

В.К. Кулифеев
В.П. Тарасов
О.Н. Криволапова

УТИЛИЗАЦИЯ ЛИТИЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

В.К. Кулифеев
В.П. Тарасов
О.Н. Криволапова

Утилизация литиевых химических источников тока

Монография



Москва 2010

УДК 669.884.054.8
К90

Рецензент
чл.-кор. РАН Г.С. Бурханов

Кулифеев, В. К.
К90 Утилизация литиевых химических источников тока : моногр. / В. К. Кулифеев, В. П. Тарасов, О. Н. Криволапова. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2010. – 262 с.
ISBN 978-5-87623-364-6

В монографии обсуждены вопросы утилизации литиевых химических источников тока (ХИТ) различных электрохимических систем. Предложены технологические схемы комплексной переработки литий-тионилхлоридных и литий-диоксидмарганцевых ХИТ. Рассмотрены физико-химические основы комплексной утилизации литиевых ХИТ, включая их гидрометаллургическую переработку с получением литийсодержащих товарных солей, синтез алюминатов лития и его алюминотермическое восстановление в вакууме. Предложено аппаратное оформление вакуумного процесса алюминотермического получения лития.

Для студентов и аспирантов высших учебных заведений, научных работников и специалистов в области металлургии лития и производства ХИТ.

УДК 669.884.054.8

ISBN 978-5-87623-364-6

© Кулифеев В.К.,
Тарасов В.П.,
Криволапова О.Н., 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Общие сведения	8
1.1. Свойства лития	8
1.1.1. Взаимодействие лития с элементами периодической системы	13
1.1.2. Соединения лития с водородом	16
1.1.3. Соединения лития с кислородом	20
1.1.4. Соединения лития с азотом	21
1.1.5. Соединения лития с углеродом	23
1.1.6. Соединения лития с кремнием	25
1.2. Области применения и структура потребления	27
1.3. Сырьевая база литиевой промышленности и основные производители	32
1.4. Литиевые химические источники тока	42
1.4.1. Характеристики электроактивных материалов, применяемых в ХИТ	45
1.4.2. Первичные литиевые элементы	48
1.4.3. Вторичные литиевые элементы	53
1.4.4. Литиевые аккумуляторы с металлическим анодом	54
1.4.5. Литий-ионные аккумуляторы	57
1.4.6. Литиевые аккумуляторы с твердым полимерным электролитом	63
1.4.7. Актуальность проблемы утилизации литиевых ХИТ	67
Библиографический список	70
2. Первичная переработка литиевых химических источников тока (ХИТ)	76
2.1. Первичные литиевые элементы на основе электрохимической системы литий–тионилхлорид (ТХЛ)	76
2.1.1. Безопасное вскрытие элементов типа ТХЛ	80
2.1.2. Гидрометаллургическая переработка вскрытых первичных элементов типа ТХЛ	84
2.2. Первичные элементы на основе электрохимической системы литий–диоксид марганца (МРЛ)	87
2.2.1. Безопасное вскрытие первичных элементов типа МРЛ	92
2.2.2. Способы удаления электролита из катодной массы первичных элементов типа МРЛ	94
2.2.3. Выщелачивание лития из интеркалята литированного диоксида марганца Li_xMnO_2	97
2.2.4. Переработка анодных блоков первичных элементов типа МРЛ и отходов металлического лития, образующихся при их производстве	104
Библиографический список	108

3. Выделение солей лития из растворов переработки литиевых ХИТ.....	110
3.1. Свойства литиевых соединений, выделяемых из первичных растворов	111
3.2. Осаждение солей лития из растворов вскрытия литиевых ХИТ	122
3.2.1. Осаждение карбоната лития из гидроксидных и хлоридных растворов лития	122
3.2.2. Выделение двойных оксидных литиево-алюминиевых соединений из литиевых растворов с использованием алюмината натрия	134
3.2.3. Выделение двойных оксидных литиево-алюминиевых соединений из литиевых растворов с использованием гидроксида алюминия	146
Библиографический список.....	150
4. Синтез алюминатов лития.....	154
4.1. Обзор способов получения алюминатов лития	154
4.2. Экспериментальные работы по синтезу алюминатов лития.....	158
Библиографический список.....	178
5. Аллюминотермическое восстановление лития из оксидных соединений	180
5.1. Обзор способов получения металлического лития	180
5.2. Аллюминотермическое получение лития из моаллюмината лития... ..	182
5.3. Аллюминотермическое получение лития из пятилитиевого алюмината лития.....	187
5.4. Аллюминотермическое получение лития совмещенным способом синтез-восстановление	209
5.5. Аллюминотермическое получение лития из карбоната лития совмещенным способом диссоциация-восстановление	214
5.6. Термодинамическая оценка взаимодействия твердого и жидкого алюминия с продуктами диссоциации карбоната лития	220
Библиографический список.....	232
6. Аппаратурное оформление вакуумного процесса аллюминотермического получения лития.....	235
6.1. Технологические параметры процесса.....	236
6.2. Выбор конструкционных материалов для узлов вакуумного аппарата аллюминотермического получения лития	239
6.3. Анализ промышленных вакуум-термических процессов и их аппаратурного оформления	241
6.4. Анализ эксплуатации промышленных вакуум-термических установок	244
Библиографический список.....	260

ВВЕДЕНИЕ

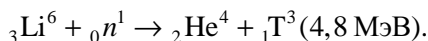
Литий – один из важнейших металлов, определяющих научно-технический прогресс в настоящее время. В 2009 г. мировое производство литиевой продукции (в пересчете на металл) составило более 19 500 т. Конгресс США в 2008 г. и Комиссия Евросоюза в 2009 г. утвердили перечень стратегически значимых материалов, необходимых для национальной безопасности, куда были включены литий и соединения на его основе.

Интерес к литию возник еще на заре развития атомной промышленности. Тогда встал вопрос об истощаемости органического топлива, а затем, по мере использования атомной энергии в мирных целях, и об ограничениях в потреблении природного урана и тория. Над решением этой проблемы работал коллектив под руководством академика И.В. Курчатова. В настоящее время использование термоядерной энергии для электрогенерации является приоритетной задачей. Совместными усилиями развитых стран был спроектирован и во Франции построен исследовательский термоядерный энергетический реактор (ИТЭР), пуск которого намечается в 2015 г. В апреле 2010 г. Россия и Италия подписали соглашение о совместной разработке экспериментального термоядерного реактора типа токамак «Игнитор», который будет построен на территории России до 2020 г.

В основе работы термоядерных установок положена термоядерная реакция слияния изотопов лития – дейтерия и трития. Это одна из многих известных реакций синтеза:



Было установлено, что легкий изотоп лития может быть использован как источник получения сверхтяжелого изотопа водорода – трития с периодом полураспада более 12 лет. Он получается при облучении в ядерном реакторе согласно следующей реакции:



Облучаемый в реакторе литий может находиться как в форме литиевых соединений (оксид, карбид лития, LiAl , LiAlO_2), так и в виде металлического лития. В последнем случае литий будет совмещать функции теплоносителя и вещества, воспроизводящего тритий.

