

УДК 546.34

DOI: 10.15372/KhUR2023466

EDN: HKJQYY

Получение гидроксида лития методом мембранного электролиза

И. В. КОРОЛЬКОВА, К. П. ЖИЛИН

АО «Химико-металлургический завод»,
Красноярск (Россия)

E-mail: korolkova@khmz.ru

(Поступила 09.09.22; после доработки 02.12.22)

Аннотация

Выполнен цикл работ по получению раствора гидроксида лития (LiOH) высокой чистоты методом электрохимической конверсии растворимых солей лития (мембранного электролиза) в полупромышленных масштабах. В качестве электродов применялись нержавеющая сталь (катод) и свинец (анод). Анолитом служил раствор сульфата лития, католитом – вода. При осуществлении процесса мембранного электролиза в анодной камере протекает электрохимическое окисление воды с образованием газообразного кислорода и ионов водорода. Ионы лития при этом беспрепятственно проходят через катионообменную мембрану в катодную камеру, где за счет разложения воды на катоде образуется водород и гидроксид-ионы и происходит концентрирование LiOH до 33–36 г/дм³ по оксиду лития. Эффективность протекания процесса электролиза для одного цикла процесса составляет 50–55 %. Образующаяся в анодной камере серная кислота в дальнейшем может быть нейтрализована добавленным карбонатом лития, а образовавшийся сульфат лития – вновь использован в процессе мембранного электролиза, т. е. будет протекать рециркуляция анолита. Проведение пяти циклов работы на рециклированном анолите позволяет повысить степень перехода ионов лития из анодной камеры в катодную до 95–98 %. Установлено, что в процессе электролиза через катионообменную мембрану в катодную камеру из раствора анолита помимо ионов лития мигрируют и другие ионы металлов (калия, натрия, кальция и др.), а также сульфат-ионы. Для оценки качества получаемого моногидрата гидроксида лития (LiOH · H₂O) выполнено упаривание растворов гидроксида лития, полученных как с помощью мембранного электролиза, так и по традиционной технологии – каустификации. Сравнение содержаний примесных ионов в образцах моногидрата гидроксида лития, полученных разными методами, показало, что из раствора сульфата лития методом мембранного электролиза можно синтезировать более чистый готовый продукт.

Ключевые слова: мембранный электролиз, гидроксид лития, сульфат лития

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксид лития (LiOH) играет важную роль в современной промышленности, поскольку является основным компонентом при создании целого ряда товаров: щелочных аккумуляторных батарей, ракетного топлива, смазок с высокими водоотталкивающими свойствами на основе стеарата лития, катализаторов полимеризации и т. д. [1–4].

Существуют различные способы получения гидроксида лития, например гидратация его ок-

сида, образующегося при термохимической диссоциации карбоната лития в вакууме. Однако описанный метод не нашел широкого применения в промышленных масштабах ввиду низкой скорости разложения карбоната лития [5].

Получить LiOH можно с помощью обменных реакций между солями лития и гидроксидами щелочноземельных металлов (бария или кальция) в водных растворах. Наиболее распространенная реакция каустификации, основанная на взаимодействии карбоната лития с гидроксидом кальция, лежит в основе промышленного

способа получения кристаллического моногидрата гидроксида лития ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Достоинством этого метода является использование доступных и дешевых исходных веществ [6, 7], а недостатком – получение разбавленных растворов гидроксида лития (до 36 г/л по LiOH), содержащих большое количество примесных ионов (натрия, калия, кальция и др.), поступающих в раствор из карбоната лития и гидроксида кальция (извести) [8]. Для повышения чистоты получаемого $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ было предложено вместо гидроксида кальция использовать гидроксид бария, который имеет гораздо более высокую стоимость, чем известь, что приводит к существенному удорожанию производимого LiOH [5, 8].

