

氯化锂电解条件对氯离子迁移的影响

祝增虎^{1,2} 李法强¹ 彭正军¹ 诸葛芹¹ 贾国凤¹ 龚 葵^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 电解氯化锂溶液制备氢氧化锂的过程中, 水分子伴随阳离子通过离子膜发生移动, 从而使阳极液中的氯离子迁移到阴极液中, 增加了阴极液中 Cl^- 的含量, 影响氢氧化锂产品纯度。采用自制的电解槽装置, 用 DF988 膜进行了较为系统的实验研究, 在阳极液初始浓度、阴极液初始浓度、电流密度、循环流量和温度等不同条件下, 测定了阴极液中氯离子的含量。结果表明, 电流密度和温度对氯离子迁移有明显的影响。随着电流密度的增加, 氯离子迁移的速率明显降低; 反应温度越高, 电解中氯离子的迁移速率越大; 阴、阳极液初始浓度对氯离子迁移影响明显; 循环流量对氯离子迁移的影响较小。

关键词: 电解; 氯化锂溶液; 氯离子; 迁移; 离子交换膜

中图分类号: TQ151.8

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)03-0050-05

离子膜电解法是 20 世纪 70 年代中期出现的具有划时代意义的一种电解制碱技术, 与隔膜电解和水银电解相比, 已被公认为技术上最先进和经济上最合理的制碱技术^[1], 采用全氟磺酸—全氟羧酸复合增强膜能同时得到较低的槽电压和较高的电流效率^[2], 促进制碱工业朝低能耗、零污染的方向发展。离子膜电解过程是一个多效应的过程, 既有溶质离子 (Li^+ 等) 在电场作用下的电泳迁移, 又有溶剂 (水分子) 在电场作用下的电渗效应, 还存在化学和电化学反应^[3]。电解氯化锂溶液过程中, Li^+ 从电解槽阳极室向阴极室迁移的同时伴随着水分子的迁移, 从而使阳极液中的氯离子 (Cl^-) 随水分子迁移到阴极液中, 增加了阴极液中 LiCl 的含量, 影响氢氧化锂产品纯度。

影响电解的因素有多种^[4], 电解槽结构、离子膜结构及性能、极间距大小及阴、阳极电极材料的导电性等属于结构性因素, 其影响因选择条件而固定; 电流密度、反应温度、阴极液初始浓度、阳极液初始浓度和循环流量等属于操作性因素, 本文就这些因素研究电解时对 Cl^-

迁移的影响, 有助于电解氯化锂溶液制备氢氧化锂时降低阴极液中 LiCl 的含量, 提高氢氧化锂产品纯度, 为电解运行最佳工艺参数的选择进一步提供参考依据。

1 实 验

1.1 电解过程基本原理

离子膜电解法基本原理是将电能转换为化学能, 在阳极电解液和阴极电解液之间有一阳离子选择性渗透膜, Li^+ 可以通过渗透膜, Cl^- 被阻挡而不能通过。加直流电后, LiCl 在电解槽中电离成 Li^+ 和 Cl^- , 其中 Li^+ 在电荷作用下, 通过具有选择性的阳离子膜迁移到阴极室, 留下的 Cl^- 在阳极电解作用下生成氯气。阴极室内的水电离成为 H^+ 和 OH^- , 其中 OH^- 被具有选择性的阳离子膜挡在阴极室, 与从阳极室迁移通过膜的 Li^+ 结合成为产物氢氧化锂, H^+ 在阴极电解作用下生成 H_2 , 如图 1 所示^[5]。

收稿日期: 2014-03-04; 修回日期: 2014-04-08

作者简介: 祝增虎 (1977-) 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事盐湖锂资源开发、利用研究工作。Email: zhuzenghu@isl.ac.cn。

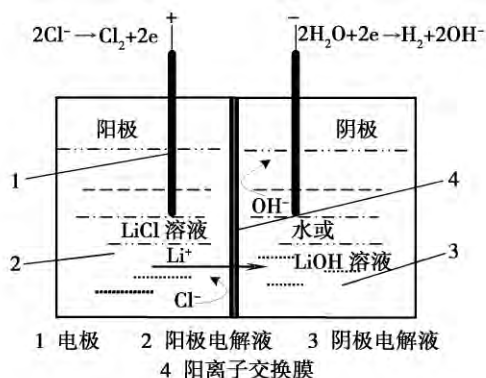
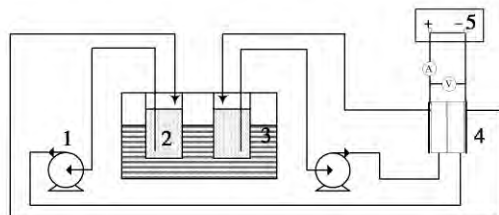


