

复分解电渗析绿色高效制备醋酸锂

卫新来^{1,2}, 李旭¹, 吴克^{1,2*}, 王研¹

(1. 合肥大学 生物食品与环境学院, 合肥 230601;
2. 污水净化与生态修复材料安徽省重点实验室, 合肥 230088)

摘要: 醋酸锂在锂离子电池、生物制药和陶瓷玻璃等生产制备中有广泛应用, 但传统醋酸锂制备方法会带来严重的环境污染问题。因此, 开发一种环保、高效的醋酸锂绿色生产工艺显得尤为重要。本研究以初级锂盐——硫酸锂为原料, 采用复分解电渗析法一步制备醋酸锂。研究了初始醋酸钠浓度、操作电压、初始硫酸锂浓度对复分解电渗析性能的影响, 并对醋酸锂产品进行评价与经济性分析。实验结果表明, 增加初始醋酸钠浓度可以提高醋酸锂产品浓度; 提高操作电压可以缩短反应时间, 但醋酸锂产品浓度没有明显变化; 同比例提高初始的硫酸锂与醋酸钠浓度, 可以显著提升醋酸锂产品的最终浓度, 提升系统的产能。在操作电压为 20 V, 初始醋酸钠浓度为 0.6 mol/L, 初始硫酸锂浓度为 0.3 mol/L 的条件下, 制备的醋酸锂的工艺过程成本约为 5 590 元/t CH_3COOLi 。复分解电渗析工艺具有工艺流程简单、能耗低、环境友好等明显优势, 对电驱动膜分离在锂盐的生产制备中具有重要参考意义。

关键词: 醋酸锂; 复分解电渗析; 绿色生产

中图分类号: TQ028; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0115-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.014

锂作为一种重要的战略性金属和能源金属, 在电池、储能系统、航空航天和医疗设备等行业得到广泛应用^[1-3]。其中, 醋酸锂(LiAc)作为锂盐的一种, 是一种白色结晶固体, 极易溶于水和有机溶剂, 在锂离子电池、生物制药和陶瓷玻璃等生产制备中具有重要地位^[4-5]。相比其他锂化合物, 醋酸锂具有低毒性、高热稳定性和良好的电化学性能等优点^[6], 因此被视为碳酸锂的一种有吸引力的替代品^[7]。

目前, 制备醋酸锂常用的方法是以氢氧化锂或碳酸锂为锂源, 与醋酸进行中和反应得到醋酸锂溶液。该方法操作简单, 在碳酸锂溶液中, 控制流速加入高浓度醋酸, 加热并不断搅拌, 但在制备过程中醋酸易挥发, 会带来严重的环境污染问题, 并且产品存

在流动性差、易结块等缺点^[8-9]。因此, 开发一种环保、高效的醋酸锂绿色生产工艺显得尤为重要。复分解电渗析(EDM)是一种新型的电驱动膜分离技术, 将电渗析技术与复分解原理巧妙结合^[10-11]。由于复分解电渗析具有重组和浓缩离子的独特性能, 逐渐成为当下研究的新热点^[12]。与传统的电渗析技术不同, 复分解电渗析采用交替排列阴离子交换膜和阳离子交换膜的方式, 形成四个隔室, 其中包含两个原料室和两个产品室^[13]。在电场力和离子交换膜的选择透过性作用下, 溶液中离子在相邻隔室间迁移, 并在产品室中发生类似复分解的反应生成新的盐。复分解电渗析可以降低能源消耗, 提高产品纯度, 减少净化工序, 提高生产效率, 降低生产成本, 并在一定

收稿日期: 2023-10-13; 修改稿收到日期: 2023-12-06

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1908601); 合肥学院人才科研基金项目(21-22RC31)

第一作者简介: 卫新来(1983-), 男, 安徽六安人, 博士, 高级实验师, 研究方向为膜分离和水处理技术。* 通讯作者, E-mail: wuke@hfuu.edu.cn

引用本文: 卫新来, 李旭, 吴克, 等. 复分解电渗析绿色高效制备醋酸锂[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 115-123.

Citation: Wei X L, Li X, Wu K, et al. Green and efficient synthesis of lithium acetate by electrodialysis metathesis[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 115-123.

程度上避免膜污染. 近年来,许多研究人员已将复分解电渗析技术应用于资源回收^[14]、浓盐水处理^[15]、污染零排放^[16]等过程,并取得一定的进展. 复分解电渗析最先应用在无氯钾肥的生产制备中,Zhang 等^[17]研制出一种连续合成高纯 KNO_3 的工艺,其生产能耗为 $0.165 \text{ kW} \cdot \text{h/kg KNO}_3$,电流效率可达 94.10% ,且产品符合国家规定. Han 等^[18]报道了复分解电渗析技术在无氯钾肥制备中的应用研究,通过 KCl 和酸根盐(或硝酸盐、碳酸盐和硫酸盐)之间的复分解制备无氯钾肥,并对 MgSO_4 、 Na_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3 种不同的硫酸型盐源进行了比较研究. 此外,Gao 等^[19]开发了一种节能且经济的复分解电渗析工艺,可以从低价值的谷氨酸钠中合成高价值的谷氨酸钾,研究了复分解电渗析在有机盐制

备中的应用. 复分解电渗析技术优异的合成性能引起了广泛关注. 因此,如果将复分解电渗析技术用于醋酸锂的生产,将有助于提高生产效率,降低生产成本,并缓解锂资源紧缺的问题,使其成为传统生产方法的有前途的替代方案.

为此,我们设计并组建了一种复分解电渗析膜堆系统,如图 1 所示,该系统采用四隔室膜堆结构,并使用醋酸钠和硫酸锂为原料,通过复分解反应 $2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{Li}_2\text{SO}_4 = 2\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 实现醋酸锂的生产. 研究了初始醋酸钠浓度、操作电压和初始硫酸锂浓度对复分解电渗析性能的影响,同时对醋酸锂产品进行了评价与经济性分析. 以期为电驱动膜分离在高价值锂盐生产制备过程中提供参考与借鉴.

