

УДК: 546.05

DOI: 10.52531/1682-1696-2022-22-1-40-45

Научная статья

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИГОТОВЛЕНИЮ И ОПТИМИЗАЦИИ РАБОТЫ КОРРОЗИОННОЙ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Н. Ван¹, В.Ф. Кузин²¹ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ВЕДУЩАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОРСКИХ РЕСУРСОВ ЮЖНО-КИТАЙСКОГО МОРЯ ХАЙНАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА,² РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Используя в качестве анода коррозионно-стойкий металлический цинк в морской воде, был сконструирован новый тип электролитической ячейки для извлечения лития из морской воды. Минимальное рабочее напряжение было снижено с 4,2 В до 2,7 В; при входном напряжении 4,05 В фактическая скорость извлечения лития достигла 2,7 г/м²/ч, что в 10 раз выше, чем у электролитической ячейки с инертным анодом, что указывает на то, что электролитическая ячейка на основе цинка чрезвычайно перспективна в области извлечения лития из морской воды.

Ключевые слова: извлечение лития из морской воды, электролитическая ячейка, коррозионный анод, пороговое напряжение, эффективность извлечения лития.

ВВЕДЕНИЕ

В качестве важного стратегического ресурса различных стран литий широко используется в производстве керамики, стекла, литий-ионных батарей и ядерного топлива. В 2019 г. общее мировое потребление ресурсов лития составило 315000 тонн и быстро развивалось со средним годовым темпом роста в 15% [2, 4]. Однако общий объем разведанных наземных ресурсов лития в мире составляет всего около 14 млн т и трудно удовлетворить рыночный спрос на ресурсы лития. Запасы лития в морской воде достигают 230 миллиардов тонн, но концентрация ионов лития намного ниже концентрации в литиевой руде (0,5–5,0%) и соленых озерах (0,01–0,6%). Традиционные технологии, такие как метод соосаждения, метод ионообменной

Original article

RESEARCHES ON THE PREPARATION AND OPTIMIZATION OF CORROSION OF THE ANODE ELECTROLYTIC CELL FOR EXTRACTING LITHIUM FROM SEA WATER

N. WANG¹, V.F. KUZIN²¹ STATE KEY LABORATORY OF MARINE RESOURCES UTILIZATION IN SOUTH CHINA SEA, HAINAN UNIVERSITY² RUSSIAN ACADEMY OF NATURAL SCIENCES

Using corrosion-resistant metallic zinc in seawater as the anode, a new type of electrolytic cell was designed to extract lithium from seawater. The minimum operating voltage was downgraded from 4.2 V to 2.7 V; at an input voltage of 4.05 V, the actual lithium recovery rate reached 2.7 g / m² / h, which is 10 times that of an inert anode electrolytic cell, indicating that a zinc-based electrolytic cell is extremely promising in the field of lithium recovery from seawater.

KEY WORDS: extraction of lithium in sea water, electrolytic cell, anode corrosion, the threshold voltage, the efficiency of extraction of lithium.

адсорбции, метод экстракции растворителем [3, 7, 8], трудно применить в области экстракции лития из морской воды.

Технология экстракции лития на основе электролита [5, 6, 9] имеет преимущества высокой скорости экстракции, высокой непрерывности и высокой чистоты экстрагируемого продукта и является одной из самых многообещающих новых технологий. Стандартная разность электродных потенциалов традиционной электролитической ячейки с инертным анодом составляет 4,23 В, в то время как напряжение разложения коммерческого карбонатного электролита составляет 4,5–5,0 В, что означает, что трудно избежать побочных реакций в традиционном электролитическом элементе во время процесса экстракции лития, что снижает эффективность и безопасность самого процесса.