В природном литии содержится 7,5 % изотопа лития-6. Была разработана технология разделения изотопов лития, после чего начались интенсивные исследования по использованию «балластного» для термоядерной энергии лития – лития-7. Многие соединения лития, да и сам металл в последнее время приобрели исключительно важное значение в современных технологиях. Сейчас литий-7 используется во многих прогрессивных отраслях промышленности, таких как производство легких сплавов, органический синтез и др. Особенно бурно развивается отрасль литиевых химических источников тока (ХИТ). В настоящее время годовая потребность только Вооруженных сил в ХИТ составляет до 100 млн штук в год. По экспертным оценкам специалистов основных заказывающих управлений Минобороны России, прирост потребности в литиевых химических источниках тока будет порядка 15...20 % в год. Широкомасштабное применение литиевых ХИТ сдерживается, в том числе из-за нерешенности вопросов утилизации. Накопление выработавших ресурс литиевых химических источников тока на складах создает повышенный уровень пожаро- и взрывоопасности, увеличивает вероятность экологического заражения их компонентами. По данным ОАО «Литий-элемент» (г. Саратов), в настоящий момент на складах предприятия хранится 80 тыс. штук выработавших свой ресурс крупногабаритных литиевых химических источников тока типа МРЛ. Ежегодно их количество увеличивается на 12 тыс. штук. Кроме того, при производстве литиевых ХИТ используются дефицитные и дорогостоящие материалы – литий, никель, титан, нержавеющие стали, возврат которых в виде вторичных продуктов позволит сократить затраты на их производство.

Анализ потребления и использования лития в промышленности показывает, что в некоторых областях, особенно там, где литий используется как катализатор или промежуточный продукт, до 80...90 % его переходит в отходы (табл. В1).

По данным крупнейшего производителя литиевой продукции в России ОАО «Новосибирский завод химических концентратов», при производстве катализаторов ежегодно образуется ~ 12 т (в пересчете на металлический литий) литийсодержащих отходов; при производстве синтетического каучука и эластопластов ~ 30 т; при производстве алюминий-литиевых сплавов ~ 10 т. Также ежегодно требует утилизации ~ 50 т лития, содержащегося в выработавших свой ресурс литиевых химических источников тока.

Таблица В1

Оценка перехода лития в отходы

Область использования Li	Количество Li, переходящего в отходы, %	Вид отходов
Производство химволокна	80...90	Твердые (LiCl)
Органический синтез	50...60	Жидкие (p-p LiCl)
Производство синтетического каучука и эластопластов	50...60	Жидкие (p-p LiCl)
Производство Al-Li сплавов	10...15	Шлаки и флюсы (LiCl, Li ₂ O)
Производство литиевых ХИТ	20...25	Металлический Li, Li ₂ O, LiCl
Металлотермическое получение РЗМ	90...95	Шлаки (LiCl, Li ₂ O)

Решению этой проблемы посвящено небольшое количество публикаций. Настоящая монография должна восполнить пробел в этой области.

В рамках выполнения Федерально-целевых программ «Промышленная утилизация вооружения и военной техники» и «Национальная технологическая база» в НИТУ «МИСиС» в 2009–2010 гг. успешно завершены разработки по НИОКР «Литий», НИОКР «Электрод» и НИР «Экспертиза». Авторским коллективом была разработана и внедрена технология утилизации литийсодержащих отходов различных производств, был разработан новый инновационный способ получения лития алюминотермическим восстановлением его из алюминатов лития или из его карбоната. Этот способ имеет существенные преимущества перед используемым в настоящее время электролитическим способом как по экономическим и экологическим показателям, так и по качеству получаемого металлического лития.

Результаты научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по утилизации литиевых отходов, выполненные в НИТУ «МИСиС», опубликованы в научной литературе, докладывались на российских и международных конференциях, защищены авторскими и патентными документами. На основе этих разработок выполнено более 50 дипломных проектов, защищено 7 кандидатских и 3 докторских диссертаций.

Авторы выражают искреннюю благодарность за помощь и предоставленные для монографии материалы д-ру техн. наук В.С. Стрижко, д-ру техн. наук В.В. Миклушевскому, канд. техн. наук И.И. Ватулину, канд. техн. наук Л.М. Леоновой, канд. техн. наук А.Н. Кропычеву и канд. техн. наук А.А. Баженову.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Свойства лития [1, 2]

Литий — первый элемент группы IA подгруппы щелочных металлов периодической системы элементов. Как и другие элементы щелочной группы, литий имеет один внешний подвижный электрон, что и объясняет его относительно невысокие температуры плавления и кипения, его мягкость, ковкость и пластичность, а также большую степень сжатия под действием давления. В табл. 1.1 приведены основные атомные и молекулярные свойства, которые и определяют его роль в современном мире.

Таблица 1.1

Атомные и молекулярные свойства лития

Параметр	Значение
Атомный номер	3
Цвет	Серебристый в твердом состоянии, малиновый – в парообразном
Тип решетки	Центрированный куб
Эффективное число свободных электронов на 1 атом	0,55
Сродство к электрону, В	0,54
Электроотрицательность	0,95...1,0
Ионный радиус, нм	0,068
Атомный радиус, нм	0,155
Параметр решетки a при 20° С, нм	0,35164
Работа выхода электрона, эВ	2,38
Электронная конфигурация	2,1
Теплота атомизации из стандартного состояния, кДж/моль	–113,7
Нормальный электродный потенциал, В	3,038
Потенциал ионизации в газообразном состоянии, кДж (В)	517,5 (5,36)
Ковалентный радиус, нм	0,133
Главный максимум внешней орбитали атома, лития, нм	0,168 (1s) 1,586 (2s) 0,189 (1s)
Межъядерное расстояние в молекуле, нм	0,268
Коэффициент вторичной электронной эмиссии ϵ_{\max} при $E_{\text{п. max}} = 75$ В	0,48

Природный литий является смесью двух стабильных изотопов ${}^6\text{Li}$ (7,56 %) с относительной массой 6,017280 и ${}^7\text{Li}$ (92,44 %) с относительной массой 7,018233. Средняя атомная масса природного лития – 6,941 а.е.м.

В стандартных условиях литий имеет решетку объемно-центрированного куба (ОЦК) с периодом решетки $a = 0,35164$ нм, при росте температуры период решетки изменяется: при 456 К он равен 0,34762 нм. При низких температурах в литии происходят полиморфные превращения. При температурах ниже 78 К начинается переход от ОЦК к гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетке со следующими параметрами: $a = 0,31114$ нм, $c = 0,5093$ нм и $c/a = 1,669$. При 4 К он на 90 % состоит из этой фазы. Обратный переход (при нагревании) наблюдается в диапазоне 90...160 К. Переход от ОЦК к кубической структуре ГЦК происходит при 293 К в диапазоне давлений 0,3...6,9 ГПа. Координационное число твердого лития ОЦК-модификации равно 8.

Пары лития, как пары других щелочных металлов, содержат двухатомные молекулы. По расчету их доля для лития возрастает с $7,953 \cdot 10^{-3}$ при 800 К до $7,001 \cdot 10^{-2}$ при 1300 К и до 0,1767 при 2000 К.

В табл. 1.2 приведены основные теплофизические свойства лития.

Таблица 1.2

Основные теплофизические свойства лития

Свойство	Значение
Атомный номер	3
Температура плавления, К	$453,67 \pm 0,03$
Теплота плавления, кДж/моль	$3,00 \pm 0,015$
Энтропия плавления, Дж/моль	$6,61 \pm 0,03$
Температура нормального кипения (при $P = 0,1013$ МПа), К	$1616,2 \pm 1$
Теплота парообразования, кДж/кг	$19,59 \cdot 10^3$
Теплота сублимации, кДж/моль:	
при 0 К	$157,74 \pm 1$
при 298,15 К	$159,3 \pm 1$
Изменение объема при плавлении, %	1,5
Работа выхода электрона, эВ	$2,34 \dots 2,38$
Относительное удлинение, %	$50 \dots 70$
Модуль упругости, МПа	5000
Критическая температура, К	3680 ± 300
Критическое давление, МПа	60 ± 15
Критическая плотность, г/см ³	$0,126 \pm 0,05$

Плотность твердого лития, г/см³, в зависимости от температуры может быть рассчитана по уравнению

$$d = \frac{0,539}{1 + 1,535 \cdot 10^{-4} t + 9,2 \cdot 10^{-8} t^2}.$$

Для расчета плотности жидкого лития в интервале температур $t_{пл} - 1500$ °C рекомендовано уравнение

$$d = 0,5368 - 1,021 \cdot 10^{-4} t,$$

где t – температура, °C.