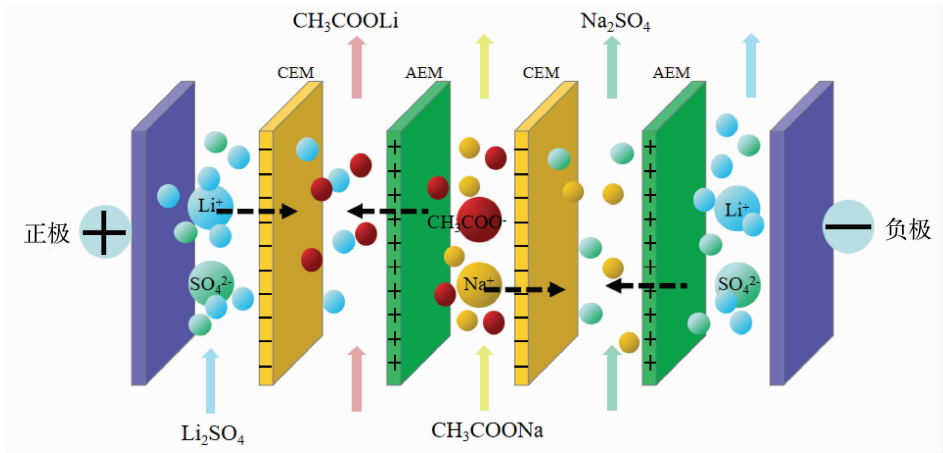


图 1 复分解电渗析原理示意图
Fig. 1 Electrodialysis metathesis principle schematic diagram

1 实验

1.1 实验材料

主要材料:醋酸钠(AR)、硫酸锂(AR),国药控股化学试剂有限责任公司;阴离子交换膜(AEM)、阳离子交换膜(CEM),合肥科佳高分子材料科技有限公司,其主要性能详见表 1.

表 1 离子交换膜主要性能

Table 1 Ion exchange membrane main properties		
膜特性	阳离子交换膜	阴离子交换膜
离子交换容量/(mmol · g ⁻¹)	0.8~1.0	0.9~1.0
厚度/mm	0.19±0.2	0.15±0.1
膜电阻/(Ω · cm ⁻²)	3.0±0.5	1.5~1.8
迁移数/%	>93	95~98

注:数据由生产供应商提供.

1.2 实验装置与过程

研究采用了自组装膜堆进行实验,如图 2 所示. 原料室 1 通过硅胶管连接作为电极室,确保反应顺利进行. 每个膜的有效面积为 18 cm^2 ,相邻两膜之间采用 10 mm 厚的垫圈隔开. 阴极板和阳极板均采用表面积为 18 cm^2 的钉钛板. 同时,原料室 1 被设为电极室,保证反应的顺利进行.

采用四台蠕动泵(BT100S,中国保定铅液科技有限公司),将溶液分别泵入相应的隔室,形成四个闭环回路. 直流电源(WYL1703,杭州思菱电器仪表有限公司)与电极板连接提供电流,电压和电流可直接从电源记录. 便携式电导率仪(DDBJ-350,INESA 科学仪器有限公司)记录原料室 2 和产品室 1 的电导率. 将溶液放置于冷水中,保持整体实验温度在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下. 所有溶液初始体积为

200 mL,在实验开始前,将硫酸锂溶液泵入原料室 1,醋酸钠溶液泵入原料室 2,而产品室 1 和产品室 2 均泵入去离子水.在对膜堆施加电流之前,将溶

液泵入膜堆实现循环流通,并在一定时间内消除所有可见气泡.当原料室 2 的电导率降至 0.5 mS/cm 时,停止实验.

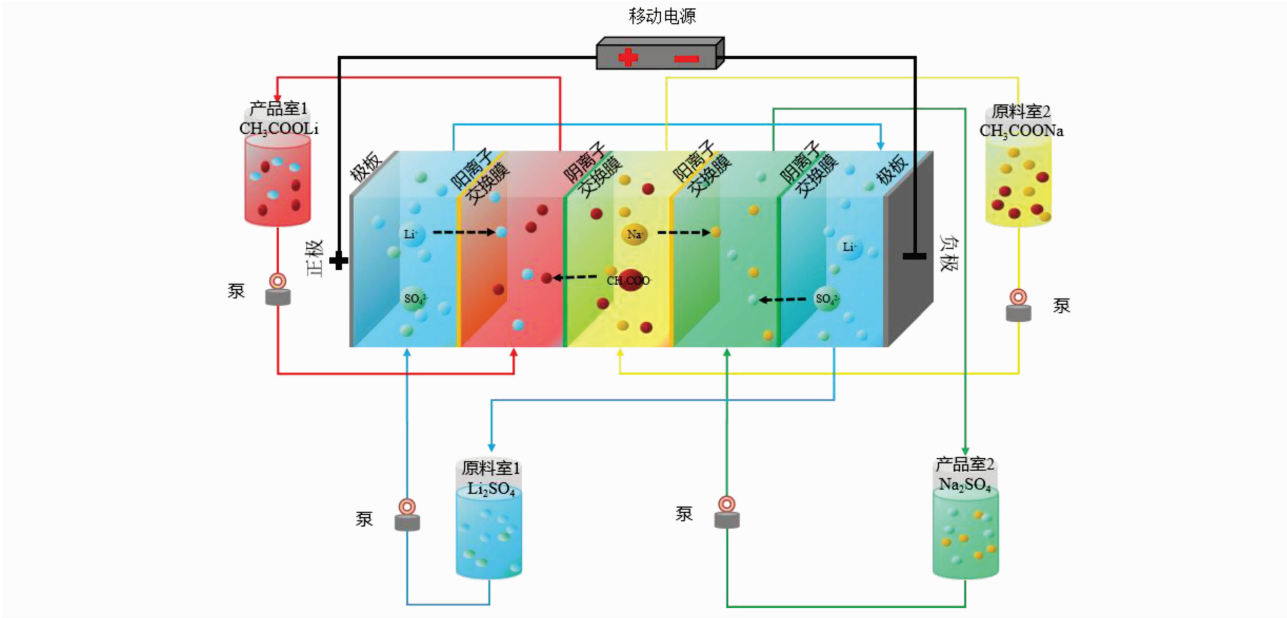


图 2 复分解电渗析制备醋酸锂实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup for the preparation of lithium acetate by Electrodialysis metathesis

1.3 分析与计算

在电驱动膜分离中,转化率(R_t)、能耗(E)、电流效率(η)等参数是重要的评价指标,其计算方法如下.