图1 电解法制备氢氧化锂基本原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of LiOH from LiCl by electrolysis

1.2 实验设备

电解实验装置如图2所示。阳极为网状镀钨钛金属电极,阴极为网状镍电极。电极有效面积为 0.005 m^2 ;阳离子膜采用成本较低的山东东岳高分子材料有限公司生产的DF988复合氯碱离子膜^[3];电源为东方集团易事特公司的WYK-3030直流稳压稳流电源;泵采用保定申辰泵业有限公司的YZ2515x型分配蠕动泵。



1 计量泵 2 储料罐 3 恒温水浴槽 4 电解槽 5 恒流电源

图2 实验装置示意图

Fig. 2 Scheme of experimental setup

本研究在恒定电流密度下进行。为了避免初始阶段电解槽电压过高对离子膜造成的损害,实验开始时在阴极室加入一定浓度的LiOH溶液,阳极室为LiCl溶液,两种溶液以一定的流量分别进行循环。实验条件根据电解氯化锂溶液的单因素实验及正交试验得到的最佳操作参数来选择。

1.3 试剂及检测方法

试剂 氢氧化锂(AR,天津市百世化工有限公司);氯化锂(AR,天津市凯通化学试剂有限公司);盐酸(AR,莱阳化工实验厂)。

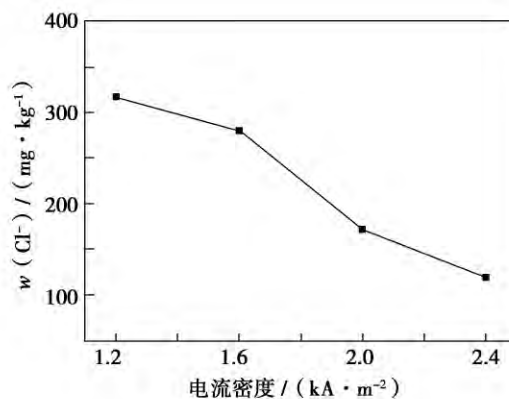
检测方法 阴极液中的 Cl^- 采用汞量法测定^[6]; Cl^- 含量表示为 $w(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 。

电导率的测量选用雷磁DJS-10C型铂黑电极,校正电导率仪后可测定不同阴、阳极液浓度下的电导率。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对 Cl^- 迁移的影响

固定其它条件,阳极液为质量分数28%的LiCl溶液,阴极液为质量分数3%的LiOH溶液,电解温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$,循环流量为 $0.3\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,改变电流密度,做系列实验。图3为电流密度与 Cl^- 迁移的关系图。

图3 电流密度与 Cl^- 迁移量的关系Fig. 3 Relationship of current density with $w(\text{Cl}^-)$

由图3可知,随着电流密度的增加,阴极液中 Cl^- 的含量明显降低。这是因为在电解的情况下,电场强度是影响 Cl^- 迁移的重要因素,随着电流密度的增加,电极极化加大^[7],使电极间电场强度增大,带负电荷的 Cl^- 被正电位的阳极更加强烈地吸引,导致 Cl^- 迁移减小,阴极液中 Cl^- 的含量明显降低。同时,电流密度高时电解槽内液体循环速度快,阴、阳极液在电解

槽内停留时间缩短,水中溶解的游离氯减少,同样会减少阴极液中 Cl^- 的含量。因此在电解操作条件允许时,应尽可能在较高电流密度下运行,尽量缩短低电流密度的运行时间。

2.2 阴极液初始浓度对 Cl^- 迁移的影响

固定其它条件,阳极液为质量分数 28% 的 LiCl 溶液,电流密度 $2.0 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$,循环流量为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,反应温度为 65°C ,改变阴极液初始浓度做系列实验。图 4 是阴极液初始浓度与 Cl^- 迁移的关系图。