Ниже приведены термодинамические функции лития (C_p – удельная теплоемкость, кДж/(моль·К); ΔH – энтальпия, кДж/моль; S – удельная энтропия, Дж/(моль·К); ΔG – энергия Гиббса (кДж/моль) в конденсированной фазе).

Твердая фаза ($298,15 \leq T \leq 453,67$ K):

$$C_p(T) = 1,309 + 56,287 \cdot 10^{-3} T + 0,602 \cdot 10^6 T^{-2};$$

$$\Delta H(T) = 3758 - 0,602 \cdot 10^{-3} T^{-1} + 1,309 T + 28,143 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$S(T) = 8,263 + 1,309 \ln T - 0,301 \cdot 10^6 T^{-2} + 56,287 \cdot 10^{-3} T;$$

$$\Delta G(T) = 3758 + 1,309 \cdot T \ln T - 0,301 \cdot 10^6 T^{-2} - 6,954 \cdot T - 28,144 \cdot 10^{-3} T^{-2};$$

Жидкая фаза ($453,67 \leq T \leq 3000$ K):

$$C_p(T) = 31,227 + 0,205 \cdot 10^6 T^{-2} - 5,265 \cdot 10^{-3} T + 2,628 \cdot 10^{-6} T^{-2};$$

$$\Delta H(T) = -1437 - 0,205 \cdot 10^6 T^{-1} + 31,227 T + 2,632 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,876 \cdot 10^{-6} T^3;$$

$$S(T) = -141,451 + 31,227 \ln T - 0,102 \cdot 10^6 T^{-2} - 5,265 \cdot 10^{-3} T + 1,314 \cdot 10^{-6} T^2;$$

$$\Delta G(T) = -1437 - 31,227 \cdot T \ln T - 0,102 \cdot 10^6 T^{-1} + 172,678 T + \\ + 2,633 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,438 \cdot 10^{-6} T^3.$$

Значение теплопроводности твердого лития в интервале температур от 273 К до точки плавления рекомендуется определять по уравнению

$$\lambda = 241,82 + 0,0695 \cdot 10 T, \text{ кДж/(м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К)}.$$

Для температур от точки плавления до 3600 К рекомендуется уравнение

$$\lambda = 24,8 + 45,0 \cdot 10^{-3} T - 11,6 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Данные по вязкости жидкого лития – одни из самых противоречивых в литературе, что, по-видимому, связано с влиянием на вязкость,

как на структурно-чувствительное свойство, растворенных и избыточных примесей. Для вычисления динамической вязкости в интервале температур от точки плавления до 3400 К рекомендуется уравнение

$$\lg \eta = -416435 - 0,63740 \lg T + 291,1T,$$

где η – Па·с; T – температура, К.

В силу вышеуказанных причин данные по электропроводности лития зачастую заметно расходятся. Для твердого лития в интервале температур от 298,15 К до температуры плавления рекомендуется уравнение

$$\rho = 8,120 + 3,6562 \cdot 10^{-2} T,$$

для жидкого лития до температуры 1273 К рекомендуется уравнение

$$\rho = 18,33 + 3,339 \cdot 10^{-2} T - 6,795 \cdot 10^{-6} T^2,$$

где ρ – мкОм·см; T – температура, °С.

В монографии [3] приводится следующая формула для расчета электропроводности лития на линии насыщения в интервале температур $T_{\text{пл}} - 2000$ К:

$$k = 2,3167 \cdot 10^6 + 0,9249 \cdot 10^9 T^{-1} - 0,7131 \cdot 10^3 T,$$

где k – Ом⁻¹·м⁻¹; T – температура, К.

Для расчета величины поверхностного натяжения жидкого лития рекомендуется уравнение

$$\sigma = 438,98 - 18,44 \cdot 10^{-3} T - 132,20 \cdot 10^{-6} T^2 + 37,44 \cdot 10^{-9} T^3,$$

где σ – мН/м; T – температура, К.

Для давления насыщенного пара лития в интервале температур $T_{\text{пл}} - 2500$ К рекомендовано использовать уравнение

$$\ln P = c \ln k + \sum_{i=1}^n a_i k^i,$$

где P – давление насыщенного пара лития, МПа;

$$c = -2,0532;$$

$$k = T \cdot 10^{-3} \text{ К};$$

$$a_1 = -19,4269;$$

$$a_2 = 9,4993;$$

$$a_3 = 0,7530.$$

Для расчета коэффициента самодиффузии, $\text{см}^2/\text{с}$, рекомендуется уравнение

$$D = 6,4 \cdot 10^{-5} (T_{\text{пл}}/M)^{1/2} V_0^{1/3} \exp(-3,096 T_{\text{пл}}/T),$$

где M и V_0 – атомные масса (а.е.м.) и объем, 10^{-3} нм^3 .

Данные по коэффициентам диффузии некоторых элементов в литии приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Коэффициенты диффузии элементов в литии, $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$

Элементы	Температура, °C	
	350	570
Железо	1,33	2,20
Хром	1,28	2,10
Никель	1,35	2,25

Магнитные свойства лития приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Магнитные свойства лития

Параметр	Экспериментальные данные	Теоретические данные	
Параметр Стокера – Энхансманта (отношение магнитной восприимчивости по Паули к восприимчивости по теории свободных электронов)	$2,73 \pm 0,14$	2,890	(<6 K)
	$2,93 \pm 0,1$	3,094	
	$2,84 \pm 0,1$	3,02	
	$2,50 \pm 0,05$	2,858	(295 K)
	$2,73 \pm 0,05$	3,063	
Диамagnetная восприимчивость Лармора – Лангевина $\cdot 10^{-9}$, $\text{м}^3/\text{моль}$	0,7	–	–
Экспериментальные значения восприимчивости Паули $\cdot 10^{-6}$	$2,0 \pm 0,1$	–	–
	$2,08 \pm 0,1$	–	–
	$2,09 \pm 0,06$	–	–
	$2,18 \pm 0,1$	–	(295 K)
	$1,96 \pm 0,1$	–	(4,2 K)
Электронная восприимчивость твердого и жидкого лития $\cdot 10^{-6}$:	$2,13 \pm 0,07$	–	(300 K)
твердый литий	1,3	–	$2,0 \pm 0,2$
жидкий литий	1,1	–	$1,9 \pm 0,2$
Полная экспериментальная восприимчивость $\cdot 10^{-6}$	1,789	–	–
Найтовский сдвиг, %:			
твердый литий (300 K)	0,026		
жидкий литий	0,026		

У лития наименьший атомный радиус и, следовательно, наибольший ионизационный потенциал (табл. 1.5), поэтому литий химически менее активен, чем остальные щелочные металлы. Энергия отрыва второго электрона очень велика (75 эВ), поэтому в соединениях лития всегда проявляет валентность +1.

Таблица 1.5

Некоторые свойства щелочных металлов

Параметр	Li	Na	K	Rb	Cs
Эффективный атомный радиус, нм	0,168	0,192	0,236	0,253	0,274
Коэффициент поляризации	1,7	1,0	0,6	0,5	0,4
Коэффициент поляризуемости	0,075	0,21	0,87	1,87	2,79

1.1.1. Взаимодействие лития с элементами периодической системы

Схема, характеризующая взаимодействие лития с элементами, приведена на рис. 1.1. На рис. 1.2–1.6 приведены диаграммы состояния бинарных сплавов лития, применяющиеся в промышленности, или имеющие перспективу [4].