转化率根据公式(1)计算^[19]:

$$R_t = \frac{C_t V_t}{C_0 V_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: C_t 、 C_0 为 t 时刻和初始产品室 1 中醋酸锂的摩尔浓度, mol/L; V_t 、 V_0 为 t 时刻和初始产品室 1 的体积, L.

能耗(kWh/kg · CH₃COOLi)根据公式(2)计算^[18]:

$$E = \int_0^t \frac{UI dt}{C_t V_t M} \tag{2}$$

式中: C_t 为 t 时刻产品室 1 中醋酸锂的摩尔浓度, mol/L; V_t 为 t 时刻产品室 1 的体积, L; M 为醋酸锂的摩尔质量, g/mol; U 、 I 分别为膜堆电压、电流, V、A.

电流效率根据公式(3)计算^[18]:

$$\eta = \frac{zF(C_t V_t - C_0 V_0)}{N \int_0^t I dt} \tag{3}$$

式中: z 为离子价态, $z=1$; F 为法拉第常数, $F=$

96 500 C/mol; C_t 、 C_0 为 t 时刻和初始产品室 1 中醋酸锂的摩尔浓度, mol/L; V_t 、 V_0 为 t 时刻和初始产品室 1 的体积, L; N 为重复单元数, $N=1$; I 为电流, A.

2 结果与讨论

2.1 初始醋酸钠浓度的影响

研究不同初始盐浓度对复分解电渗析性能的影响具有重要意义^[18],本研究选取了 0.2~0.6 mol/L 的不同梯度的醋酸钠溶液,以考察初始醋酸钠浓度对实验的影响.在实验中,硫酸锂的浓度为 0.2 mol/L,操作电压为 25 V 的恒压模式下进行.初始醋酸钠浓度对复分解电渗析性能的影响如图 3 所示.

由图 3(a), 3(b)可知,随着反应进行,原料室 2 醋酸钠的电导率逐渐降低,而产品室 1 醋酸锂的电导率逐渐升高.这可能因为原料室 2 中的醋酸钠逐渐被消耗,其中醋酸根离子通过阴离子交换膜迁移到产品室 1 中.当初始醋酸钠浓度为 0.4 mol/L 时,根据化学计量方程,锂离子与醋酸根离子的浓度比恰好为 1 : 1.当初始醋酸钠浓度高于 0.4 mol/L 时,由于原料室与产品室初始体积相同,整个膜堆系

统中醋酸根离子浓度相比于锂离子浓度偏高,处于过量状态. 因此,在该浓度条件下,原料室 2 的电导率无法降低到 0.5 mS/cm 以下. 而当初始醋酸钠浓

度低于 0.4 mol/L 时,电渗析系统中锂离子浓度过量,醋酸根能够被快速消耗,原料室 2 的电导率能够降低到 0.5 mS/cm 以下.