В настоящее время все более широкое распространение получают электрохимические методы получения гидроксидов щелочных металлов с использованием ионообменных мембран [9–17]. Например, известен способ получения гидроксида лития из карбоната лития в двухкамерном электролизере с катионообменной мембраной, свинцовым анодом и железным катодом [13]. В [14] описан способ получения гидроксида лития из твердых отходов, в которых содержится карбонат лития, путем их контакта с водой, с дальнейшим отделением осветленной жидкой фазы. Литийсодержащий раствор пропускают через центральную камеру трехкамерного электродиализатора и получают в катодном пространстве раствор гидроксида лития, а в анодном – раствор смеси кислот [5, 14].

Указанные электрохимические способы конверсии имеют значительные преимущества по сравнению с химическими способами получения, поскольку дают возможность синтезировать гидроксид лития высокой чистоты по упрощенной схеме с минимальными потерями ионов лития. Однако применяемый карбонат лития имеет низкую растворимость в воде, что является существенным недостатком при организации производства в промышленных масштабах, поскольку влечет за собой низкую производительность и высокую энергоемкость процесса [5, 12]. Известно, что эффективность мембранного электролиза во многом определяется растворимостью соли в воде, ее удельной электропроводностью, поэтому для устранения указанных выше недостатков необходимо в качестве исходного анолита использовать хорошо растворимую соль, например сульфат или хлорид лития [5, 17].

Преимущество применения в процессе электролиза раствора сульфата лития заключается в том, что на аноде происходит выделение кис-

лорода, не создающего проблем с его утилизацией, и образование серной кислоты, которая в дальнейшем может быть нейтрализована добавленным карбонатом лития, а образовавшийся сульфат лития – вновь использован в процессе мембранного электролиза, т. е. будет протекать рециркуляция анолита.

Цель настоящей работы – определение возможности получения гидроксида лития высокой степени чистоты из раствора сульфата лития методом мембранного электролиза и определение влияния основных факторов процесса (скорость подачи исходных растворов в электролизер, сила тока) на выход и качественный состав получаемого раствора гидроксида лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ растворов католита и анолита, моногидрата гидроксида лития на содержание основного компонента и примесных ионов выполняли с помощью спектрометров атомно-абсорбционного ICE 3300 (Thermo Fisher Scientific, США) и эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой ICAP 7400 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) с относительной ошибкой не более 21 %.

Эксперименты по электролизу проводили с использованием полупромышленного электролизера МБ-5/Л-РЭ (ООО ПК «АСЭТ», Россия) объемом 18 дм³ с мембраной YuanBo (Китай). В качестве катода применялся электрод из нержавеющей стали марки AISI 304, а анода – электрод из свинца марки С1. Рабочая площадь мембраны 15 дм², электродов – 30 дм².

Анолитом служил раствор сульфата лития (Li_2SO_4) с концентрацией 200 г/л, приготовленный из кристаллического технического Li_2SO_4 и технической воды, католитом – техническая вода. Содержание примесей в исходных растворах католита и анолита представлено в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Содержание примесей в исходных растворах католита и анолита

Определяемый компонент	Содержание примесей, мг/л	
	Анолит	Католит
Кальций	7.5	2.8
Натрий	26.6	1.3
Калий	2.4	0.2
Алюминий	0.1	0.3
Железо	0.7	0.9
Кремний	77.6	1.5
Магний	0.7	1.1

Скорость подачи исходных компонентов регулировалась насосами DLX-MA/MB20-3 (Eatron, Италия), входящими в комплект электролизера. В ходе электролиза при вариации всех параметров процесса, напряжение не поднималось выше 5.0 В.

О степени переноса ионов лития из анодной камеры в катодную судили по величине концентрации получаемого гидроксида лития в катодной камере, ее рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{V_K C_K}{V_A C_A} \cdot 100$$

где R – степень переноса ионов лития из анодной камеры в катодную, %; V_K – полученный объем католита, л; V_A – прореагировавший объем анолита, л; C_K и C_A – концентрации католита и анолита в пересчете на Li_2O соответственно, г/л.

