

# 副产磷酸二氢钠的综合利用方法

刘尧 徐岩岭 马荣刚 关辉川 牛延龙 殷恺

山东鲁北国际新材料研究院, 中国·山东 滨州 256600

**摘要:** 磷酸铁是一种无机化合物, 其热稳定性和化学稳定性比较优秀, 在电池和材料科学等领域都有着广泛的应用。磷酸铁是磷酸铁锂的主要原料之一, 而磷酸铁锂则是新能源汽车的正极材料, 尤其是近几年随着新能源汽车的发展, 对磷酸铁的需求不断增加, 各公司之间的竞争也越来越激烈, 节能降耗、质量提升也越来越重要, 本次研究的主要内容就是在保证质量的基础上降低磷酸铁的生产成本, 提高产品竞争力。

**关键词:** 磷酸铁; 磷酸铁锂; 节能降耗

## Comprehensive Utilization Method of By-product Disodium Hydrogen Phosphate

Liu Yao, Xu Yanling, Ma Ronggang, Guan Huichuan, Niu Yanlong, Yin Kai

Shandong Lubei International Advanced Materials Research Institute Co.,Ltd., China Shandong Binzhou 256600

**Abstract:** Iron phosphate is an inorganic compound with excellent thermal and chemical stability, which is widely used in the fields of batteries and materials science. Iron phosphate is one of the main raw materials of lithium iron phosphate, which is the cathode material of new energy batteries. Especially in recent years, with the development of new energy vehicles, the demand for iron phosphate has been increasing, and the competition among companies has become increasingly fierce. Energy conservation, consumption reduction, and quality improvement have also become more and more important. The main content of this study is to reduce the production cost of iron phosphate on the basis of ensuring quality and improve product competitiveness.

**Keywords:** Iron phosphate; Lithium iron phosphate; Energy conservation and consumption reduction

## 1 磷酸氢二钠及磷酸铁的结构与测定

### 1.1 磷酸氢二钠的结构

磷酸氢二钠在空气中易风化, 常温时放置于空气中失去约 5 个结晶水而形成七水物, 加热至 100℃时失去全部结晶水而成无水物, 250℃时分解变成焦磷酸钠。在空气中易风化, 极易失去五分子结晶水而形成七水物 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )。可溶于水、不溶于醇。水溶液呈微碱性反应 (0.1-1N 溶液的 PH 约为 9.0)。在 100℃失去结晶水而成无水物, 250℃时分解成焦磷酸钠。1% 水溶液的 pH 值为 8.8~9.2; 不溶于醇。35.1℃时熔融并失去 5 个结晶水。

### 1.2 磷酸氢二钠的测定

利用硝酸和喹钼柠酮进行测定: 使用 100ml 烧杯, 将 2.5g 的磷酸氢二钠溶解到 50 的水中, 然后移入 500ml 容量瓶中; 吸取 20ml 溶液至 250ml 烧杯中, 加入 10ml (1+1) 硝酸, 加水至 100ml 加热煮沸 5min; 随后向烧杯中加入 50ml 喹钼柠酮, 在水浴锅中加热至烧杯内达  $75 \pm 5^\circ\text{C}$ , 保温 30s 后冷却搅拌 3-4 次。

### 1.3 磷酸铁的结构

磷酸铁, 又名磷酸高铁、正磷酸铁, 分子式为  $\text{FePO}_4$ , 是一种白色、灰白色单斜晶体粉末。是铁盐溶液和磷酸钠作用的盐, 其中的铁为正三价。