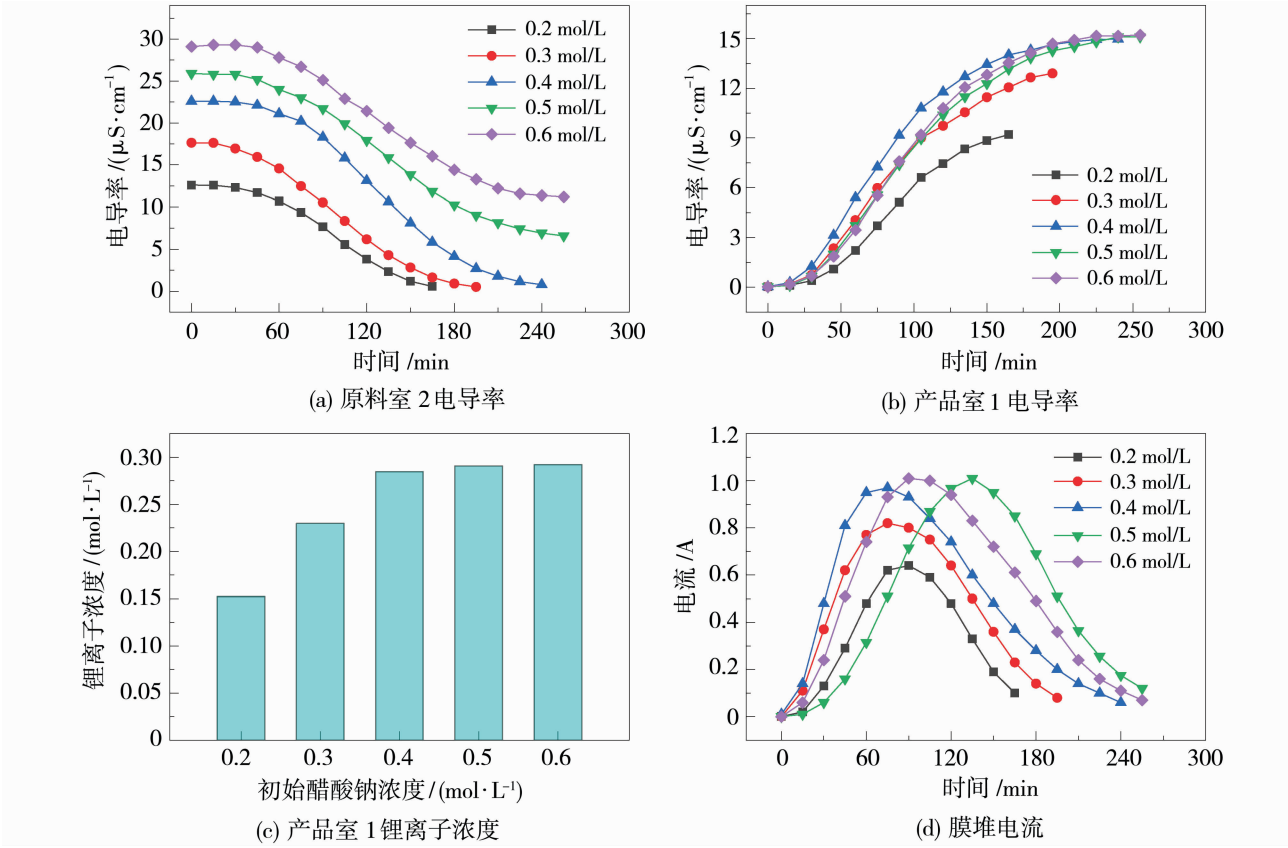


图 3 初始醋酸钠浓度对复分解电渗析性能的影响
Fig. 3 Effect of initial sodium acetate concentration on the performance of Electrodialysis metathesis

通过图 3(b)可以得知,随着反应时间的推移,产品室 1 中离子的浓度逐渐增加. 这说明原料室 1 中的锂离子和原料室 2 中的醋酸离子分别穿过阳离子交换膜和阴离子交换膜,在产品室 1 形成醋酸锂溶液. 由图 3(c)可知,随着初始醋酸钠浓度的升高,实验达到测试终点时,产品室 1 中锂离子的浓度也在增加. 同时,在电渗析后期,由于原料室离子浓度不断降低,由于渗透压的作用,原料室的水分子会向产品室渗透,故而随着反应的进行,产品室的体积也不断增加. 当醋酸钠初始浓度高于 0.4 mol/L 时,反应结束时产品室 1 中锂离子浓度基本不再增加,这可能因为初始硫酸锂浓度是恒定的,当醋酸钠过量时,根据化学计量方程,所有的锂离子已经完成了反应. 综合图 3(a)~3(c)的结果表明,复分解电渗析生产醋酸锂是可行的.

根据图 3(d)显示,不同初始醋酸钠浓度下膜堆

电流呈现先上升后下降的趋势. 这可能因为在实验开始时,产品室的电导率非常低,导致膜堆系统的电阻较高,因此膜堆电流较小. 随着实验的进行,离子从原料室迁移到产品室,产品室中的离子浓度、电导率逐渐增加,膜堆的电阻逐渐减小,因此膜堆电流逐渐增大. 当复分解电渗析工作即将结束时,原料室中溶液的离子浓度较小、电导率较低,导致整个膜堆系统电阻迅速增加,从而导致电流的下降. 因此,电渗析过程中,整个膜堆电阻先减小后增大,电流先增大后减小.

能耗和转化率是评价复分解电渗析性能的重要指标,图 4 是初始醋酸钠浓度对膜堆能耗和硫酸锂转化率的影响. 由图 4 可知,随着初始醋酸钠浓度的增加,能耗呈增加趋势但变化较小,这可能是由于醋酸钠浓度增加,所设置的反应时间变长,电极溶液的持续消耗会增加能量消耗. 另外,硫酸锂转化率呈现

出先增加后趋于稳定的趋势,可能由于醋酸钠浓度越高,转化的锂离子量越多.当醋酸钠浓度高于 0.4 mol/L 时,由于原料室中锂离子几乎被完全转化,其增幅减小.在生产过程中,需要在保证高产量的同时平衡能源消耗和转化率.综合考虑,初始醋酸钠浓度在 0.4~0.5 mol/L 范围内较为适宜.

2.2 操作电压的影响

操作电压是复分解电渗析工艺的一个关键参数,直接影响膜堆的能耗、转化率等^[19].因此,选择合适的操作电压对最大限度地提高复分解电渗析性能至关重要.实验中,初始醋酸钠摩尔浓度为 0.4 mol/L,初始硫酸锂摩尔浓度为 0.2 mol/L,探究操作电压对复分解电渗析性能的影响.

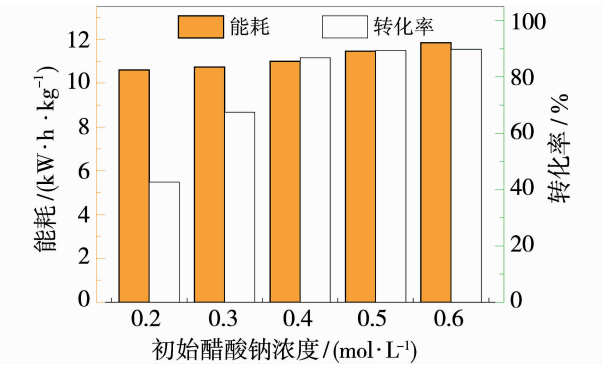


图 4 初始醋酸钠浓度对膜堆能耗和硫酸锂转化率的影响
Fig. 4 Effect of initial sodium acetate concentration on energy consumption and lithium sulfate conversion of membrane stacks