В течение процесса электролиза контролировался качественный и количественный состав растворов католита и анолита.

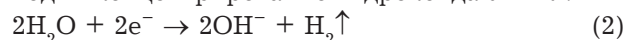
Для определения химического состава и количественного содержания примесей в готовой продукции – моногидрате гидроксида лития – было проведено упаривание раствора католита до концентрации 220 г/л по Li_2O в закрытых сосудах при постоянном нагревании. Полученную суспензию отфильтровывали через двойной слой капроновой ткани с помощью вакуумного насоса и полученный кристаллический осадок анализировали на содержание основного вещества и примесей в соответствии со стандартом [18] методами атомной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При осуществлении процесса мембранного электролиза с использованием в качестве анолита соли сульфата лития в анодной камере протекает электрохимическое окисление воды с образованием газообразного кислорода и ионов водорода:



Ионы лития беспрепятственно проходят через катионообменную мембрану в катодную камеру, где за счет разложения воды на катоде образуется водород и гидроксид-ионы, происходит концентрирование гидроксида лития:



Суммарное уравнение электролиза имеет вид:

$$1/2\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + 1/2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \uparrow \quad (3)$$

Таким образом, с течением времени происходит рост концентрации раствора гидроксида лития в катодной камере за счет снижения содержания ионов лития в анодной.

Образующаяся в анодной камере серная кислота в дальнейшем может быть нейтрализована добавленным карбонатом лития, а образующийся сульфат лития – вновь использоваться в процессе мембранного электролиза, т. е. будет протекать рециркуляция анолита:



В ходе тестовых испытаний полупромышленной электролизной установки в катодной камере происходит рост концентрации раствора гидроксида лития до концентрации 33–36 г/л по Li_2O .

Следует отметить, что в процессе работы под действием электрического тока используемый свинцовый анод разрушается, в результате электрохимического воздействия образуется оксид свинца(IV).

Для определения влияния силы тока на выход католита электролиз выполняли при разной токовой нагрузке. В результате проведенных опытов было установлено отсутствие линейной зависимости между силой тока и концентрацией получаемого раствора гидроксида лития (рис. 1 и 2). Максимальная степень перехода ионов лития из анолита в католит (60 %) была зафиксирована при плотности тока $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$, при дальнейшем увеличении плотности тока до $130 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ этот показатель снижается до 51 %.

В процессе электролиза происходит несколько основных процессов: транспорт через мембрану ионов Li^+ и H^+ , электроосмотический перенос воды и электродные процессы. По нашему мнению, при плотности тока выше оптимальной величины происходит истощение по литию границы раздела раствор – мембрана и увеличение доли переноса воды и ионов водорода. В этих условиях основным процессом становится электролитическое разложение воды с сопутствующими пассивацией и разрушением свинцового электрода, а эффективность полезного процесса снижается [16].

Для определения зависимости концентрации получаемого раствора щелочи от скорости подачи исходных реагентов процесс проводили при вариации расхода одного из компонентов, при постоянном расходе другого. При расчетах расхода электролитов учитывалась площадь мембраны. Этот подход позволит в дальнейшем использовать полученные данные для произвольной площади мембраны.

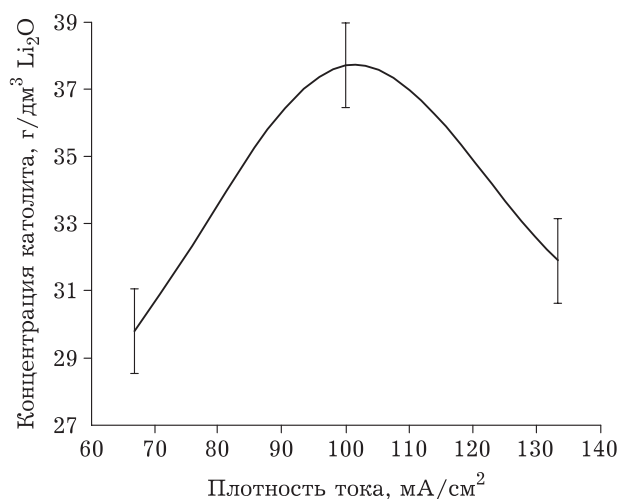


Рис. 1. Зависимость концентрации получаемого католита от плотности тока.