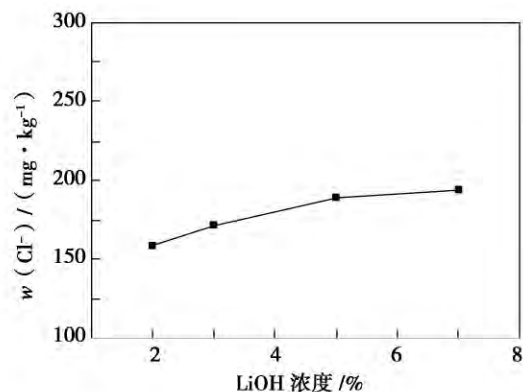


图 4 阴极液浓度与 Cl^- 迁移量的关系

Fig. 4 Relationship of LiOH concentration with $w(\text{Cl}^-)$

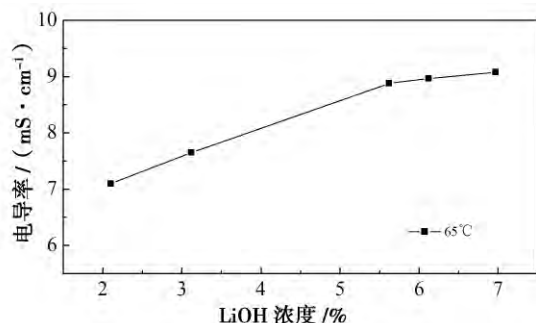


图 5 阴极液浓度与电导率的关系

Fig. 5 Relationship of LiOH concentration with conductivity

由图 4 可知,随着阴极液初始浓度的增加,电解后阴极液中 Cl^- 的含量逐渐增加,即 Cl^- 迁移量逐渐增加。这是因为溶液的电导率随阴极液浓度的增大而增加(如图 5 所示),导致离子电迁移率增大,电解速率加快,随水分子迁移到阴极液中的 Cl^- 量也增加。当阴极液 LiOH

的浓度上升到一定程度时,离子膜的含水率降低,离子膜内固定的离子浓度随之上升,离子膜的交换容量变大,离子电迁移率也增大。电解后期随着阴极液浓度的增加, Cl^- 迁移的量逐渐减缓。这是由于固定的电流密度下,阴极液浓度增大,粘度也随之增加,导致在较高阴极液浓度时 Li^+ 的传递速率较慢,但相对于低浓度的阴极液浓度,随水迁移的 Cl^- 仍比较多。电解时选择较低阴极液初始浓度比较适宜。

2.3 温度对 Cl^- 迁移的影响

温度是电解操作中的一个重要参数,温度的选择至关重要。温度高时,可降低氯气在电解液中的溶解度,提高溶液电导率,减小欧姆压降和槽电压,同时也降低电化学极化及浓差极化。

固定其它条件,阳极液为质量分数 22% 的氯化锂溶液,阴极液为 3% 的氢氧化锂溶液,电流密度为 $1.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$,循环流量为 $0.25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。选择反应温度分别为 30°C 、 40°C 、 50°C 、 60°C 和 70°C 进行电解实验,图 6 为温度与 Cl^- 迁移的关系图。

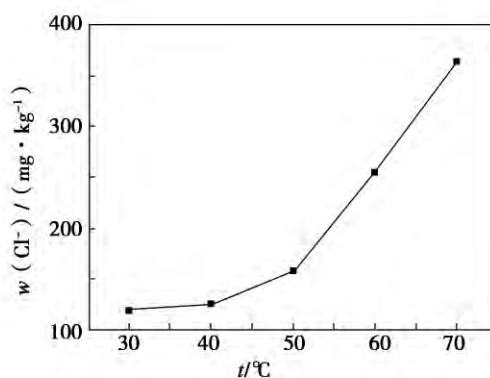


图 6 温度对 Cl^- 迁移量的影响

Fig. 6 Effect of temperature on $w(\text{Cl}^-)$

从图 6 中可以看出,随着电解液温度的升高,阴极液中 Cl^- 含量有不同程度的增加。这是由于随着温度的升高,离子膜膨胀,溶液的粘度降低,离子运动速度加快,在水溶液中离子化作用减弱,水和 Cl^- 活度系数增加,传质速度加快,从而使 Cl^- 向阴极室渗透速度加快。同时,当电解液的温度升高时,减少了氯气在阳极液