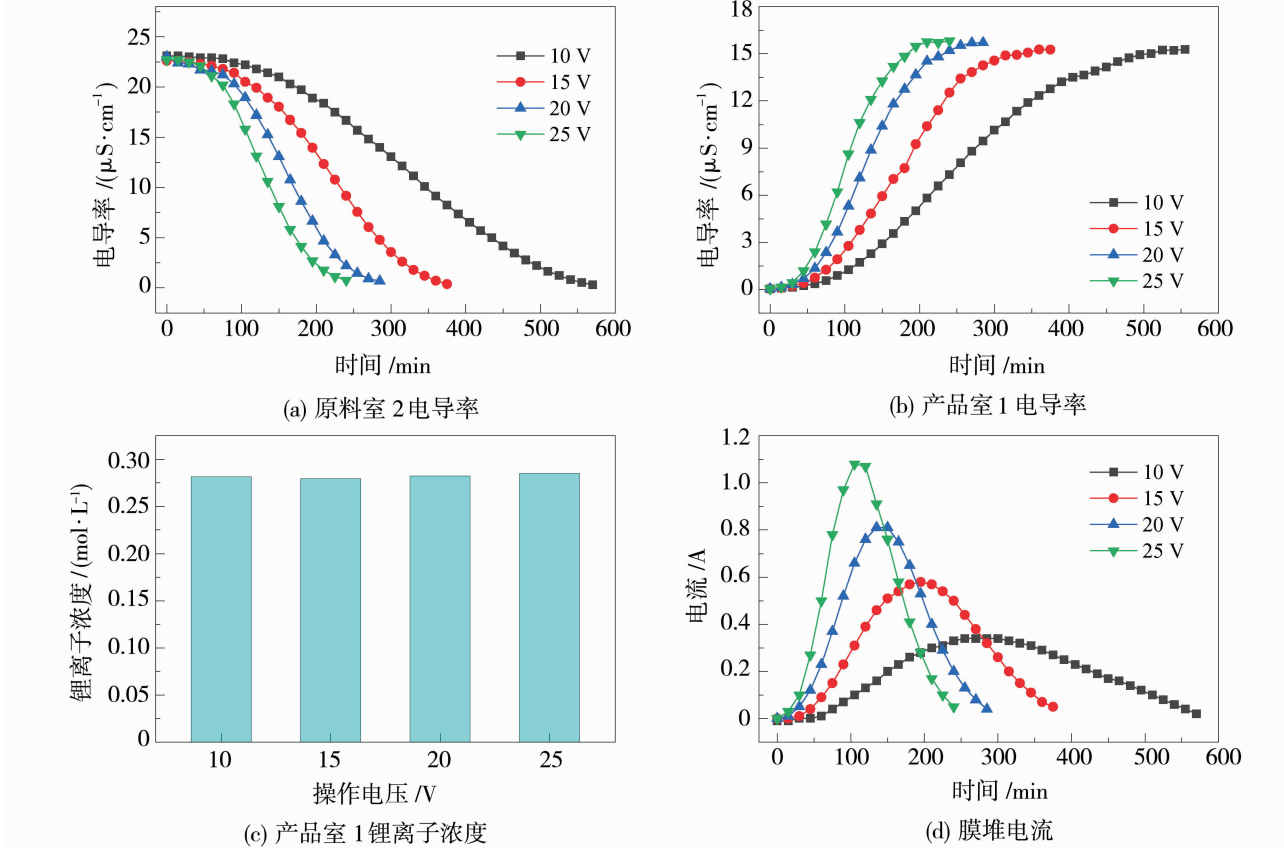


图 5 操作电压对复分解电渗析性能影响

Fig. 5 Effect of operating voltage on the performance of electrodialysis metathesis

图 5(a)、5(b)显示了在不同操作电压下原料室 2 与产品室 1 电导率变化情况.实验结果表明,随着实验进行,原料室 2 中醋酸钠电导率逐渐降低,同时产品室 1 的电导率逐渐增加.这一实验结果与“初始醋酸钠浓度的影响”的结果相一致,表明离子从原料室成功迁移至产品室.同时,随着操作电压的增加,驱动力增强,单位时间内通过离子交换膜的离子数

量也增多,复分解电渗析的运行时间缩短.因为较高的操作电压导致较高的电流,从而加快了实验进程.在实验开始时,电流较小,导致电导率下降速度较慢.随着电流的逐渐增大,复分解电渗析的驱动力增大,导致电导率下降速率加快.在实验结束时,由于原料室中离子耗尽,电导率再次下降.这一趋势在图 5(d)中膜堆电流的变化趋势也得到了印证.

图 5(c)显示了产品室 1 实验结束时锂离子浓度随操作电压的变化. 随着电压的增加,实验结束时产品室 1 中的锂含量没有显著差异,这可能因为原料室中醋酸钠和硫酸锂的初始浓度是恒定的,在 10~25 V 的电压条件下,他们都可以完全转化. 通过电导率、锂离子浓度和膜堆电流的变化趋势,充分证明了复分解电渗析法生产醋酸锂是可行的.

图 6 显示了不同操作电压对复分解电渗析工艺能耗和硫酸锂转化率的影响. 随着操作电压的升高,生产单位质量醋酸锂的能耗逐渐上升,这可能因为,在高电压下,边界层浓差极化加剧,需要克服更多的膜堆电阻,从而导致能耗的增加;另外,高电压会引发电极反应,增加电极反应的能耗. 相反地,随着操作电压的升高,硫酸锂的转化率略有下降,这是可能由于在高操作电压下,离子膜的选择性降低,离子在产品室向相邻隔室扩散的增加,原料室中阳离子通过阳离子交换膜后,在强电场力作用下,继续向负极迁移,部分离子通过阴离子交换膜,从而导致锂离子没有完全迁移至产品室 1 中^[12,20]. 当操作电压为 10 V 时,硫酸锂的转化率最高可达 89.3%. 综合考

虑,恒压模式下选择 20 V 的操作电压较为合适.

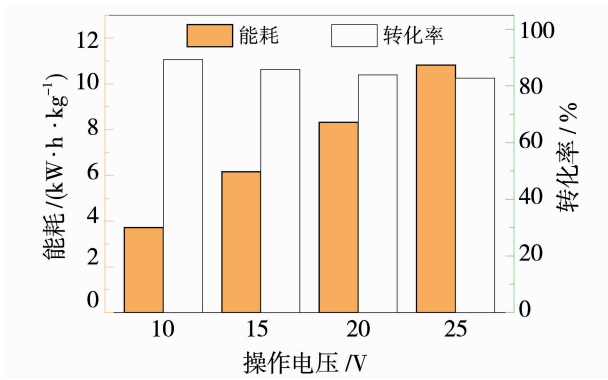


图 6 操作电压对膜堆能耗和硫酸锂转化率的影响
Fig. 6 Effect of operating voltage on energy consumption and lithium sulfate conversion of membrane stacks

2.3 初始硫酸锂浓度的影响

为了提高产能,在固定操作电压为 20 V,保持硫酸锂和醋酸钠的初始浓度比例为 1 : 2,初始硫酸锂浓度范围为 0.1~0.4 mol/L,研究了初始原料液浓度对复分解电渗析性能的影响.

