



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410021200.1

[43] 公开日 2005 年 1 月 5 日

[11] 公开号 CN 1559902A

[22] 申请日 2004.2.26
[21] 申请号 200410021200.1
[71] 申请人 东北大学
地址 110004 辽宁省沈阳市和平区文化路 3
号巷 11 号
[72] 发明人 姜太平 李大纲

[74] 专利代理机构 沈阳东大专利代理有限公司
代理人 刘晓岚

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种除去氯化锂中杂质钠的提纯方法

[57] 摘要

本发明涉及到高纯氯化锂的制备工艺方法；是在化学合成的氯化锂溶液经过加入氯化钡、氢氧化锂、草酸锂，进行化学沉淀反应和膜过滤，除掉了 SO_4^{2-} 离子和 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等金属杂质的离子后的溶液中加入离子交换吸附剂深度除杂质钠的方法；是在 $60 \sim 95^\circ\text{C}$ 温度下向第一步除去杂质的氯化锂溶液中，加入粉末状的无机离子交换剂 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ ，并经膜过滤深度除去杂质钠，再经干燥获得纯的氯化锂产品；上述全部工艺过程均在常压下进行；氯化锂产品中杂质含量可降至： $\text{Na} < 10\text{ppm}$ ， $\text{Ca} < 25\text{ppm}$ ， $\text{Mg} < 10\text{ppm}$ ， $\text{Fe} < 7\text{ppm}$ 。该纯度氯化锂完全能作为一步电解生产出超过 99.9% 的金属锂的原料，本工艺流程短并且容易操作。

1.一种除去氯化锂中杂质钠的提纯方法，是一种对化学合成法工业级氯化锂溶液加入氯化钡、氢氧化锂和草酸锂进行化学沉淀，固液分离后氯化锂的溶液加入离子交换吸附剂深度除去杂质钠的方法。其特征在于所使用的离子交换吸附剂为 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ ；吸附剂加入量为氯化锂重量的 2~20%；其反应过程是在 60~95℃ 温度下，并在吸附后采用膜过滤固液分离，再经干燥获得纯的氯化锂产品，以上的全部工艺过程是在常压下进行。

2.根据权利要求 1 所述的氯化锂提纯工艺方法，其特征在于是在搅拌条件下向固液分离后的氯化锂清液中加入离子交换吸附剂 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ ，离子交换吸附时间 0.5~10 小时。

3.根据权利要求 1 所述的氯化锂提纯工艺方法，加入 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ ，离子吸附剂深度除钠杂质的方法，其特征在于加入的离子交换吸附剂 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 为粉末状，平均粒度为 0.5~5 μm 。

4.根据权利要求 1 所述的氯化锂提纯工艺方法，经过化学沉淀反应和离子交换吸附剂吸附后溶液要经过膜过滤、固液分离，其特征在于采用 0.5 μm 微滤膜过滤。

一种除去氯化锂中杂质钠的提纯方法

技术领域

本发明涉及一般碱金属氯化物的制备方法，具体涉及从氯化锂（LiCl）中除杂质钠的一种工艺方法。

背景技术

由于锂及锂化合物具有特殊性质，在国民经济许多领域中应用越来越广泛。不仅民用需求增长，而且在军事特别是在高技术领域中不断出现新需求。对锂及其化合物不仅是要求数量而且更要求质量、纯度和品种。

高纯度锂及锂化合物一般要求达到>99.9%的纯度。生产锂起始原料氯化锂、碳酸锂必然对纯度也有严格要求。锂及锂化合物中难分离出的杂质是钾、钠、钙、镁尤其是钠。由于碱金属性质极度为相似，锂有锂化合物中钠极其难以除去。因此，钠成为高纯度锂产品“心复之患”。冶金化工领域中成熟分离工艺技术像离子交换、溶液萃取、分步结晶、化学共沉淀、膜分离等技术。目前在高纯度锂产品生产工艺过程中氯化锂提纯技术的成功报导很少，其原因主要是在产品纯度和成本之间得不到满意协调统一。在目前已有在提纯氯化锂方法中：

①美国专利名称为“氯化锂提纯过程”（Foot Mineral company, Process for purification of lithium chloride US4,274,834 field:1979,4,11）中报导是采用卤水提锂，其方法是采用异丙醇作萃取剂。因为氯化锂可部分溶于异丙醇中，而象氯化钠、氯化钾、氯化钙等杂质几乎不溶于异丙醇；这样通过过滤技术将氯化锂异丙醇溶液与其杂质分开，然后再用蒸馏方法将氯化锂与异丙醇分开所获得的氯化锂含钠 22ppm。该方法由于萃取是主体——氯化锂，萃取剂异丙醇易燃、易挥发，设备要求高醇回收率低；因此导致工艺流程长，不易操作，成本高。