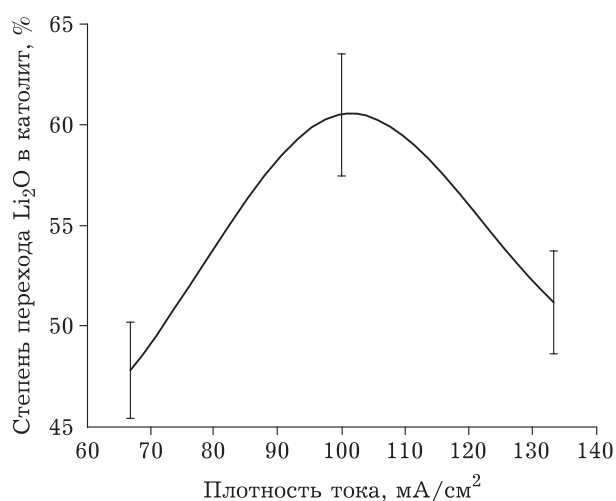


Рис. 2. Зависимость степени перехода лития из анодной камеры в катодную от плотности тока.

Увеличение расхода анолита на единицу площади мембраны с 1.3 до 2.7 см³/(ч · см²) сопровождалось ростом концентрации щелочи в катодной камере с 32 до 38 г/л в пересчете на Li₂O, однако при этом процентный перенос ионов Li⁺ из анолита в католит снижался (рис. 3 и 4, кривая 1). В свою очередь увеличение подачи технологической воды в катодную камеру с 1.3 до 2.7 см³/(ч · см²) приводило к росту степени переноса ионов Li⁺ из анолита в католит, но концентрация образующегося раствора гидроксида лития при этом снижалась с 25.3 до 18.1 г/л в пересчете на Li₂O (см. рис. 3 и 4, кривая 2).

На основании полученных результатов было установлено, что оптимальная скорость подачи

как католита, так и анолита при заданных условиях (300 А, концентрация анолита 200 г/л по Li₂SO₄) составляет 1.3 см³/(ч · см²).

В процессе электролиза через катионообменную мембрану в катодную камеру из раствора анолита помимо ионов лития мигрируют и другие ионы (калия, натрия, кальция и пр.), а также сульфат-ионы (табл. 2).

Следует отметить любопытный факт, что с ростом токовой нагрузки количество примесных ионов кальция, калия и железа в получаемом растворе щелочи меняется незначительно, а количество ионов магния, натрия, кремния и сульфат-ионов возрастает. Для АО «Химико-металлургический завод» состав раствора гид-

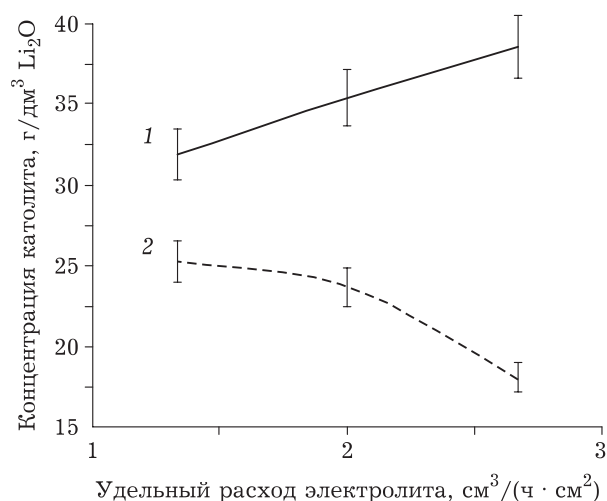


Рис. 3. Зависимость концентрации получаемого католита от удельного расхода растворов на единицу площади мембраны при изменениях скорости подачи анолита (1) и католита (2).