### 1.4 磷酸铁的测定

磷酸铁的测定项目有很多, 关于此实验的检测项目主要有铁磷比检测、XRD 检测、微量元素检测、粒径检测

#### 1.4.1 铁磷比检测

铁含量: 使用钨酸钠、三氯化钛、重铬酸钾、3:3:7 的硫磷混酸、二苯胺磺酸钠指示剂进行滴定

磷含量: 使用 2:3 硝酸、喹钼柠酮、玻璃砂芯坩埚进行处理, 在通过过滤称重进行检测。

#### 1.4.2 XRD 检测

使用 X 射线衍射仪检测磷酸铁产品的杂峰情况

#### 1.4.3 微量元素

使用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP), 利用等离子体激发光源进行元素分析。

1.4.4 粒径

使用马尔文 3000 激光粒度仪进行粒径检测。

## 2 磷酸铁钠法传统工艺流程及使用磷酸氢二钠的工艺流程，改成一级标题大小

### 2.1 传统钠法磷酸铁生产工艺流程

精制工序：溶解槽内加入纯水，蒸汽升温，硫酸亚铁加入到纯水后缓慢滴加液碱，然后进行精制，精制液调整铁含量，合格后准备转至合成老化工序。

磷钠制备工序：分别将磷酸、纯水加入磷钠制备槽中，然后将液碱缓慢滴入磷钠制备槽中，按量加完后检测 PH 合格方可转至老化合成工序。

一洗工序：合成后物料泵至一洗压滤机，用洗水槽中的水进行侧洗，母液及洗涤水进入废水槽

合成工序：根据物料加入量公式计算硫酸亚铁精制液加入量，称重计量加入合成釜。根据物料加入量要求将定量双氧水、磷钠依次加入磷盐计量槽反应。

老化工序：一洗后物料打浆后直接转入老化釜，转料过程同时升温，转料完成后根据物料加入量公式计算磷酸加入量，称重计量加入老化釜反应。

二洗工序：老化后物料进入二洗压滤机洗涤，洗涤合格后进行卸料打浆

闪干压滤煅烧工序：先启动煅烧窑传动并升温到设定温度，打开加料器与排湿风机，随后依次启动闪蒸引风机、鼓风机、油泵、搅拌等所有电机，打开电源，脉冲控制仪，检查所有部件正常后打开燃气阀，燃烧器点火。进风温度接近设置温度后打开加料器开始缓慢加料。

包装工序：对回转窑出来的物料进行包装。

### 2.2 使用磷酸氢二钠制备磷钠工艺

使用磷酸氢二钠代替磷酸和液碱来制备磷钠溶液主要就是在磷钠制备工序中利用磷酸氢二钠按比例溶解到水中，制成 pH 在 6.8-7.2 之间的磷钠溶液来代替磷酸、液碱、水混合后的磷钠溶液用于合成。

## 3 磷酸氢二钠使用的理论基础及实验思路

### 3.1 理论基础

根据磷酸氢二钠的性质，当磷酸氢二钠溶于水后，水中有游离的钠离子、氢离子、磷酸根和磷酸氢根，与磷酸、液碱、水混合后溶液中游离的元素相同，根据和水按特定比例混合后理论上可以进行替代。

### 3.2 实验思路

根据磷酸氢二钠的纯度从不同厂家购买磷酸氢二钠（多为公司副产品），根据对样品纯度（五氧化二磷含

量）、是否能完全溶解、溶解 PH、溶解后溶液是否透明选择出符合要求的磷酸氢二钠

选好合格的磷酸氢二钠后根据与水溶液的不同比例以及及与磷酸、液碱、水的不同比例分别制备磷钠溶液进行对比实验。

## 4 实验内容

根据对从不同厂家得来的磷酸氢二钠的溶解状态、pH、纯度的等进行检测和试验后，决定使用浓度 19.46% 的磷酸氢二钠进行后续实验。

### 4.1 原料、设备及反应过程

表1 磷酸氢二钠制备磷酸铁实验原料

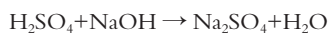
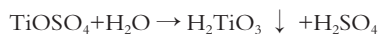
原料	厂家	纯度	颜色状态
磷酸氢二钠	来自各个不同厂家	≥18%	颗粒状晶体，可溶于水
磷酸	青州恒明贸易有限公司	≥85%	无色液体
双氧水	滨化集团股份有限公司	≥27.5%	无色液体
硫酸亚铁	山东金海钛业资源科技有限公司	≥85%	蓝绿色固体颗粒
液碱	三岳化工集团	≥32%	无色液体

表2 磷酸氢二钠制备磷酸铁试验设备

设备名称	生产厂家	规格型号
鼓风干燥箱	上海一恒科学仪器有限公司	DHG-9053A
电动搅拌器	常州普天仪器制造有限公司	JJ-1
烧杯	蜀牛玻璃仪器有限公司	500ml、2000ml
PH计	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司	FE28
电子天平	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司	LE2002E/02
电导率仪	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司	FE38
双工位手套箱	布劳恩惰性气体系统有限公司	MB-Unilab Pro SP1800/780
纽扣电芯检测系统	深圳市新威尔电子有限公司	C T - 4 0 0 8 - 5V10MA-164
5L-喷雾	常州市龙鑫智能干燥科技有限公司	LPG-5
研发用小砂磨机	常州市龙鑫智能设备有限公司	WSP-0.5