中的溶解度,减少副反应,使电解液的电导率增加(如图7所示),导电能力增强,导致离子迁移速率增加,阴极液中 Cl^- 含量增加。因此,电解过程中电解槽的温度要精确控制,因为最佳的操作温度会使离子膜孔隙增大,提高膜和溶液的电导率,从而降低槽电压,提高电流效率,但过高的温度会增大电解液的气化度,使槽电压上升。

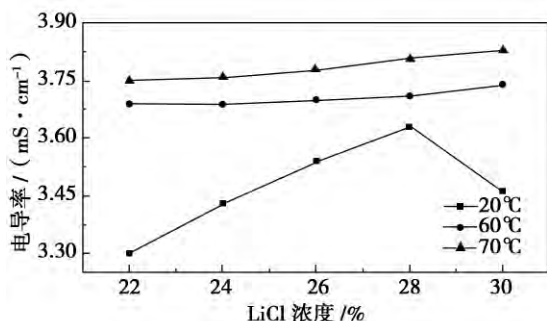
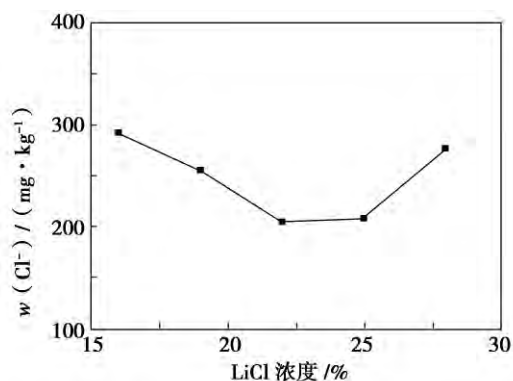


图7 温度与电导率的关系

Fig.7 Relationship of temperature with conductivity

2.4 阳极液初始浓度对 Cl^- 迁移的影响

固定阴极液初始浓度、电流密度、电解液循环流量及反应温度,选取阳极液初始浓度为16%、19%、22%、25%、28%进行电解实验。

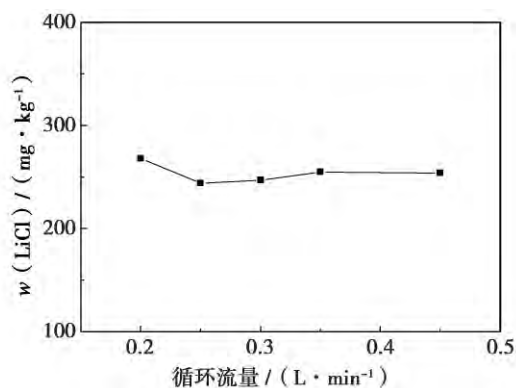
图8 阳极液初始浓度与 Cl^- 迁移量的关系Fig.8 Relationship of LiCl concentration with $w(\text{Cl}^-)$

由图8可知,阴极液中 Cl^- 含量的曲线随阳极液浓度的增大呈抛物线走势。在实验条件下,LiCl质量分数在22%~25%时阴极液中 Cl^- 含量较少,随着阳极液浓度的降低或升高,阴极液中的 Cl^- 含量均有增加。这是因为DF988阳离子膜是由全氟磺酸/PTFE网布/全

氟磺酸膜复合而成的,朝向阳极侧的是磺酸层,其活性基团的亲水性较好,当阳极液浓度降低时,随 Li^+ 透过膜的水迁移量会迅速增大,从而导致阳极液中 Cl^- 向阴极的渗透急速加剧,使阴极液中的 Cl^- 含量增加。如果阳极液浓度太低,短时间内水的迁移超过膜的输出能力,过量的水就会被挡在磺酸层和磺酸层中间,由于磺酸层透水能力弱于磺酸层,造成膜层的分离,并且引起膜电流效率下降,层间压力升高,致使膜鼓泡。当阳极液浓度升高时,虽然降低了单位时间内水的迁移,但随水迁移到阴极液中的 Cl^- 量仍然居多,导致阴极液中 Cl^- 含量明显增加,故电解时阳极液浓度不能过高,否则使膜收缩变形影响膜性能,造成电流效率下降。电解时要选择阳极液浓度在合理的范围内,即在一定的电流密度下,控制阳极液浓度,使阴极液中的 Cl^- 含量降至最低。