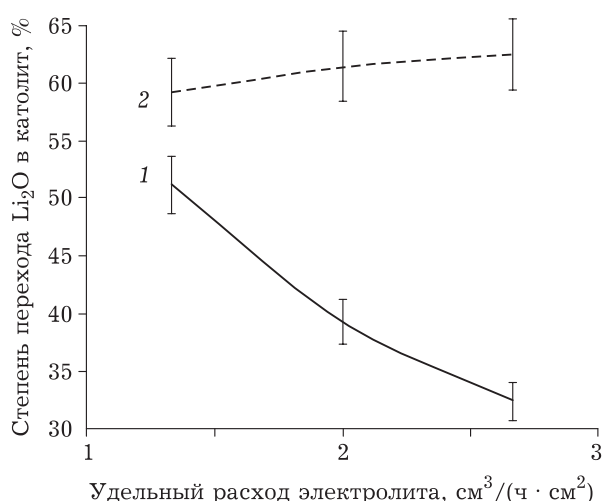


Рис. 4. Зависимость степени перехода лития из анодной камеры в катодную от удельного расхода растворов на единицу площади мембраны при изменениях скорости подачи анолита (1) и католита (2).

ТАБЛИЦА 2

Содержание примесей в конверсионном растворе щелочи при различных плотностях тока

Определяемый компонент	Плотность тока, $\text{mA} \cdot \text{cm}^2$		
	67	100	133
Оксид лития, г/л	38.(0)	34.(0)	32.(0)
Кальций, мг/л	7.(0)	8.(0)	8.(0)
Натрий, мг/л	27.(0)	30.(0)	30.(0)
Калий, мг/л	2.(0)	3.(0)	3.(0)
Алюминий, мг/л	1.2	0.6	0.4
Магний, мг/л	5.(0)	6.(0)	6.(0)
Железо, мг/л	0.5	0.5	0.5
Кремний, мг/л	3.(0)	4.(0)	4.(0)
Сульфат-ионы, мг/л	13(00)	14(00)	16(00)

Примечание. В скобках указаны разряды чисел, находящиеся вне доверительного интервала определения содержания компонентов.

роксида лития имеет первостепенное значение, поскольку он используется для получения кристаллического $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – одного из основных видов продукции. Оценку содержания примесных ионов проводили упариванием полученных растворов щелочи (табл. 3), для сравнения в аналогичных условиях был определен качественный и количественный состав $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного по реакции каустификации [19].

Сравнение содержаний примесных ионов в моногидрате гидроксида лития, который синтезировали разными методами, показало, что из

раствора сульфата лития методом мембранного электролиза можно получить более чистый готовый продукт, чем традиционным методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного цикла экспериментальных работ установлено, что получение моногидрата гидроксида лития методом мембранного электролиза может быть успешно реализовано в промышленных масштабах, так как электрохимическая конверсия литиевых солей по сравнению с традиционным способом получения $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет ряд преимуществ, а именно:

1) полученные растворы гидроксида лития содержат более низкое количество примесных ионов по сравнению с растворами LiOH , полученными по реакции каустификации;

2) для ведения процесса требуется минимальное количество реагентов;

3) образующаяся в анодной камере серная кислота в дальнейшем может быть нейтрализована добавленным карбонатом лития, а образовавшийся сульфат лития – вновь использован в процессе мембранного электролиза, т. е. будет протекать рециркуляция анолита, что позволит повысить степень перехода ионов лития из анодной камеры в катодную до 95–98 %;

ТАБЛИЦА 3

Результаты анализа моногидрата гидроксида лития, полученного в результате мембранного электролиза (опыт 1) и реакции каустификации (опыт 2)