Чтобы уменьшить разность электродных потенциалов электролитической ячейки, в исследовании использовался высокоактивный металлический цинк в качестве анода для создания новой электрохимической системы с целью извлечения лития из морской воды, а также анализировался принцип работы коррозионно-активной электролитической ячейки на основе анода из металлического цинка, при этом тестировался его электрохимические характеристики, с целью разработки технологии извлечения лития из морской воды на основе электролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД

Приготовление твердого электролита. Метод высокотемпературного твердофазного спекания был использован для получения керамических листов твердого электролита $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Al}_{0.25}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLAZO), легированного алюминием. Сначала взвешивается LiOH , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, Al_2O_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ в соответствии с коэффициентом дозирования и используется планетарная шаровая мельница для диспергирования смеси. Затем смесь предварительно обжигали при 900°C в течении 12 часов, чтобы получить белый порошок-предшественник, и под давлением 30 МПа готовили круглый лист (диаметром 30 мм и толщиной 1–2 мм). Затем помещали круглый лист в тигель, применялась обработка заливкой порошка-прекурсора и выдерживали его при температуре 1150–1250 $^\circ\text{C}$ 12 часов, чтобы приготовить керамические листы с твердым электролитом LLAZO высокой плотности.

Подготовка электролитической ячейки для извлечения лития из морской воды: чистая медная фольга (площадью 1cm^2) в качестве инертного катода, 1 mol/ на литр раствора $\text{LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DMC}$ в качестве электролита и полированный керамический лист LLAZO (толщиной 1 mm) для твердого электролита собирается электролитическая ячейка в перчаточном ящике в соответствии с рис. 2, затем форма закрывается парафином и помещается в катодную область электролитической ячейки в прямой контакт с воздухом.

Тест производительности: используется сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией (FE-SEM, Hitachi S-4800) для проверки микроморфологии образца, порошковый дифрактометр XRD (D8 ADVANCE) для проверки кристаллической структуры образца, также используется масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP) -MS), определяется концентрация экстрагированного продукта. Для проверки электрохимических характеристик твердого электролита и электролитической ячейки используется электрохимическая рабочая станция (Shanghai Chenhua, Co., Ltd., CHI660e).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Al}_{0.25}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ типа граната обладает такими преимуществами, как высокая ионная проводимость, широкое окно напряжения, хорошая химическая стабильность и легкий синтез, поэтому он выбран в качестве твердого электролита литиевой ячейки с морской водой. На рис. 1 показаны физические свойства самодельного электролита LLAZO. На фотографиях, сделанных с помощью SEM, видно, что электролит имеет плотную микроскопическую морфологию, а размер его первичных частиц составляет 1–10 nm. Его удельная поверхность по BET составляет всего $0,13\text{ m}^2 / \text{g}$. Плотность электролита LLAZO по методу Архимеда плавучести достигает $90 \pm 2\%$. Когда толщина превышает 1 mm, керамический лист электролита может полностью изолировать морскую воду. Самодельный керамический лист идеально соответствует характерным дифракционным пикам кубической фазы $\text{Li}_5\text{LaNb}_2\text{O}_{12}$ (JCPDS №80-0457). Ионная проводимость электролита LLAZO была проверена с помощью спектроскопии импеданса переменного тока, и соответствующие результаты испытаний показаны на рисунках 1c и 1d. Ионная проводимость электролита LLAZO при комнатной температуре составляет $1,4 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$, а энергия активации составляет 0,44eV, что согласуется с размерами, приведенными в литературе [1, 10].

ПРИНЦИП РАБОТЫ КОРРОЗИОННОГО АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

На рис. 2 показана основная конструкция и принцип работы электролитической ячейки для извлечения лития из морской воды. Ионы лития в морской воде ($0,17\text{ mg/l}$) селективно адсорбируются, диффундируют и переносятся в катодную область электролитической ячейки плотным электролитом LLAZO, приводимым в действие электрическим полем, а электроны появляются на поверхности инертного катода, затем осаждаются в виде металлического лития. В то же время молекулы воды и ионы хлора в морской воде переносят электроны на инертный анод и выделяют кислород и хлор соответственно. Соответствующая стандартная разность потенциалов электродов ($\Delta E = \phi^+ - \phi^-$) составляет 4,27 В и 4,40 В. Чтобы гарантировать постоянную концентрацию ионов лития в морской воде во время испытания использовалась циркулирующая морская вода (> 10 тонн). Вовлеченные электрохимические реакции следующие {уравнение (1–3)}:



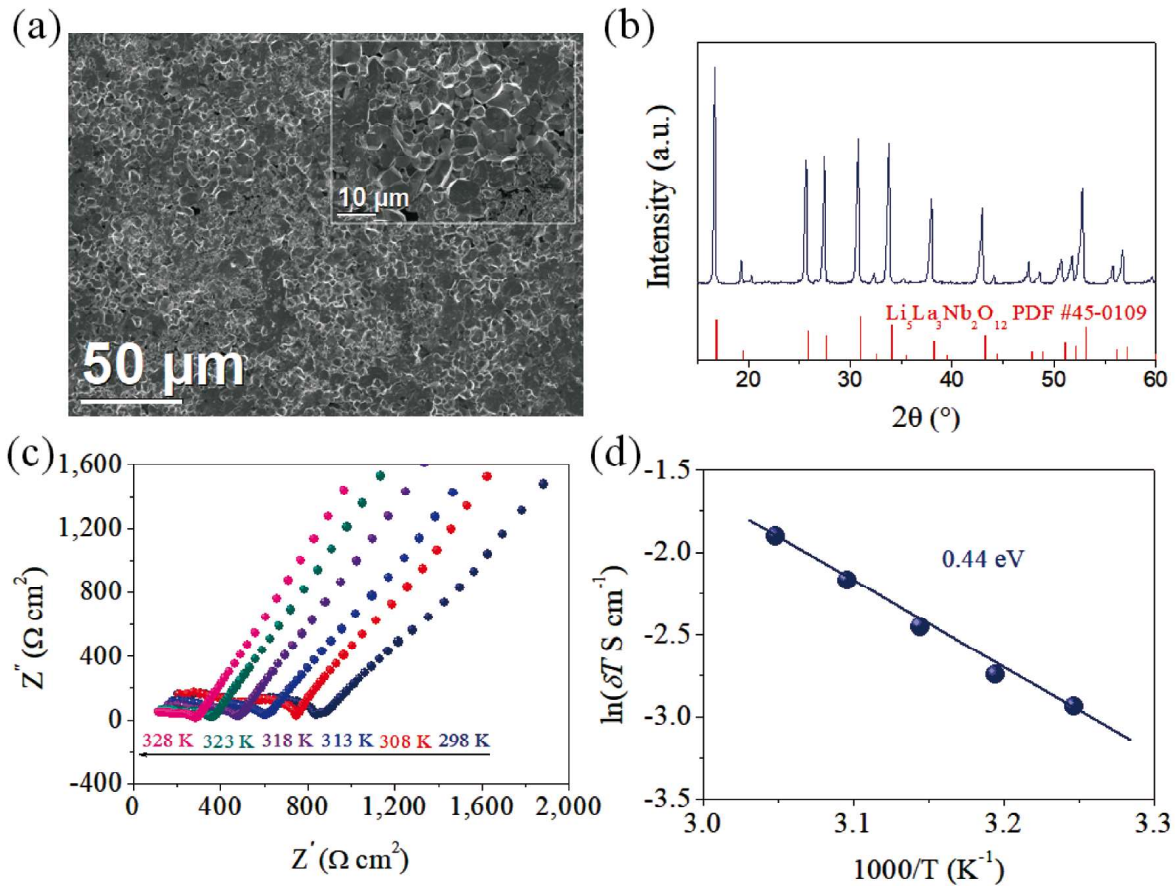


Рис. 1. Физические свойства твердого электролита LLAZO типа граната

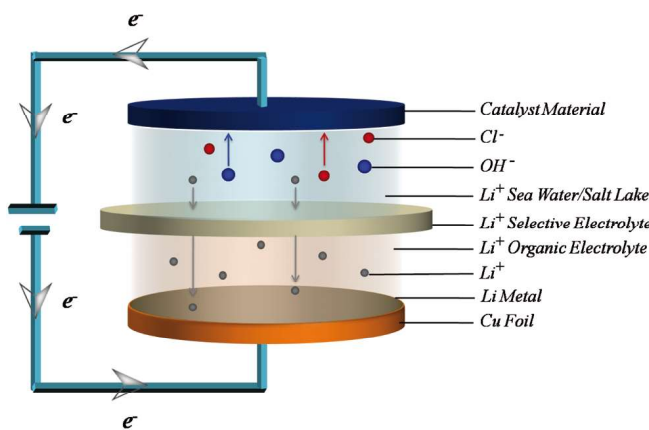


Рис. 2. Базовая конструкция электролитической ячейки для извлечения лития из морской воды