Li 2	Be 2											B 3	C 3			
Na 2	Mg 2											Al 2	Si 2			
K 2	Ca 2	Sc 1	Ti 1	V 1	Cr 1	Mn 1	Fe 1	Co 1	Ni 1	Cu 2	Zn 2	Ga 2	Ge 2	As 2	Se 2	
Rb 1	Sr	Y 1	Zr 1	Nb 1	Mo 1	Tc 1	Ru 1	Rh 3	Pd 2	Ag 2	Cd 2	In 2	Sn 2	Sb 2	Te 2	
Cs 1	Ba	Lu 1	Hf 1	Ta 1	W 1	Re 1	Os 1	Ir 3	Pt 2	Au 2	Hg 2	Tl 2	Pb 2	Bi 2		

Рис. 1.1. Схема взаимодействия лития с некоторыми элементами периодической системы:

1 – взаимодействие в твердом и жидком состоянии незначительно;
2 – известна диаграмма состояния или часть ее; 3 – известна структура химических соединений

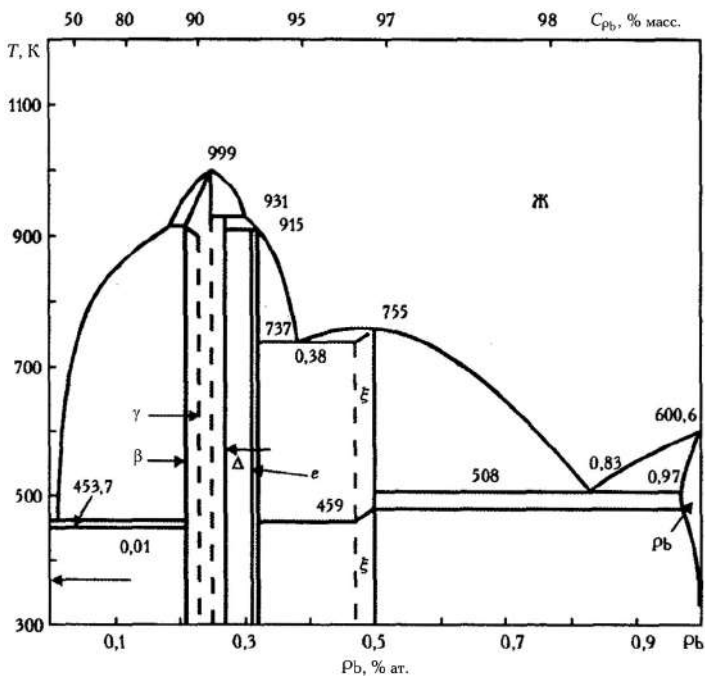


Рис 1.2. Диаграмма состояния Li–Pb

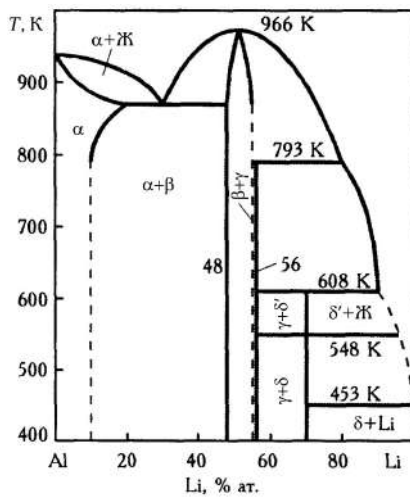


Рис. 1.3. Диаграмма состояния Li–Al

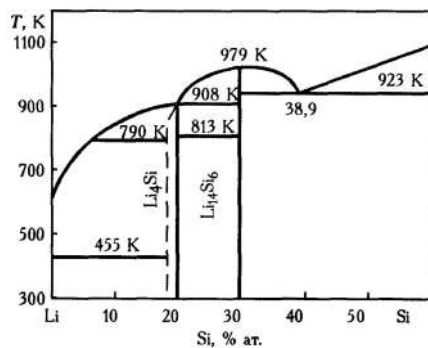


Рис. 1.4. Диаграмма состояния Li-Si

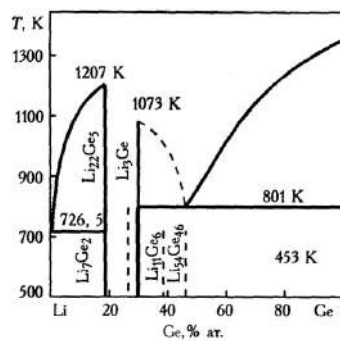


Рис. 1.5. Диаграмма состояния Li-Ge

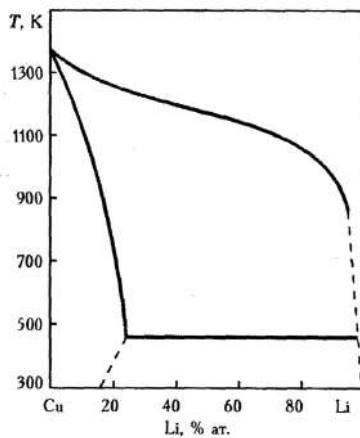


Рис. 1.6. Диаграмма состояния Li-Cu

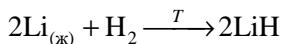
1.1.2. Соединения лития с водородом

С водородом литий образует бинарное соединение – гидрид лития LiH. Это бесцветное или белое кристаллическое вещество. Примеси окрашивают кристаллы LiH в другой цвет. Гидрид лития является аналогом галоидных соединений – солью водородисто-водородной кислоты, что было доказано выделением водорода при электролизе расплавленного гидрида лития. Температура плавления гидрида лития 692 ± 2 °С. Его кристаллы имеют кубическую гранецентрированную решетку, параметр которой изменяется от 0,406 нм при комнатной температуре до 0,42 нм в точке плавления. Плотность гидрида лития изменяется от 0,7753 г/см³ при 293 К до 0,7593 г/см³ при плавлении.

Гидрид лития получают при взаимодействии тщательно очищенного газообразного водорода с расплавленным литием при высокой температуре. Реакция начинается при 400 °С и быстро заканчивается при температуре 710 °С. Происходящие иногда взрывы и воспламенения вызваны присутствием примесей в исходных продуктах. Процесс проводят в лодочках из химически чистого железа или в тиглях из армко-железа.

Гидрид лития можно также получить, гидрируя суспензию тонкоизмельченного лития в парафине. После завершения реакции парафин дают застыть, и в таком виде гидрид лития может храниться длительное время.

Теплота образования гидрида лития по реакции



равна $1844,0 \pm 8,0$ кДж/моль.

Гидрид лития является наиболее прочным из гидридов щелочных металлов. В отсутствии воздуха он плавится практически без разложения, при более высокой температуре весьма интенсивно разлагается. Давление диссоциации гидрида лития, Па, описывается уравнениями:

– в интервале температур 903...967 К (ниже температуры монотектики)

$$\lg P = 32,39 - \frac{23380}{T};$$

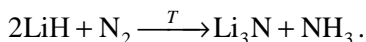
– в интервале температур 967...1131 К (выше температуры монотектики)

$$\lg P = 26,23 - \frac{17420}{T}.$$

Гидрид лития бурно реагирует с водой по уравнению

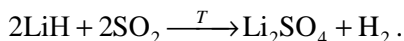


С кислородом на холоду гидрид лития не реагирует, реакция идет только при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$. При нагревании с азотом гидрид лития образует нитрид лития и аммиак:



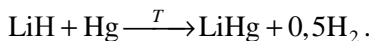
С сухим хлором при обычной температуре гидрид лития заметно не реагирует, при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ реакция идет со взрывом с образованием хлорида лития. Газообразный хлористый водород при нагревании с гидридом лития также образует хлорид лития.