②在“新疆有色金属”杂志 2001 增刊 24 卷总第 79 期 15 页中由何平、张爱茹发表的“喷雾干燥法生产氯化锂颗粒”一文中，公开了以碳酸锂和盐酸为原料经中和反应完成后，净化过程是将溶液 PH 值调到碱性范围前，往溶液中加入草酸铵和氯化钡，则发生草酸钙、草酸镁及硫酸钡沉淀，使氯化锂溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 基本得到了沉淀，所获得的氯化锂溶液中含钠（Na）~450ppm。但这种方法无法深度除钠，氯化锂中钠含量过高，不能作为一步电

解生产出超过 99.9%金属锂原料。

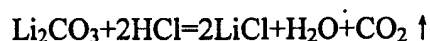
③在“物理化学学报”杂志 2003 第 19 卷 839 页中由娄太平、李大纲等发表的“ $\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 、 $\text{H}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 在高浓度氯化锂水溶液中的离子交换行为”一文中,提出了室温条件下用 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 在高浓度氯化锂水溶液中除钠方法,可使氯化锂中钠含量小 10ppm,效果很好。此方法虽然好,但要求 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 颗粒小而加重了过滤分离的难度,浸泡和搅拌时间长而不利于实际生产。

发明内容

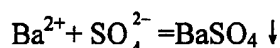
本发明的目的是克服已有技术不足,研制出一种氯化锂除钠的新工艺方法,解决除去初级氯化锂产品中杂质的钠这一难题,使钠含量小 10ppm,使氯化锂达到作为一步电解生产 >99.9%金属锂的原料;其工艺流程短、易操作、成本低。

实现本发明目的的技术解决方案是:首先在工业级氯化锂水溶液中加入净化剂,净化剂为氯化钡、氢氧化锂、草酸锂,采用化学共沉淀和膜过滤方法将 SO_4^{2-} 离子及金属离子杂质 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 及碱土金属离子杂质 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 除掉,然后将氯化锂清液温度升高到 60~95℃保温,并向保温的氯化锂清液中加入专门吸附钠离子的离子交换吸附剂 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$;在搅拌条件下使氯化锂清液中杂质钠被吸附在离子交换吸附剂上,再经过膜过滤进行固液分离;所获纯氯化锂溶液经过干燥得到纯氯化锂最终产品。上述全部工艺过程均是在常压下进行。

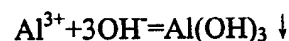
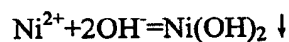
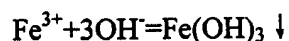
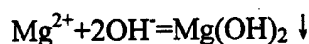
上述工业级氯化锂水溶液是以工业级盐酸(HCl)与工业级碳酸锂(Li_2CO_3)为原料,按以下反应方程式:



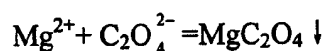
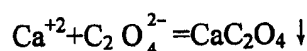
确定盐酸和碳酸锂比例进行反应而获得。反应是在搅拌条件下控制溶液 PH 接近中性为反应终止点。对所获得工业级氯化锂溶液进行第一步净化处理。根据测试需要除溶液中 SO_4^{2-} 离子,是通过加入氯化钡按以下反应式:



确定比例除去溶液中 SO_4^{2-} 根离子;通过加入氢氧化锂来调节氯化锂溶液 PH 值>8,使氯化锂溶液中过渡金属离子杂质如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 及碱土金属离子如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的氢氧化物沉淀得很完全。



根据上述反应物溶度积常数数值可计算出, 当溶液 $\text{PH} > 8$ 时溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} Ni^{2+} 等离子浓度均小于 0.001mol/L 。为了深度除去氯化锂溶液中杂质钙和镁, 需要向氯化锂溶液中加入草酸锂 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 其沉淀反应是:



对上述经过化学共沉淀氯化锂溶液, 进行膜过滤; 采用微滤膜或超滤膜过滤使其沉淀物与氯化锂清液分离。

对于经过上述第一步净化处理氯化锂溶液, 当要深度除去氯化锂溶液中杂质钠时需要进行第二步净化处理。首先, 将氯化锂清液温度升高到 $60\sim 95^\circ\text{C}$ 恒温; 在搅拌条件下向恒温的氯化锂清液中加入粉末状离子交换吸附剂 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$, 其平均粒度为 $0.5\sim 5\mu\text{m}$, 并按吸附剂与氯化锂重量的 $2\sim 20\%$ 加入, 吸附时间 $0.5\sim 10$ 小时, 可使氯化锂中的杂质钠的含量降到 10ppm 以下。