Стандартный электродный потенциал активного металла ниже, и, когда он используется в качестве анода электролитической ячейки, стандартная разность электродных потенциалов может быть значительно уменьшена $\{\Delta E = \phi^+ - \phi^-, \text{ Eq. (4)}\}$. В таблице 1 показана стандартная разность потенциалов электродов для различных металлических материалов. Стандартная разность потенциалов электролитических ячеек

на основе калия, кальция и натрия составляет всего 0,12–0,33 V, но, поскольку они склонны к быстрым окислительно-восстановительным реакциям с водой, они не отвечают основным требованиям для практического применения. Простое вещество из магния, алюминия, железа, олова, меди, серебра и платины используется в качестве анода, а металлический литий – в качестве катода. Такая электролитическая ячейка для извлечения лития из морской воды сконструирована для оценки электрохимических характеристик различных металлов. Элементарный магний может разъедать воду, и образующиеся продукты (гидроксид магния, пузырьки газообразного водорода) наматываются на поверхность электрода, вызывая резкое повышение электрохимической поляризации. Фактическое испытанное рабочее напряжение превышает 2V, что значительно выше стандартной разности потенциалов (0,67V). Алюминиевый элемент покрыт плотной изолирующей пленкой оксида алюминия, что обеспечивает низкое напряжение и плотность тока для извлечения лития. Элементарное железо легко корродируется водными растворами, особенно растворами, содержащими ионы хлора. Обратимая разность потенциалов электролитических ячеек на основе меди, серебра и

ТАБЛИЦА 1.

Стандартные электродные потенциалы из различных анодных материалов

Разн. пот.	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Sn	H ₂	Cu	Ag	Pt
ϕ^+ (V)	-2.92	-2.89	-2.71	-2.37	-1.66	-0.76	-0.45	-0.14	0	0.34	0.22	1.23
$\phi^+ - \phi^-$	0.12	0.15	0.33	0.67	1.38	2.28	2.59	2.90	3.04	3.38	3.26	4.27

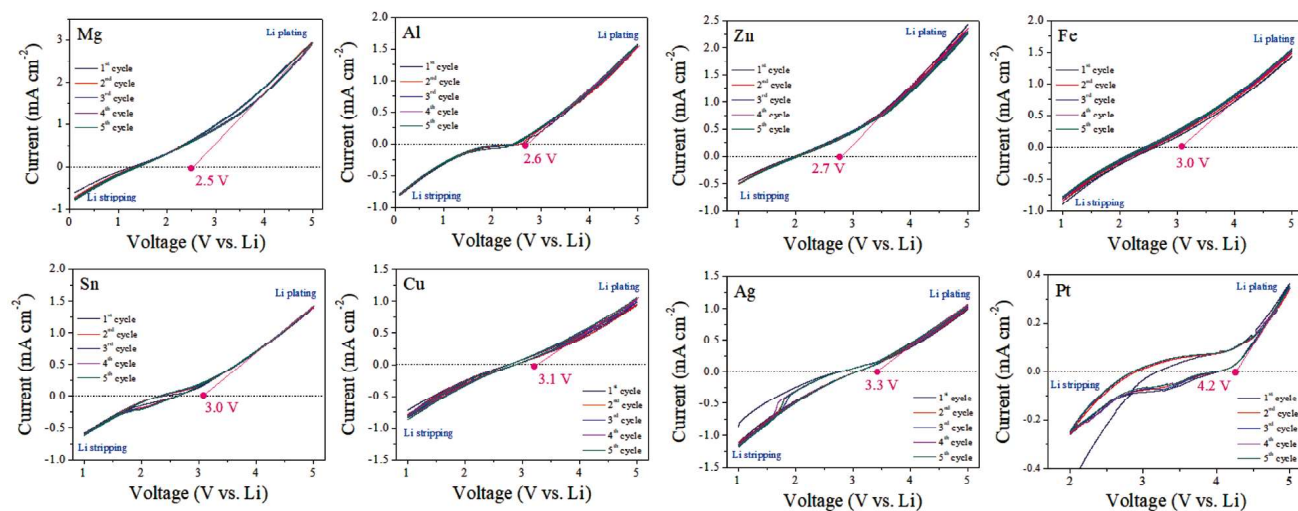


РИС. 3.