При длительном нагревании до температуры $\sim 600^\circ\text{C}$ гидрид лития вступает в реакцию с серой, углеродом, кремнием, фосфором с образованием сульфида, карбида, силицида и фосфида лития. При слабом нагревании с сернистым газом гидрид лития реагирует по уравнению



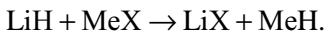
Газообразный аммиак при температуре ниже 320°C не реагирует с гидридом лития; в интервале температур $440\ldots 460^\circ\text{C}$ происходит бурное выделение водорода и образование чистого амида. Жидкий аммиак при обычной температуре образует амид. При нагревании реакция протекает бурно.

Ртуть на холоду не реагирует с гидридом лития, с кипящей ртутью протекает следующая реакция:

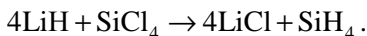


При высокой температуре гидрид лития бурно реагирует с оксидом кремния и силикатами; аппаратура из стекла, кварца или фарфора разъедается металлическим литием, выделяющимся в свободном состоянии.

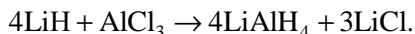
Гидрид лития вступает в реакцию обмена со многими неорганическими галогенидами, в результате чего образуется галогенид лития и новый гидрид:



Таким образом, например, может быть получен моносилан:



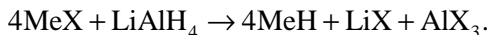
Гидрид лития реагирует почти со всеми хлоридами, иногда реакция протекает со взрывом. Он обнаруживает склонность к образованию двойных гидридов. При взаимодействии гидрида лития с хлористым алюминием образуется алюмогидрид лития:



Реакция протекает в эфирном растворе при комнатной температуре. Теплота образования алюмогидрида лития равна 101,09 кДж/моль. Он представляет собой белое нелетучее вещество кристаллической формы. Во влажном воздухе гидролизуетсся с выделением большого количества тепла, что может привести к воспламенению всего вещества. В атмосфере сухого воздуха алюмогидрид лития не воспламеняется даже при 130 °С. Медленное разложение алюмогидрида лития начинается при нагревании до 120 °С, процесс идет по уравнению



При быстром нагревании соединение плавится с разложением при 150 °С. Алюмогидрид лития растворим в различных органических растворителях (диэтиловый эфир, гидрофуран и др.), что имеет большое значение для аналитической химии и органического синтеза. Он используется для получения летучих гидридов по реакции обмена:



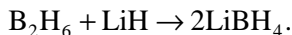
Таким образом могут быть получены гидриды бора, алюминия, кремния, германия, олова, мышьяка и сурьмы.

Алюмогидрид лития получил широкое распространение в органическом синтезе благодаря своим преимуществам перед другими восстановителями и гидрирующими агентами. Он гидрирует двойную связь «углерод – углерод», при взаимодействии с другими соединениями не приводит к побочным реакциям и не вызывает расщепления или конденсации. Часто соединения, трудновосстанавливаемые

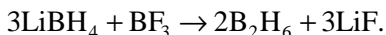
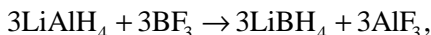
обычным методом вследствие пространственных затруднений, могут быть восстановлены с помощью алюмогидрида лития.

Реакции восстановления алюмогидридом лития отличаются большой чистотой получаемого металлического лития. Алюмогидрид лития является удобным реагентом для быстрого превращения кислородных соединений, например альдегидов, кетонов, кислот, ангидридов, сложных эфиров и галогеногидридов, в соответствующие спирты. Нитриды можно восстановить в первичные амины, а галогенопроизводные углеводородов – в соответствующие углеводороды без нарушения двойных или тройных связей, если они имеются в молекулах исходных соединений.

Большой интерес представляет также двойной гидрид лития и бора LiBH_4 , который может быть получен по реакции между дибораном и гидридом лития в среде этилового эфира:



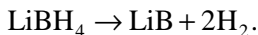
Борогидрид лития является промежуточным продуктом при получении диборана из алюминиогидрида лития и трифторида бора:



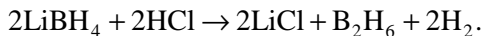
Борогидрид лития представляет собой белое кристаллическое нелетучее вещество плотностью $0,66 \text{ г/см}^3$, кристаллизующееся в орторомбической системе, элементарная ячейка имеет следующие размеры, нм: $a = 0,681$; $b = 0,443$; $c = 0,717$. Теплота образования борогидрида лития равна $185,34 \text{ кДж/моль}$.

Борогидрид лития быстро разлагается водой и спиртами. При комнатной температуре его растворимость в диэтиловом эфире равна $3,2 \text{ \% масс}$.

В термическом отношении борогидрид лития довольно стоек, он плавится при температуре выше 275°C с незначительным разложением. При продолжительном нагревании до температуры $275\ldots 280^\circ\text{C}$ выделяется водород:



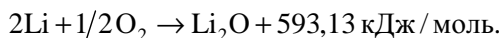
Двойной гидрид лития и бора легко образует диборан по реакции с хлористым водородом при температуре -80°C :



Особый интерес борогидрид лития представляет как источник водорода, так как массовая доля последнего в борогидриде составляет почти 19 %. При полном гидролизе 1 кг борогидрида лития выделяется при нормальных условиях 4100 л водорода. Массовая доля водорода в бородейтериде и боротритиде лития больше, чем в борогидриде лития, причем содержание водорода пропорционально атомной массе его изотопов. Боротритид лития содержит почти 40% трития.

1.1.3. Соединения лития с кислородом

Основное бинарное соединение лития с кислородом – оксид лития Li_2O – термодинамически очень прочное соединение:



Оксид лития – кристаллическое вещество белого цвета с ГЦК-решеткой и элементарной ячейкой, построенной из четырех молекул. Параметр решетки $a = 0,4628$ нм. Плотность соединения $2,013 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1570°C , температура кипения – около 2600°C . Энергию Гиббса образования оксида лития подсчитывают по следующим уравнениям:

- для твердого лития $\Delta G = -142500 + 122,6 T$, Дж/моль ($0 \dots 179^\circ\text{C}$);
- для жидкого лития $\Delta G = -596505 + 33,0 T$, Дж/моль ($179 \dots 1000^\circ\text{C}$).

При повышенных температурах оксид лития сублимирует, давление пара оксида лития в интервале температур $1383 \dots 1506^\circ\text{C}$ может быть подсчитано по уравнению

$$\lg P \text{ (кПа)} = 9,47 - 18400/T.$$

Состав пара над оксидом лития при 1400 K [25] приводится в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Состав пара над оксидом лития

Компонент пара	Li	O	Li_2O	LiO
P , Па	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$5,78 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$
Состав пара, %	72,2	18,0	9,5	0,3

В присутствии следов влаги испарение оксида лития сопровождается образованием газообразного гидроксида лития, устойчивого до 2000 °С.

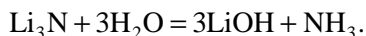
Расплавленный оксид лития сильно корродирует большинство материалов, особенно при температуре выше 1000 °С. При температуре ниже 1000 °С платина, золото, никель устойчивы при контакте с оксидом лития. Алюминий, магний, кремний при температуре выше 1000 °С восстанавливают оксид лития до металла.

1.1.4. Соединения лития с азотом

Литий – единственный из всех щелочных металлов реагирует с азотом, образуя при этом *нитрид лития* Li_3N . Реакция протекает уже при обычной температуре во влажном воздухе. В токе сухого азота реакция протекает в 10–15 раз быстрее, чем на воздухе, и литий полностью переходит в нитрид. При нагревании реакция протекает весьма энергично, с воспламенением.