离子交换吸附剂 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 制备方法: 采用原材料为: MgO 、 Li_2CO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{NH}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 和己烷。按 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 组份配比将上述原材料均匀混合, 在温度 $200\sim 800^\circ\text{C}$ 下加热 $5\sim 10$ 小时, 然后粉碎后再混合。在 $900\sim 1500^\circ\text{C}$ 下煅烧 $10\sim 100$ 小时, 将煅烧产品细磨, 粒度达 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 。

本发明有显著的效果, 利用所制备的离子交换吸附剂 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 能够深度除去氯化锂溶液中杂质钠, 可使氯化锂产品主要指标容易达到: $\text{Na} < 10\text{ppm}$ 。本发明工艺流程短, 可在原有的生产工艺基础上, 附加一个加热、搅拌和过滤程序即可。兼容性强、易操作、成本低。

附图说明

附图是本发明氯化锂提纯工艺流程框图

具体实施方式

例 1: 将装有 300 毫升工业盐酸（浓度 30~33%）的烧杯放置在磁力搅拌器上进行磁力搅拌，然后慢慢加入工业级碳酸锂（约 100 克），用 PH 试纸监测，接近中性为止。中和反应完毕后加入 LiOH 调节 PH 值到 11 左右，然后再加入 10 毫升浓度为 2.5% 的草酸锂。用 0.5 μm 微滤膜过滤得氯化锂清液。在恒温分别为 60℃ 和 90℃ 的 300 毫升氯化锂清液中分别加入 2.5 克 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 粉末（平均粒度为 3.5 微米），分别慢速搅拌 5 小时，然后再用 0.5 μm 微滤膜过滤。过滤后的氯化锂清液放在钛坩埚内于烘炉内烘干，取样测试。用原子吸收分光光度计测试的结果表明氯化锂中钠（Na）杂质分别是 8ppm 和 6ppm。

例 2: 将装有 300 毫升工业盐酸（浓度 30~33%）的烧杯放置在磁力搅拌器上进行磁力搅拌，然后慢慢加入工业级碳酸锂（约 100 克），用 PH 试纸监测，接近中性为止。中和反应完毕后，加入 LiOH 调节 PH 值到 11 左右，然后再加入 10 毫升浓度为 2.5% 的草酸锂。用 0.5 μm 微滤膜过滤得氯化锂清液。在恒温分别为 60℃ 和 90℃ 的 300 毫升氯化锂清液中分别加入 5 克 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 粉末（平均粒度为 3.5 微米），分别慢速搅拌 10 小时，然后再用 0.5 μm 微滤膜过滤。过滤后的氯化锂清液放在钛坩埚内于烘炉内烘干，取样测试。用原子吸收分光光度计测试的结果表明氯化锂中钠（Na）杂质分别是 4ppm 和 5ppm。

例 3: 将装有 300 毫升工业盐酸（浓度 30~33%）的烧杯放置在磁力搅拌器上进行磁力搅拌，然后慢慢加入工业级碳酸锂（约 100 克），用 PH 试纸监测，接近中性为止。中和反应完毕后，加入 LiOH 调节 PH 值到 11 左右，然后再加入 10 毫升浓度为 2.5% 的草酸锂。用 0.5 μm 微滤膜过滤得氯化锂清液。在恒温为 75℃ 的 300 毫升氯化锂清液中加入 5 克 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 粉末（平均粒度为 3.5 微米），慢速搅拌 10 小时，然后再用 0.5 μm 微滤膜过滤。过滤后的氯化锂清液放在钛坩埚内于烘炉内烘干，取样测试。用原子吸收分光光度计测试的结果表明氯化锂中钠（Na）杂质是 5ppm。

例 4 将装有 300 毫升工业盐酸（浓度 30~33%）的烧杯放置在磁力搅拌器上进行磁力搅拌，然后慢慢加入工业级碳酸锂（约 100 克），用 PH 试纸监测，接近中性为止。中和反应完毕后，加入 LiOH 调节 PH 值到 11 左右，然后再加入 10 毫升浓度为 2.5% 的草酸锂。用 0.5 μm 微滤膜过滤得氯化锂清液。在恒温分别为 60℃ 和 90℃ 的 300 毫升氯化锂清液中分别加入 2.5 克 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 粉末（平均粒度为 3.5 微米），分别慢速搅拌 5 小时，然后再用 0.5 μm 微滤膜过滤。过滤后的氯化锂清液放在钛坩埚内于烘炉内烘干，取样测试。用原子吸收分光光度计