CV-кривая металлического электролизера в естественной морской воде

железа превышает 3V, что приводит к низкой плотности тока (<1.5mA/cm²). Как показано на рис. 3, рабочее напряжение электролитической ячейки на основе цинка составляет 2,7 V, что всего на 0,4 V больше, чем стандартная разность потенциалов электродов. Когда входное напряжение электролитической ячейки составляет 4,5 V и 5,0 V, плотность сигнала тока может достигать 1,7 и 2,2mA/cm², а соответствующие теоретические скорости извлечения лития составляют 4,44 и 5,75g/m²/h, соответственно, которые представляют собой инертные электролитические ячейки на основе платины 17 раз и 6,5 раз. На рис. 4 показана морфология химической коррозии различных металлических элементов в естественной морской воде. Через 72 часа каждый элемент показал корродированное состояние. Хотя восстанавливаемость металлического цинка выше, чем у железа, его коррозионная стойкость к морской воде значительно лучше, чем у железа. Причина в том, что корродированный образец металлического цинка образует на поверхности плотный защитный слой из оксида цинка и гидроксида цинка, который находится в стабильном состоянии, когда он не подвергается электрохимической коррозии. Когда металлический цинк находится в сбалансированном состоянии, его суточная скорость изменения массы составляет менее 0,05%. Напротив, продуктами коррозии металлического железа являются рыхлый оксид железа и оксид железа, которые легко отваливаются и

едва ли помогают противостоять постоянной коррозии морской воды.

ИСПЫТАНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

На рис. 5а представлена кривая зарядки постоянным током, полученная электролитической ячейкой на основе цинка в реальной морской воде. Когда плотность тока установлена на 1,0, 1,2 и 1,6mA/cm², плато зарядного напряжения можно наблюдать при 3,86 V, 4,05 V и 4,47 V. Согласно закону электролиза Фарадея теоретические эффективности извлечения лития равны соответственно 2,61, 3,13 и 4,18g/m²/h. Чтобы определить фактическое извлечение электролитическую ячейку заряжали в течение 24 часов при плотности тока 1,2mA/cm². В процессе зарядки в инертном катоде (медная фольга) и гранатовом электролите пузырьков не наблюдалось, а цвет медной фольги менялся с первоначального желтого на серебристо-белый. Как показано на рис. 5b, электроосажденные образцы демонстрируют очевидные характерные дифракционные пики при 36,2, 52,0 и 65,0°, соответствующие кристаллическим плоскостям (110), (200) и (211) вертикального гранцентрированного металлического лития (JCPDS №15-0401). Как показано на рис. 5с, наблюдается большое количество равномерно диспергированных сферических частиц с размером частиц порядка микрон. Эти результаты испытаний

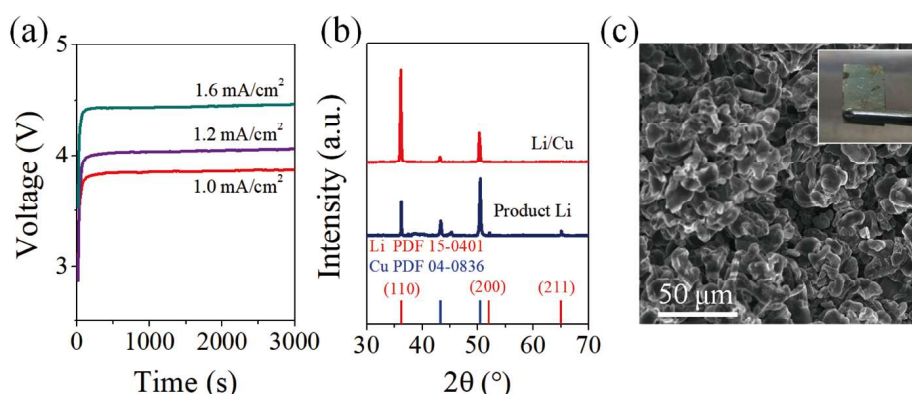


Рис. 5.