На скорость реакции образования нитрида лития влияют различные примеси. Добавление калия ускоряет взаимодействие лития с азотом; присутствие магния и алюминия, наоборот, замедляет процесс. Кислород и водород также являются ингибиторами реакции взаимодействия лития с азотом. Присутствие в азоте кислорода или водорода в количестве более 14 и 3,5 % объемн. соответственно полностью предотвращает эту реакцию; при наличии кислорода или водорода в азоте в меньших количествах реакция образования нитрида лития резко замедляется. Во влажном азоте (при давлении паров воды в 1467 Па) процесс образования нитрида лития в отдельных случаях замедляется.

Нитрид лития в отраженном свете имеет зеленоватый металлический блеск, а в проходящем свете – рубиново-красную окраску. Его плотность $1,29 \text{ г/см}^3$, температура плавления $813 \pm 1 \text{ °С}$. До температуры 360 °С нитрид лития неэлектропроводен, выше этой температуры его электропроводность быстро нарастает. Нитрид лития быстро изменяется на воздухе, поэтому должен храниться в атмосфере азота; он энергично реагирует с водой по уравнению

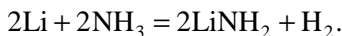


При нагревании в атмосфере водорода нитрид лития переходит в гидрид с одновременным образованием аммиака; в свою очередь,

при несколько более сильном нагревании гидрида в атмосфере азота может быть получен нитрид. При том, и другом направлении реакции промежуточными продуктами являются амид LiNH_2 и имид Li_2NH лития.

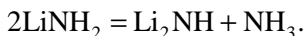
Нитрид лития весьма реакционноспособен, особенно при нагревании до $800\text{ }^\circ\text{C}$: разъедает железо, никель, медь, платину, кварц, фарфор.

Амид лития LiNH_2 аналогично амидам других щелочных металлов может быть получен электролизом растворов галоидных солей лития в жидком аммиаке, а также по реакции между жидким аммиаком и литием в присутствии железа в качестве катализатора:



Амид лития – белое кристаллическое вещество тетрагональной структуры с параметрами решетки, нм: $a = 0,5016$, $c = 1,022$. Элементарную ячейку образуют восемь молекул LiNH_2 . Температура плавления амида лития $373...375\text{ }^\circ\text{C}$. Расплавленный амид лития становится зеленым, при охлаждении возвращается белая окраска.

Амид лития медленно разлагается на воздухе; при сильном нагревании процесс идет очень энергично, но без воспламенения; при нагревании до $450\text{ }^\circ\text{C}$ процесс разложения идет по реакции



Амид лития спокойно растворяется в холодной воде; раствор имеет щелочную реакцию; в горячей воде протекает процесс гидролиза с образованием гидроксида лития и аммиака. При пониженной температуре ($-33\text{ }^\circ\text{C}$) амид лития легко реагирует с серой и селеном. При растворении в хлористоводородной кислоте образуются хлориды аммония и лития, при реакции кристаллического амида лития с концентрированной хлористоводородной кислотой выделяется свободный аммиак.

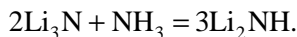
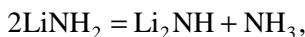
Амид лития слегка разъедает стекло. Он плохо растворим в жидком аммиаке, слабо растворяется в спирте, при нагревании растворимость повышается, при этом выделяется аммиак.

Имид лития Li_2NH может быть получен с хорошим выходом при термическом разложении амида лития. Чтобы избежать разложения имида, процесс ведут следующим образом: сначала амид выдерживают в вакууме при $360\text{ }^\circ\text{C}$ до прекращения выделения аммиака, а затем медленно нагревают до $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Имид лития – белая раковистая масса, имеющая местами на поверхности металлический блеск. При действии солнечного света имид окрашивается в кирпично-красный цвет, что объясняется превращением его в амид и нитрид:

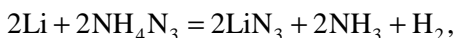


При нагревании в вакууме до температуры $\sim 600^\circ\text{C}$ окраска исчезает и вновь образуется имид:

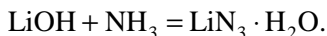


Теплота образования имида лития из элементов 2Li , H , N равна $+237,7$ кДж. Имид лития изоморфен с оксидом лития; постоянная решетки равна $0,504$ нм. Плотность имида лития равна $1,48$ г/см³. Имид лития реагирует с этиловым и амиловым спиртами, пиридином, анилином и хинолином, разлагает хлороформ. В толуоле, бензоле, эфире нерастворим.

Азид лития LiN_3 получается действием аммиачного раствора азид-да аммония на литий:

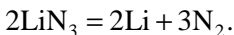


а также по реакции



После выпаривания раствора на воздухе выпадают бесцветные блестящие игольчатые кристаллы.

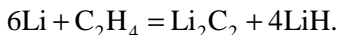
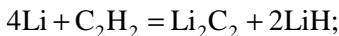
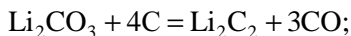
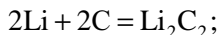
Азид лития представляет собой пикообразные, анизотропные, весьма гигроскопичные кристаллы, иногда образующие веерообразные группы. При ударе азид лития не взрывается, но при нагревании разлагается со взрывом по реакции



1.1.5. Соединения лития с углеродом

Карбид лития Li_2C_2 может быть получен несколькими способами: непосредственным соединением лития и углерода в вакууме при высокой температуре; восстановлением карбоната лития углем в элек-

трической печи; нагреванием металлического лития с углем в токе ацетилена, без угля – в токе ацетилена или этилена:

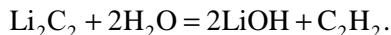


Теплота образования карбида лития из элементов по реакции 2C (алмаз) + 2Li (тв) $\rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2$ равна, по данным Гунтца, 47,4 кДж/моль, по данным Форкранда – 40,55 кДж / моль [4].

Карбид лития – бесцветное хрупкое кристаллическое вещество плотностью 1,65 г/см³. При нагревании карбид лития диссоциирует на металлический литий и графит. Если нагревание происходит в атмосфере водорода, то частично отщепляется углерод, и тем легче, чем больше давление водорода. Эта закономерность наблюдается при нагревании до 600 °С, выше этой температуры влияние водорода не наблюдается.

Карбид лития является сильным восстановителем. На холоду он сгорает в парах фтора и хлора, при легком нагревании сгорает в парах брома и йода, при сильном нагревании воспламеняется в атмосфере кислорода, серы, селена, при нагревании в парах фосфора образуется фосфид. Карбид лития реагирует с мышьяком при температуре ~ 600 °С; при температуре плавления окисляется бертолетовой солью, нитратом калия; при сплавлении с гидроксидом калия разлагается с выделением тепла. Концентрированные кислоты реагируют с карбидом лития медленно.

При сплавлении карбида лития с хлоридами калия и натрия выделяется углерод. Если к этой смеси добавить гидрид лития, то карбид лития растворяется в ней без разложения. При электролизе такого расплава на аноде наблюдается выделение углерода, а на катоде – эквивалентного количества водорода, т.е. карбид лития, по-видимому, полностью распадается на ионы. Расплавленный хлорид лития восстанавливается карбидом лития до Li_2Cl_2 ; реакция обратима, равновесие наступает при высокой температуре. При взаимодействии карбида лития с водой образуется ацетилен и гидроксид лития:



Если раствор лития в жидком аммиаке насытить ацетиленом при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, то выделяются ромбоэдрические прозрачные кристаллы, похожие под микроскопом на исландский шпат и имеющие состав $\text{Li}_2\text{C}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. При соприкосновении с водой или с хлором соединение сгорает с образованием черного остатка; загорается в атмосфере углекислого и сернистого газа; легко диссоциирует в токе водорода с образованием карбида лития.