### 4.2 反应过程

#### 4.2.1 精制



#### 4.2.2 原始磷钠制备反应



#### 4.2.3 磷酸氢二钠制备磷钠



#### 4.2.4 合成



### 5 实验过程及检测数据

根据检测结果大概分以下几种实验（原工艺使用磷酸、液碱、水混合制备的磷钠称为正常磷钠；新工艺磷酸氢二钠和水混合后的磷钠称为磷酸氢二钠磷钠）：

**表3 全部使用磷酸氢二钠磷钠**

磷酸氢二钠制备 (19.46%)		
合成	合成pH	2.02
一洗	一洗最终电导	3440us/cm
老化	老化磷酸加入量	21.4g
二洗	二洗最终电导	390us/cm
闪蒸干燥	烘干	100℃烘至完全干燥
	煅烧1	600℃2h
磷酸铁数据	铁磷比	0.965
	比表面积	10.07
制备磷酸铁锂后制备电池	压实密度	2.431
	放电比容量	146.95
	0.1C首次效率	95.91

**表4 磷酸氢二钠磷钠：正常磷钠混合比例为2:1**

2:1		
合成	合成pH	2.01
一洗	一洗最终电导	3632us/cm
老化	老化磷酸加入量	21.4g
二洗	二洗最终电导	379us/cm
闪蒸干燥	烘干	100℃烘至完全干燥
	煅烧1	650℃2小时
磷酸铁数据	铁磷比	0.962
	比表面积	7.74
制备磷酸铁锂后制备电池	压实密度	2.517
	放电比容量	157.18
	0.1C首次效率	97.03

**表5 磷酸氢二钠磷钠：正常磷钠混合比例为1:1**

1:1		
合成	合成pH	2.05
一洗	一洗最终电导	3439us/cm
老化	老化磷酸加入量	21.4g
二洗	二洗最终电导	394us/cm
闪蒸干燥	烘干	100℃烘至完全干燥
	煅烧1	650℃2小时
磷酸铁数据	铁磷比	0.964
	比表面积	8.52
制备磷酸铁锂后制备电池	压实密度	2.5
	放电比容量	156.95
	0.1C首次效率	97.03

**表6 全部使用正常磷钠**

正常磷钠制备		
合成	合成pH	1.89
	一洗最终电导	3671us/cm
老化	老化磷酸加入量	21.4g
	二洗最终电导	386us/cm
闪蒸干燥	烘干	100℃烘至完全干燥
	煅烧	650℃2小时
磷酸铁数据	铁磷比	0.961
	比表面积	7.72
制备磷酸铁锂后制备电池	压实密度	2.508
	放电比容量	156.96
	0.1C首次效率	98.21

### 6 实验现象

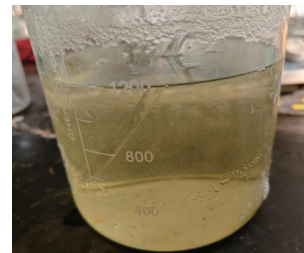


图1 磷酸氢二钠那溶解照片

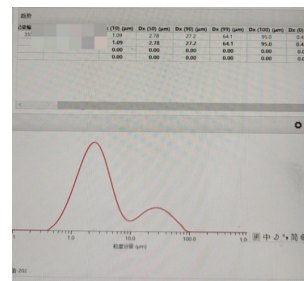


图2 制备磷酸铁粒径检测结果

### 7 结语

经实验得出磷酸氢二钠与正常磷钠比例是 2:1 时制作的磷酸铁检测数据虽然不是很稳定，但是其制成的电池其压实、电性能较好，基本能够达到电池的技术要求范围，可以在比例 1:1 和 2:1 之间的比例范围进行规模较大的实验。

#### 参考文献：

[1] 雷永泉, 万群, 石永康. 新能源材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.12.

[2] 郭炳焜, 徐徽, 王先友. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000.5.

[3] 张霜华, 窦清山. 磷酸铁锂正极材料制备方法的研究进展. 新疆有色金属研究所. 2009, 增刊(1).

作者简介: 刘尧 (1991.06-), 男, 回族, 山东省滨州市人, 全日制本科, 高级工程师。