由图 7(a)、7(b)可知,原料室中的醋酸根离子

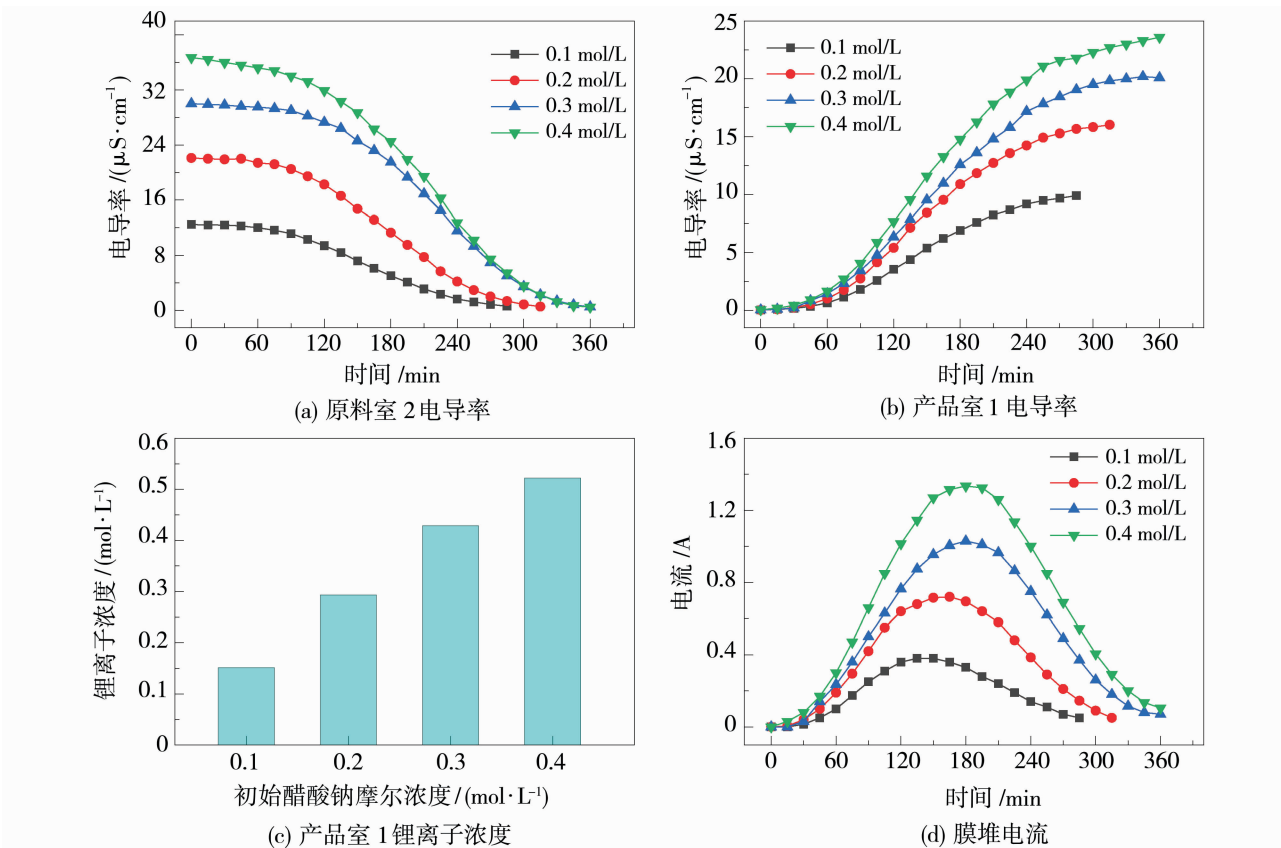


图 7 初始硫酸锂浓度对复分解电渗析性能的影响
Fig. 7 Effect of initial lithium sulfate concentration on the performance of Electrodialysis metathesis

和锂离子已经成功迁移至产品室 1,并在产品室 1 中生成产品醋酸锂. 图 7(b)表明,提高原料液的初始浓度,可以提高醋酸锂的极限浓度. 因为在操作电压和原料液浓度比例不变的条件下,原料液初始浓度的增加可以提高产品醋酸锂极限浓度. 此外,图 7(c)展示了反应结束时产品室 1 中锂离子浓度的变化情况. 随着进料锂离子浓度的增加,反应结束时产品室 1 中锂离子浓度逐渐升高,这与产品室 1 的电导率上升的趋势是一致的.

由图 7(d)可知,膜堆电流呈现先升高后下降的趋势,且随着初始原料液浓度的增加,膜堆电流峰值增高. 这可能因为初始盐浓度越高,溶液中的离子数量相应增多,从而增强了膜堆系统传质能力,减少了膜堆电阻,进而导致电流的增加.

图 8 显示了初始硫酸锂浓度对能耗和转化率的影响. 实验结果表明,随着初始硫酸锂浓度的提高,能耗略有降低,可能因为在初始硫酸锂浓度较低时,膜堆的导电性相对较差,导致膜堆系统的初始电阻相对较高,从而导致能耗较高. 然而,当提高初始硫酸锂浓度时,膜堆的电阻逐渐降低,从而降低了能耗. 但是,一旦初始硫酸锂浓度升至一定范围后,进一步提高初始盐浓度对于降低能耗的效果较小,基本上失去了降低能耗的作用. 转化率随初始浓度的提高而增加,当初始硫酸锂浓度为 0.3 mol/L 时,转化率达到 95.2%.