1.1.6. Соединения лития с кремнием

Силицид лития Li_6Si_2 может быть получен при нагревании кремния с избытком лития в никелевой чашке. Избыток лития отгоняется затем в вакууме при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Силицид лития представляет собой мелкие блестящие, весьма гигроскопичные кристаллы темно-синего цвета. Плотность — $1,12\text{ г/см}^3$. При нагревании в вакууме до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ разлагается на пары лития и аморфный кремний. При нагревании до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере водорода силицид лития не изменяется, при более высокой температуре образуется гидрид лития. При слабом нагревании на воздухе, в атмосфере хлора или фтора силицид лития воспламеняется; с парами брома и йода реагирует при температуре $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. При взаимодействии расплавленной серы с силицидом лития образуются сульфид и полисульфид лития; селен, теллур и фосфор реагируют аналогично. Мышьяк и сурьма при температуре $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуют с силицидом лития сплавы. При слабом нагревании силицида лития в токе хлористого водорода образуется хлористый литий, четыреххлористый кремний и водород.

Силицид лития является сильным восстановителем. При температуре $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ он восстанавливает оксиды железа, алюминия, марганца до металлов; серный ангидрид — до серы и сероводорода; с азотной кислотой реагирует со взрывом. Силицид лития бурно реагирует с водой, выделяя смесь водорода, моносилана и дисилана.

Силикаты лития. Литий образует с кремнекислотой целый ряд соединений. Изучение системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (рис. 1.7) показало, что из расплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, содержащего от 18,2 до 50,3 % масс. оксида лития, кристаллизуется три соединения: ортосиликат лития Li_4SiO_4 , метасиликат лития Li_2SiO_3 и дисиликат лития $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Расплав с содержанием оксида лития более 50,3 % масс., или 67,2 % мол., не удалось исследовать из-за летучести оксида лития. Ортосиликат лития

плавится при 1256 °С, по-видимому, инконгруэнтно. Метасиликат лития Li_2SiO_3 плавится конгруэнтно при 120 °С. Дисиликат лития $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ плавится инконгруэнтно при 1032 °С с отщеплением кристаллов метасиликата. Эвтектической точке *A* соответствует 19,9 % масс. или 30,6 % мол. оксида лития и температура 1027 °С, эвтектической точке *B* соответствует 45 % масс., или 62,3 % мол., оксида лития и температура 1022 °С. Результаты кристаллооптического анализа совпадают с данными термографического анализа.

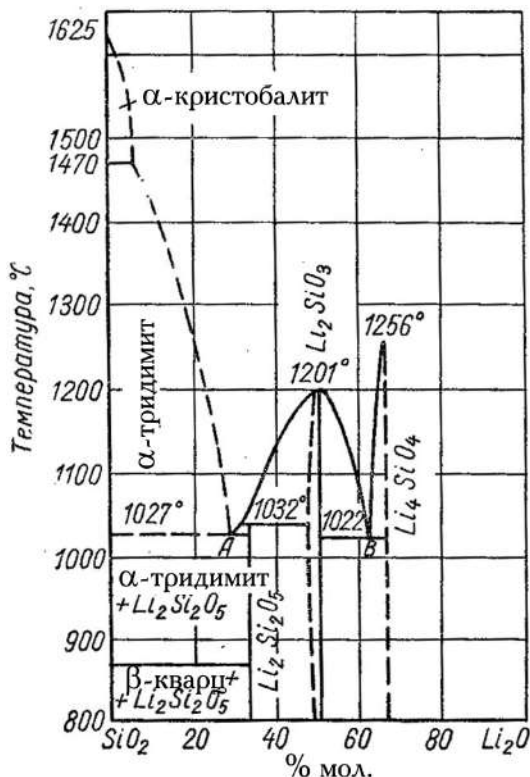


Рис. 1.7. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

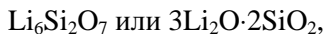
Известны следующие силикаты лития:

– моносиликаты: Li_8SiO_6 или $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$,

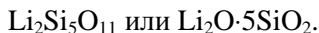
Li_4SiO_4 или $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (ортосиликат),

Li_2SiO_3 или $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (метасиликат);

– дисиликаты:



– пентасиликат:



Метасиликат лития Li_2SiO_3 можно получить разложением лепидолита гидроксидом натрия при 500 °С. При этом образуются кристаллы метасиликата Li_2SiO_3 , не содержащие других катионов, фторид лития, нефелины натрия и калия, не содержащие лития, и канкринит вследствие загрязнения гидроксида натрия карбонатом. Метасиликат лития можно получить также сплавлением карбоната лития и диоксида кремния в угольной трубке. При этом продукт загрязняется карбонатом лития; для получения чистого метасиликата процесс рекомендуется проводить в платиновой посуде. Чистые кристаллы Li_2SiO_3 можно получить нагреванием смеси $2\text{Li}_2\text{O} + 5\text{SiO}_2$ с хлоридом лития в течение 6 ч при температуре ~ 600 °С. Метасиликат лития существует в виде длинных шестигранных ромбических призм с углом $120^\circ 30'$, в виде слюдоподобной кристаллической массы или в виде аморфного вещества – в зависимости от способа получения. Плотность кристаллического вещества $2,52 \text{ г/см}^3$.

1.2. Области применения и структура потребления

Как уже было отмечено, наиболее значимой областью использования лития в ближайшее время может быть энергетика в лице ее наиболее перспективного направления – термоядерной энергии. Для этих целей будет использоваться не более 6,5 % всего лития (по содержанию изотопа лития-6 в природной смеси). Совокупная потребность лития для термоядерной энергетики США к 2050 г., по оценке Горного бюро, составит 500 тыс. т [5]. Изотоп лития-7 может использоваться и уже используется во многих отраслях промышленности. Стоит отметить, что в этих отраслях в настоящее время используется природная смесь изотопов. Разделение изотопов требуется только в термоядерном секторе (в том числе и для функционирования ядерного щита России).

Поэтому во всех маркетинговых исследованиях в качестве объекта исследования обычно фигурирует природная смесь изотопов, т.е. природный литий и его соединения.

На рис. 1.8 приводится гистограмма потребления литиевой продукции по отраслям [6]. Видно, что в мировом использовании литие-

вой продукции на первое место в последнее время выходит производство литиевых химических источников тока (ЛХИТ) – 25 %. Распределение литиевой продукции по отраслям по отдельным странам значительно отличаются друг от друга. В алюминиопроизводящих странах на первое место выходит использование литиевых солей при электролитическом получении алюминия. Так, алюминиевые заводы США производят более 20 % от общемировой выработки алюминия, потребляя при этом 30 % карбоната лития, направляемого в алюминиевую промышленность. Канада производит более 10 % алюминия и также потребляет около 30 % карбоната лития [7]. После 2000 г. в связи с реорганизацией алюминиевой промышленности доля литиевых соединений значительно сократилась.

