03-15

Corresponding authors: ZHAO Zhong-wei; Tel: +86-731-88830476; E-mail: zhaozw@csu.edu.cn

HE Li-hua; Tel: +86-731-88830476; E-mail: helihua@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)