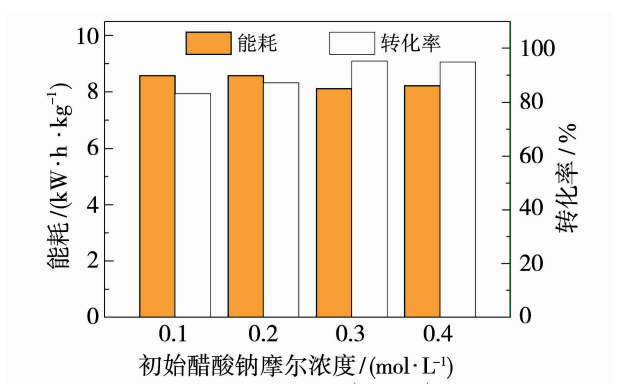


图 8 初始硫酸锂浓度对膜堆能耗和硫酸锂转化率的影响
Fig. 8 Effect of initial lithium sulfate concentration on energy consumption and lithium sulfate conversion of membrane stacks

2.4 产品评价与经济分析

为了说明复分解电渗析在醋酸锂生产中的优越性,并为工业生产提供技术参考,本文对复分解电渗析工艺生产醋酸锂的纯度和工艺成本进行了评价.

评价在以下优化操作条件下进行,操作电压为 20 V,初始醋酸钠浓度为 0.6 mol/L,初始硫酸锂浓度为 0.3 mol/L. 将制备的产品烘干研磨进行粉末 X 射线衍射(XRD)表征,结果如图 9 所示. 发现所有衍射峰与 CH₃COOLi 的标准卡(PDF # 14-0841)基本一致. 醋酸锂产品经检测纯度约为 99.1%,满足工业生产的要求.

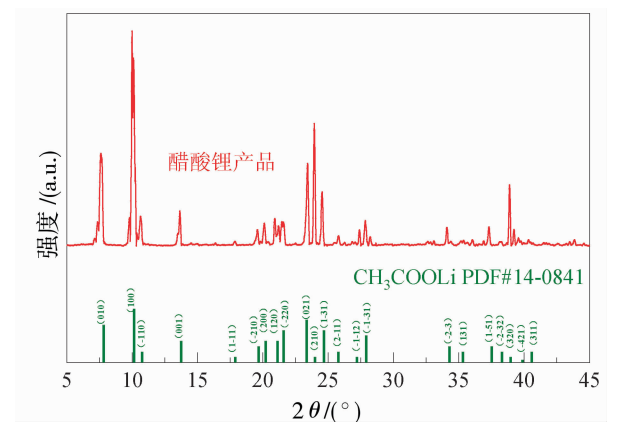


图 9 复分解电渗析合成醋酸锂的 XRD 图
Fig. 9 XRD pattern of lithium acetate synthesized by Electrodialysis metathesis

表 2 为复分解电渗析法生产醋酸锂的经济性分析. 在优化操作条件下,经经验评估^[18-19]计算由表 2 可知,总能源成本为 5 350 元/t CH₃COOLi,总固定成本为 240 元/t CH₃COOLi,总工艺成本为 5 590元/t CH₃COOLi. 醋酸锂市售价格约为 25 万元/t,原料硫酸锂价格约为 11 万元/t,相比而言复分解电渗析法生产醋酸锂具有较高的成本优势^[21]. 此外,电极反应占据了膜堆组件压降的大部分能耗,从而增加了工艺总能耗^[17]. 但在工业规模上,由于膜组件中存在大量的膜对,电极反应将占据较小的比例. 因此,工业规模的实际能源消耗和总生产成本将远低于本研究中计算的能源消耗和生产成本. 因此,可以得出结论,该工艺在经济上是可行的,具有很大的工业化潜力.

3 结论

本研究自主搭建复分解电渗析膜堆系统,以初级锂盐硫酸锂为原料一步制备高纯度醋酸锂,研究了初始醋酸钠浓度、操作电压、初始硫酸锂浓度对复分解电渗析性能的影响,并对醋酸锂产品进行评价与经济性分析,得到如下结论:

- 1) 提高初始醋酸钠浓度可以提高醋酸锂产品

浓度和硫酸锂的转化率,但会导致膜堆能耗增加。

表 2 复分解电渗析法生产醋酸锂的经济性分析

Table 2 Economic analysis of the production of lithium acetate by Electrodialysis metathesis

参数	EDM 工艺	备注
操作电压/V	20	
进料量/L	0.2	
进料室盐浓度/(mol·L ⁻¹)	0.3	硫酸锂
反应时间/h	6	
有效膜面积/cm ²	72	4 片×18 cm ²
能耗/(kW·h·kg ⁻¹)	8.11	
处理能力/(kg·年 ⁻¹)	13.33	20 h/d×340 d
电费/[元·(kWh) ⁻¹]	0.66	工业用电平均电价
膜价格/(元·m ²)	400	国产膜
膜寿命和设备摊销/年	5	
平均膜成本/元	2.88	72 cm ² ×400 元/m ²
膜堆成本/元	4.32	×1.5 膜成本
外围设备成本/元	6.48	×1.5 膜堆成本
总投资成本/元	10.8	膜堆成本+外围设备成本
分期偿还价格/(元·年 ⁻¹)	2.16	5 年
利息/(元·年 ⁻¹)	0.08	利率 4.0%
维修费/(元·年 ⁻¹)	1.08	总投资成本的 10%
固定成本/(元·年 ⁻¹)	3.32	
总固定成本/ (元·t ⁻¹ CH ₃ COOLi)	240	
总能源成本/ (元·t ⁻¹ CH ₃ COOLi)	5 350	
总工艺成本/ (元·t ⁻¹ CH ₃ COOLi)	5 590	总固定成本+总能源成本

2) 操作电压对复分解电渗析性能的影响较大,提高操作电压可以缩短反应时间,增加系统能耗、降低硫酸锂的转化率,但醋酸锂产品浓度没有明显变化。

3) 同比例提高初始硫酸锂与醋酸钠浓度,可以显著提升醋酸锂产品的最终浓度;当初始硫酸锂浓度为 0.3 mol/L 时,硫酸锂转化率较高,达到了 95.2%。

4) 当操作电压为 20 V,初始醋酸钠浓度为 0.6 mol/L,初始硫酸锂浓度为 0.3 mol/L 时,醋酸锂产品纯度为 99.1%,经估算工艺的总成本为 5 590 元/t CH₃COOLi。

复分解电渗析法在生产醋酸锂方面展示出巨大的发展潜力,不仅具备绿色经济的特点,而且满足工业生产需求。同时,若将复分解电渗析与高效蒸发结晶或其他浓缩技术联用,将进一步提高产品纯度,提高产量。这一新工艺的发展前景广阔,有望为醋酸锂

生产领域带来重要的技术突破。

参考文献:

[1] Zhang C C, Zhang F S, Zhu N, *et al.* A carbothermic hybrid synthesized using waste halogenated plastic in sub/supercritical CO₂ and its application for lithium recovery[J]. *Environ Res*, 2023, 216: 114777.