测试的结果表明氯化锂中钠（Na）杂质分别是 6ppm 和 5ppm。

例 5：将装有 300 毫升工业盐酸（浓度 30~33%）的烧杯放置在磁力搅拌器上进行磁力搅拌，然后慢慢加入工业级碳酸锂（约 100 克），用 PH 试纸监测，接近中性为止。中和反应完毕后，加入 LiOH 调节 PH 值到 11 左右，然后再加入 10 毫升浓度为 2.5% 的草酸锂。用 $0.5\ \mu\text{m}$ 微滤膜过滤得氯化锂清液。在恒温分别为 60°C 和 90°C 的 300 毫升氯化锂清液中分别加入 5 克 $\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 粉末（平均粒度为 3.5 微米），分别慢速搅拌 10 小时，然后再用 $0.5\ \mu\text{m}$ 微滤膜过滤。过滤后的氯化锂清液放在钛坩埚内于烘炉内烘干，取样测试。用原子吸收分光光度计测试的结果表明氯化锂中钠（Na）杂质分别是 3ppm 和 4ppm。

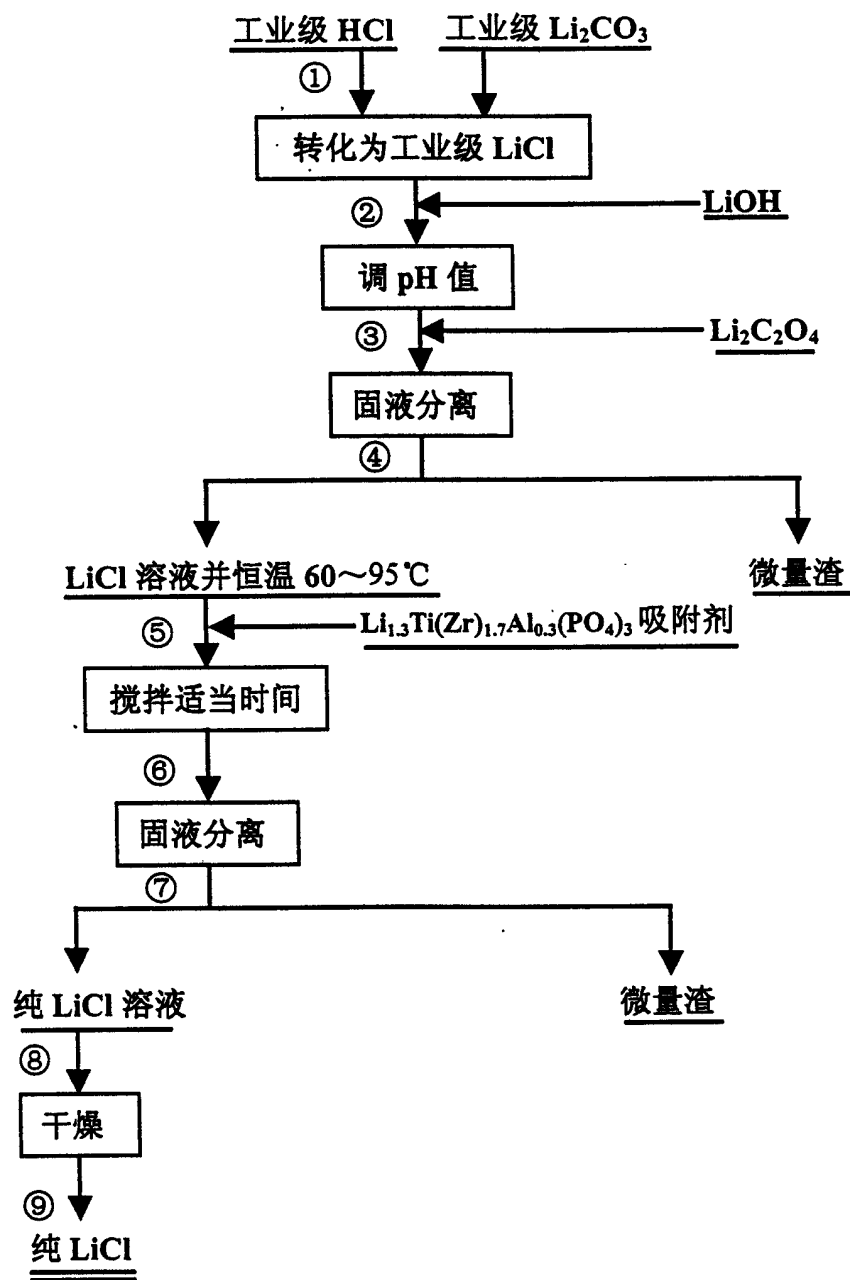


图 1.