2.5 循环流量对 Cl^- 迁移的影响

固定阴极液初始浓度、阳极液初始浓度、电流密度及反应温度,选择循环流量分别为0.2、0.25、0.3、0.35、0.45 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,考察循环流量对 Cl^- 迁移的影响。

图9 循环流量对 Cl^- 迁移量的影响Fig.9 Effect of circular flow on $w(\text{Cl}^-)$

由图9可知,循环流量对 Cl^- 迁移的影响较小。但在低流量时,气泡效应对电解有明显的影响,电解槽内产生的气体不能及时带出,导致溶液中的气泡含量较高,吸附在电极或者离子膜表面形成气层,阻碍了电化学反应的进行,降低了溶液的电导率;当流量达到一定值后,气

体生成速率和带出速率一致,流量的变化对溶液电导率的影响变得不明显。但在相对高的流量下,对反应是比较有利的,通过溶液的循环,可以及时将阳极室和阴极室反应产生的气体带离电解槽,防止气泡附着在膜表面造成膜电阻的增大;高流量也可以减小膜表面溶液的边界层厚度,降低浓差极化,促进传质效果。

3 结 论

1) 电流密度及反应温度对氯离子的迁移速率有较大影响。电流密度越大,氯离子的迁移速率越小;温度越高,氯离子的迁移速率越大。

2) 提高阳极液初始浓度可降低氯气在盐水中的溶解度,增加溶液的电导率,减小氯离子的迁移。但过高的阳极液初始浓度会增加氯离子透过膜的迁移,影响产品的纯度;过低的阳极液初始浓度也会导致工作电压上升,引起膜起气泡,增加阴极液中的氯离子含量。在较低的阴极液初始浓度下进行电解可降低氯离子的迁

移,减少阴极液中氯离子含量。实际操作中应兼顾电流效率和工作电压两方面的因素,将电解液浓度控制在合理的范围内。

3) 循环流量对氯离子迁移的影响最轻微,但在相对高的流量下,对电解比较有利,可确保电解室内的电解液浓度分布均匀并充分电解。

参考文献:

- [1] 程殿彬,陈伯森,施孝奎.离子膜法制碱生产技术[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [2] 程殿彬.10年来离子膜使用情况[J].氯碱工业,2009,45(12):15-21.
- [3] 王学军,王婧,张恒,等.电解法研究 DF988 膜对钠离子的水传递数[J].膜科学与技术,2012,32(6):59-62.
- [4] 陈延禧.电解工程[M].天津:科学技术出版社,1993.
- [5] Buckley D, Genders J D, Atherton D. Method of making high purity lithium hydroxide and hydrochloric acid [P]: WIPO, 2009131628A1. 2009-10-30.
- [6] 中国科学院青海盐湖研究所.卤水和盐的分析方法[M].第2版.北京:科学出版社,1988:64-66.
- [7] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学[M].北京:高等教育出版社,2005:117-124.

Influence of Lithium Chloride Electrolysis Factors on the Chloride Ion Migration

ZHU Zeng-hu^{1,2}, LI Fa-qiang¹, PENG Zheng-jun¹, ZHU Ge-qin¹,
JIA Guo-feng¹, GONG Yan^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: In the process of lithium chloride electrolysis to lithium hydroxide, along with the hydrated lithium passing through the ion-exchange membrane, the chloride ion in the anolyte was migrated to the cathode, increasing the Cl^- content of catholyte, thus affecting the purity of lithium hydroxide. The Cl^- migration was investigated systematically using self-made electrolysis equipment and DF988 ion-exchange membrane. The chloride ion content in catholyte were determined under different conditions, including anolyte initial concentration, catholyte initial concentration, current density, circulation flow and temperature. The results show that Cl^- migration was remarkably affected by the reaction temperature and current density. The speed of Cl^- migration in electrolysis increased with the increasing of reaction temperature and decreased with the increasing of current density. The decreasing of anolyte concentration can increase the Cl^- migration. The initial concentration of the electrolytes has an obvious influence on Cl^- migration while the speed of Cl^- migration being slightly affected by the increase of circular flow.

Key words: Electrolysis; Lithium chloride solution; Chloride ion; Migration; Ion-exchange membrane