[2] Choubey P K, Kim M, Srivastava R R, *et al.* Advance review on the exploitation of the prominent energy — storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources[J]. *Miner Eng*, 2016, 89: 119—137.

[3] Wei X L, Gao W J, Wang Y, *et al.* A green and economical method for preparing lithium hydroxide from lithium phosphate[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 280: 119909.

[4] Jiang Y, Lu C, Liu X, *et al.* Lithium acetate modified PU/graphene composites as separator for advanced Li-ion batteries[J]. *Micro Nano Lett*, 2020, 15(4): 213—217.

[5] Yahya M Z A, Arof A K. Conductivity and X-ray photoelectron studies on lithium acetate doped chitosan films[J]. *Carbohydr Polym*, 2004, 55(1): 95—100.

[6] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, *et al.* Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 4(2): 269—284.

[7] Vikstrom H, Davidsson S, Hook M. Lithium availability and future production outlooks[J]. *Appl Energ*, 2013, 110: 252—266.

[8] Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 150: 192—208.

[9] Swain B. Recovery and recycling of lithium: A review [J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 172: 388—403.

[10] Ran J, Wu L, He Y, *et al.* Ion exchange membranes: New developments and applications[J]. *J Membr Sci*, 2017, 522: 267—291.

[11] Campione A, Gurreri L, Ciofalo M, *et al.* Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications[J]. *Desalination*, 2018, 434: 121—160.

[12] 李 帅, 王建友, 冯云华. 复分解电渗析清洁生产谷氨酸钠新工艺[J]. *化工进展*, 2018, 37(9): 3682—3690.

[13] 余 超, 刘飞峰, 徐龙乾, 等. 新型电渗析工艺的技术

- 发展与应用[J]. 工业水处理, 2021, 41(1): 30—37.
- [14] Jaroszk H, Dydo P. Potassium nitrate synthesis by electro dialysis-metathesis: The effect of membrane type [J]. J Membr Sci, 2018, 549: 28—37.
- [15] Li P F, Chen Q B, Wang J, *et al.* Converting softening nanofiltration brine into high — solubility liquid salts (HSLs) via electro dialysis metathesis: effect of membrane type [J]. Sep Purif Technol, 2021, 267: 118619.
- [16] Camacho L M, Fox J A, Ajedegba J O. Optimization of electro dialysis metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology [J]. Desalination, 2017, 403: 136—143.
- [17] Zhang X, Han X, Yan X, *et al.* Continuous synthesis of high purity KNO_3 through electro dialysis metathesis [J]. Sep Purif Technol, 2019, 222: 85—91.
- [18] Han X, Yan X, Wang X, *et al.* Preparation of chloride-free potash fertilizers by electro dialysis metathesis [J]. Sep Purif Technol, 2018, 191: 144—152.
- [19] Gao W, Zhao H, Wwei X, *et al.* A green and economical method for preparing potassium glutamate through electro dialysis metathesis [J]. Ind Eng Chem Res, 2022, 61(3): 1486—1493.
- [20] 郭春禹, 肖 东, 刘 芬, 等. 均相电渗析膜堆淡化性能测试与分析[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(2): 81—87.
- [21] Zhong C Y, Lv Y P, Wen W F, *et al.* Sustainable production of lithium acetate by bipolar membrane electro dialysis metathesis [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2022, 10(18): 6045—6056.

Green and efficient synthesis of lithium acetate by electro dialysis metathesis

WEI Xinlai^{1,2}, LI Xu¹, WU Ke^{1,2}, WANG Yan¹

(1. School of Biology, Food and Environment, Hefei University, Hefei 230601, China;

2. Anhui Key Laboratory of Sewage Purification and Eco-restoration Materials, Hefei 230088, China)

Abstract: Lithium acetate is a commonly utilized ingredient in the fabrication and formulation of lithium-ion batteries, biopharmaceuticals, and ceramic glass, among other applications. Nevertheless, the conventional technique for manufacturing lithium acetate poses significant environmental contamination challenges. Thus, it is crucial to devise an eco-friendly and effective green approach for producing lithium acetate. The one-step electro dialysis metathesis (EDM) process used to produce lithium acetate from the primary lithium salt, lithium sulphate. The study investigated the effects of initial sodium acetate concentration, operating voltage, and initial lithium sulfate concentration on EDM performance. Furthermore, the research assessed the quality of the lithium acetate produced and conducted an economic analysis. The experimental results indicated that increasing the initial concentration of sodium acetate can enhance the concentration of lithium acetate product. Raising the operating voltage can reduce the reaction time, but it did not appear to affect the concentration of lithium acetate product. A significant rise in the ultimate concentration of lithium acetate product and an increase in the system's capacity can be achieved by elevating the initial concentrations of lithium sulfate and sodium acetate concurrently. The cost to produce lithium acetate was roughly 5 590 yuan/t CH_3COOLi , with an operating voltage of 20 V, 0.6 mol/L of sodium acetate and 0.3 mol/L of lithium sulfate. EDM's electro dialysis process provided obvious advantages, including simple process flow, low energy consumption and environmental safety. These benefits played a significant role in the application of electrically driven membrane separation in the manufacturing and preparation of lithium salts.

Key words: lithium acetate; electro dialysis metathesis; green production