Результаты испытаний электрохимических характеристик электролитической ячейки на основе цинка в естественной морской воде, кривая (а) постоянного текущего напряжения; кривая (б) рентгенограмма продукта лития (с) FE-SEM и цифровые фотографии продукта лития

показывают, что электролитическая ячейка на основе цинка действительно может извлекать металлический литий из природной морской воды. Чтобы определить фактическую эффективность экстракции, очищенный литий-продукт погружали в чистую воду и измеряли концентрацию раствора иона лития с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Фактическая экстракция электролитической ячейки при плотности тока 1.2 mA/cm^2 составила $2.7 \pm 0.1 \text{ g/m}^2/\text{h}$, что соответствует 86% от теоретического значения.

ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДОБЫЧИ ЛИТИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Чтобы проанализировать экономику электролитических ячеек на основе цинка, предполагается, что металлический цинк не подвержен коррозии морской водой. Согласно закону сохранения заряда, для извлечения лития из морской воды используется плотность тока 1.2 mA/cm^2 . На каждую тонну металлического лития требуется 4,67 тонны металлического цинка и 18 000 кВт × ч электроэнергии. Цена металлического цинка составляет 17–22 тыс. юаней / тонну, стоимость 70,94–102,7 тыс. юаней; цена промышленной электроэнергии составляет 4,25–10,25 тыс. юаней / 10 000 кВтч, стоимость 7,65–18,45 юаней. Продажная цена за единицу металлического лития составляет 400 000–900 000 за тонну, а соответствующие затраты на металлический цинк и электроэнергию составляют 25,7%–8,8% и 4,6–0,9% от выходного значения соответственно. Таким образом, использование цинка в качестве коррозионного анода электролитической ячейки для извлечения лития из морской воды соответствует основным экономическим требованиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя металлический цинк в качестве антикоррозионного анода, был успешно сконструирован новый тип электролизера для извлечения лития из

морской воды. Результаты электрохимических испытаний показывают, что минимальное рабочее напряжение электролитической ячейки на основе цинка снижено до 2,7 V, что на 1,5 V ниже, чем у традиционного электролитического элемента на основе инертного металла. При постоянном входном напряжении 4,05 V ток сигнала равен $1,2 \text{ mA/cm}^2$, а реальная скорость извлечения лития составляет $2,7 \text{ g/m}^2/\text{h}$, что более чем в 10 раз выше, чем у традиционной электролитической ячейки (4,5V, $0,26 \text{ g/m}^2/\text{h}$). С помощью экономического анализа можно увидеть, что чистая прибыль на каждую тонну извлеченного металлического лития составляет 279 000–813 000 юаней. Электролитическая ячейка на основе цинка обладает характеристиками высокой эффективности, нетоксичности, устойчивости к коррозии в морской воде, экономичности, на основании имеет широкие перспективы применения в области извлечения лития из морской воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лю Х., Ху Ч., Руан Х. Прогресс исследований в области получения и модификации легированием неорганического твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Руководство по материалам, 2016. С. 71–75.
2. Чжан Л., Ян Х., Лю Л., Дин Г. Глобальный прогресс в технологии добычи лития. Защита и использование минеральных ресурсов. 2020. С. 24–31.
3. Чен Ч., Ли И., Сунь Ч., Чжоу Т., Ли Ч. Приготовление магнитного адсорбента соли алюминия и исследование эффективности извлечения лития из рассола соленого озера с высоким соотношением Mg-Li. Цветные металлы (плави́льная часть), 2018. С. 29–33.
4. CHOUVEY P.K., CHUNG K., KIM M., LEE J. SRIVASTAVA R.R. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element Lithium. Part II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs). Minerals Engineering, 2017. P. 104–121.
5. HATANAKA T., MATSUGAMI A., NONAKA T.,