Определяемый компонент, мас. %	Содержание примесей в моногидрате гидроксида лития			
	полученном в результате мембранного электролиза			полученном по реакции каустификации [19]
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 2 после промывки	
LiOH	52.4	49.9	51.9	42.7
CO_2	0.600	0.600	0.100	0.300
Сульфат-ионы	0.009	0.004	0.002	0.030
Хлорид-ионы	<0.002	<0.002	<0.002	0.002
Алюминий	0.006	0.003	0.002	0.002
Кальций	0.001	0.002	0.002	0.007
Железо	0.002	0.001	0.001	0.005
Калий	<0.001	<0.001	<0.001	0.005
Натрий	0.003	0.002	0.001	0.005
Магний	0.003	0.003	0.001	0.002
Кремний	0.01	0.02	0.01	0.02

Примечание. Опыты 1 и 2 проведены параллельно в идентичных условиях; промывку образца, полученного в результате опыта 2, осуществляли дистиллированной водой комнатной температуры (22 °C) при соотношении Т/Ж = 1 : 1.

4) включает в себя малое количество стадий, а следовательно, в отличие от технологии, основанной на реакции каустификации, исключает использование дополнительных единиц оборудования, необходимых для промывки и отстаивания осадков карбоната кальция.

Также было показано, что с помощью вариации основных параметров электролиза можно регулировать выход и качество получаемого раствора щелочи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. RU 2741723 C2, 2021.
- 2 Пат. RU 2114058 C1, 1998.
- 3 Физика и химия горения нанопорошков металлов в азотсодержащих газовых средах / Под ред. А. А. Громова. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 332 с.
- 4 Пат. RU 2034909 C1, 1995.
- 5 Остроушко Ю. И., Бучихин П. И., Алексеева В. В., Набойщикова Т. Ф., Ковда Г. А., Шелкова С. А., Алексеева Р. Н., Маковецкая М. А. Литий, его химия и технологии. М.: Атомиздат, 1960. С. 157–164.
- 6 Плющев В. Е., Степин Б. А. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. С. 226–276.
- 7 Большаков К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 1. М.: Высшая школа, 1976. С. 7–81.
- 8 Рябцев А. Д., Немков Н. М., Коцупало Н. П., Серикова Л. А. Получение высокочистого моногидрата гидроксида лития из технического карбоната лития методом мембранного электролиза // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 7. С. 1123–1131.
- 9 Прикладная электрохимия / Под ред. А. Л. Ротиняна. Л.: Химия, 1974. С. 400–435.
- 10 Мазанко А. Ф., Камарьян Г. М., Ромашин О. П. Промышленный мембранный электролиз. М.: Химия, 1989. С. 13–166.
- 11 Пат. RU 2090503 C1, 1997.
- 12 Немков Н. М., Рябцев А. Д., Мухин В. В. Получение высокочистого моногидрата гидроксида лития из литийсодержащих отходов различных производств // Изв. Томского политехн. ун-та. 2004. Т. 307, № 7. С. 80–84.
- 13 Гребенюк В. Д. Электродиализ. Киев: Техніка, 1976. С. 136–146.
- 14 Пат. RU 2071819 C1, 1997.
- 15 Пат. RU 2713360 C2, 2020.
- 16 Прикладная электрохимия / под ред. А. П. Томилова. М.: Химия, 1984. С. 171–174.
- 17 Немков Н. М., Рябцев А. Д., Коцупало Н. П., Менжерес Л. Т., Мамылова Е. В., Чаюкова О. И. Получение высокочистого моногидрата гидроксида лития на основе электрохимической конверсии хорошо растворимых солей лития // Химическая технология. 2018. Т. 19, № 9. С. 402–412.
- 18 ГОСТ 8595-83. Лития гидроокись техническая. Технические условия. [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200018991> (дата обращения: 04.11.2022).
- 19 Справочник химика. Т. 5. Л.: Химия, 1966. С. 158–159.