- ТАКАГИ Н., ХАЯШИ Ф., ТАНИ Т., ИШИДА Н. Rationally designed mineralization for selective recovery of the rare earth elements. *Nature Communications*, 2017. P. 15670–15680.
6. PARK J., PARK J.-S., SENTHILKUMAR S.T., KIM Y. Hybridization of cathode electrochemistry in a rechargeable seawater battery: Toward performance enhancement. *Journal of Power Sources*, 2020. 227600–227606.
 7. WANG S.L., ZHENG S.L., WANG Z.M., CUI W.W., ZHANG H.L., YANG L.R., ZHANG Y., LI P. Superior lithium adsorption and required magnetic separation behavior of iron-doped lithium ion-sieves. *Chemical Engineering Journal*, 2018. P. 160–168.
 8. XIANG W., LIANG S. K., ZHOU Z. Y., QIN W., FEI W.Y. Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/ FeCl_3 in methyl isobutyl ketone. *Hydrometallurgy*, 2017. P. 27–32.
 9. YANG S.X., ZHANG F., DING H.P., HE P., ZHOU H.S. Lithium metal extraction from seawater. *Joule*, 2018. P. 1648–1651.
 10. YIHUI Y., XIN G., LIJUAN F., QIUHAN YU, KE LIN, TIAN TIAN F., BINGJIE Y., KUZIN V., WANG N. Charge balanced anti-adhesive polyacrylamidoxime hydrogel membrane for enhancing uranium extraction from seawater. *Chemical Engineering Journal*, 2020. P. 1577–1586.
- WANG S.L., ZHENG S.L., WANG Z.M., CUI W.W., ZHANG H.L., YANG L.R., ZHANG Y., LI P. Superior lithium adsorption and required magnetic separation behavior of iron-doped lithium ion-sieves. *Chemical Engineering Journal*, 2018:160–168.
- XIANG W., LIANG S. K., ZHOU Z. Y., QIN W., FEI W.Y. Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/ FeCl_3 in methyl isobutyl ketone. *Hydrometallurgy*, 2017:27–32.
- YANG S.X., ZHANG F., DING H.P., HE P., ZHOU H.S. Lithium metal extraction from seawater. *Joule*, 2018:1648–1651.
- YIHUI Y., XIN G., LIJUAN F., QIUHAN YU, KE LIN, TIAN TIAN F., BINGJIE Y., KUZIN V., WANG N. Charge balanced anti-adhesive polyacrylamidoxime hydrogel membrane for enhancing uranium extraction from seawater. *Chemical Engineering Journal*, 2020:1577–1586.

REFERENCES

LYU H., HU C., RUAN H. Progress issledovaniy v oblasti polucheniya i modifikacii legirovaniem neorganicheskogo tverdogo elekt.

CHJAN L., YAN H., LYU L., DIN G. Global progress in lithium mining technology. *Protection and use of mineral resources*. 2020:24–31.

CHEN C., LI I., SUN C., CHJOU T., LI C. Preparation of Magnetic Adsorbent of Aluminum Salt and Research on the Efficiency of Extraction of Lithium from High Ratio Salt Lake Brine Mg.Li. *Cvetnie metalli plavilnaya chast*, 2018:29–33.

CHOUBEY P.K., CHUNG K., KIM M., LEE J. SRIVASTAVA R.R. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element Lithium. *Part II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs)*. *Minerals Engineering*, 2017:104–121.

HATANAKA T., MATSUGAMI A., NONAKA T., TAKAGI H., HAYASHI F., TANI T., ISHIDA N. Rationally designed mineralization for selective recovery of the rare earth elements. *Nature Communications*, 2017:15670–15680.

PARK J., PARK J.-S., SENTHILKUMAR S.T., KIM Y. Hybridization of cathode electrochemistry in a rechargeable seawater battery: Toward performance enhancement. *Journal of Power Sources*, 2020. 227600–227606.

Нин Ван,
доктор наук, заслуженный профессор, зам. директора Государственной ведущей лаборатории использования морских ресурсов Южно-Китайского моря Хайнаньского университета,

☎ № 58, Renmin Road, Meilan District, Haikou 570228, China
тел.: +86-898-66192572 (O), e-mail: wangn02@foxmail.com

Кузин Виктор Федорович,
д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, лауреат Премии Правительства РФ в области науки и техники,

☎ г. Москва, тел.: +7 (925) 156-13-00, e-mail: vfkuzin@mail.ru