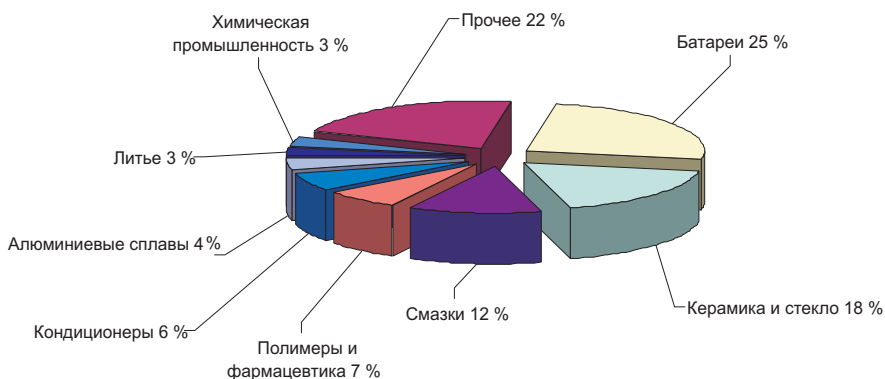


Рис. 1.8. Потребление литиевой продукции по отраслям (2009 г.)

Добавление карбоната лития (1...3 %) в криолит-глиноземный расплав позволяет понизить температуру электролита на 10...20 °С, повысить его электропроводность и снизить вязкость. При этом выделение фтора в атмосферу снижается на 20...30 %.

В алюминиевой промышленности России литиевые соединения для интенсификации электролиза практически не используются. Это приводит к отставанию от зарубежного уровня, значительному перерасходу энергии и повышению экологического давления на природу в районах деятельности алюминиевых заводов. Возможно, использование импортного карбоната лития на российских заводах считается из-за его высокой стоимости нерентабельным. Однако многочисленные исследования по созданию литийсодержащего глинозема [8], по полу-

чению литиевых соединений из гидротермального сырья [9–11] позволяют решить вопросы снижения себестоимости применения литиевых соединений при электролизе алюминия в условиях России. В работах отмечается, что кроме экономического эффекта, использование литиевых добавок позволит значительно улучшить экологическую обстановку в алюминиопроизводящих районах. Однако владельцы алюминиевых заводов не спешат воспользоваться этими разработками.

Вопросы модернизации алюминиевых заводов в России обсуждались научной общественностью еще в 2001 г. на Международной конференции «Металлургия легких металлов на рубеже веков. Современное состояние и стратегия развития» в Санкт-Петербурге [12, 13].

В настоящее время, когда страна переходит на инновационный путь развития и модернизацию промышленности, вопросы внедрения литийсодержащих соединений в алюминиевую промышленность являются весьма актуальными. Более того, в научно-исследовательских работах решен также вопрос утилизации лития из отходящих газов алюминиевых ванн, что еще больше повышает рентабельность использования литиевых добавок и решает экологические проблемы.

Таким образом, при модернизации в алюминиевой промышленности необходимо использовать литиевые добавки, которые можно получать в основном из гидротермального сырья России и литиевых отходов.

Одним из важных секторов промышленности, где используются литиевые соединения, по оценкам различных маркетинговых исследований, следует считать *производство стекла, керамики и строительных материалов*.

Соединения лития в керамической и стекольной отраслях промышленности применяют с целью снижения температуры спекания керамических материалов, а также при изготовлении изделий с высокой термической стойкостью. В последнем случае удастся создавать материалы с чрезвычайно низким или даже отрицательным коэффициентом теплового расширения. Использование оксида и алюминатов лития позволяет получать стекла и ситаллы с большей текучестью, низким коэффициентом теплового расширения, повышенным электрическим сопротивлением. Добавление лития в стекла делает их проницаемыми в ультрафиолетовом диапазоне излучения. Некоторые соли лития, например карбонат, сульфат и гидроксид, ускоряют затвердевание цемента, понижают его влагопроницаемость.

В этом секторе промышленности в основном используется природный сподумен, поставщиком которого на внешний рынок является Австралия. Компания Talison Minerals Pty., Ltd (бывшая Sons of Gwalia Ltd.) – ведущий производитель литийсодержащих минералов в мире. Компания, способная выпускать до 60 % мирового объема литиевого концентрата, производит сподуменовый концентрат из сырья, добываемого на шахтах Greenbushes в Западной Австралии и поставляет на рынок от 2,2 до 3,5 % производимого в мире лития. Сподуменовый концентрат, производимый этой фирмой, высокого качества, так как практически не содержит оксидов железа и поэтому высоко ценится на мировом рынке.

Отходы этого сектора промышленности практически не перерабатываются, так как литий в них находится в очень прочных химических соединениях и при более низком содержании, чем в концентратах. Кроме того, такие литиевые отходы не представляют и экологической опасности.

В связи с бурным развитием производства синтетического каучука и термоэластопластов повышается спрос на литиевые соединения в области органического синтеза и производства смазочных материалов. Например, в США в 2000 г. эта область использования лития вышла на 3-е место после алюминиевой промышленности и производства стекла и керамики. Отмечается рост потребления лития в таких традиционных сферах его применения, как производство бутил- и гексиллития, органический синтез, производство каучука, консистентных смазок. Известно использование каталитических свойств лития при синтезе термоэластопластов, применяемых при изготовлении изделий и композиций, модификации смазочных масел, изготовлении клеев-расплавов. Использование лития позволяет получать жидкие каучуки с молекулярной массой 500...1000. Сюда же можно отнести и использование литиевых соединений при производстве синтетических волокон.

Эта область использования лития дает наибольшее количество литиевых отходов, так как здесь литий используется как катализатор и в значительной степени переходит в отходы. За последние годы переработке этой категории отходов уделялось значительное внимание [14–16].

Производство легких сплавов. Литий является одним из наиболее перспективных легирующих компонентов при получении алюминиевых и магниевых сплавов. Отмечается, что сплавы систем Al–Mg–Li–Zr и Al–Li–Cu являются наиболее перспективными сплавами для аэро-

космической техники. При содержании лития 2...3 % плотность сплавов снижается на 10 %. Введение лития значительно упрочняет алюминий при термообработке, повышает модуль упругости и коррозионную стойкость. Это позволяет на 20 % снизить массу летательных аппаратов и получить значительную экономию по расходу топлива. Рост потребления лития в производстве алюминий-магниевого сплава в ближайшие 15 лет может составить 5...6 % в год [17–19].

При производстве сплавов литий в отходы переходит либо в виде металлической составляющей, либо в виде шлаков. Металлические отходы после переплавки могут быть использованы для производства деталей в изделиях, работающих в менее экстремальных условиях, чем авиация и ракетная техника. Попытки утилизации лития из шлаковых составляющих были сделаны в работах [20–22].

Небольшие добавки других литиевых соединений важны для многих отраслей промышленности. Например, хлорид и бромид лития используют в промышленном кондиционировании воздуха и в системах снижения влажности, а также в производстве сложного текстиля. Дезинфицирующие средства, так же как и сухие отбеливатели для бытовых целей, содержат гипохлорит лития. Металлический литий применяется для удаления примесей из бронзы и меди, а безводный хлорид лития используется как компонент флюса при работе с трудно поддающимися сварке металлами, такими как сплавы на основе алюминия и стали.

Специфика применения солей лития в многочисленных отраслях промышленности обуславливает различие требований к химическому составу одних и тех же товарных продуктов. Карбонат лития, используемый в производстве стекла, керамики и глазури, а также для электролиза алюминия, существенно отличается по составу от карбоната, применяемого в фармацевтике и при производстве высокочистых химических соединений. Последний значительно чище, и число лимитируемых примесей в нем шире.

Вопросы утилизации лития из этих менее тоннажных производств еще ждут своего решения.

Наиболее динамично развивающейся областью использования лития является производство химических источников тока с литиевым анодом (ЛХИТ). Спрос на металлический литий в указанной области непрерывно возрастает. Например, потребление металлического лития в Японии для производства ЛХИТ в 2000 г. составило 140 т, ак-

кумуляторов – 230 т, а мировое производство последних ежегодно возрастает на 20...25 % [18, 19].

1.3. Сырьевая база литиевой промышленности и основные производители

Литий широко распространен в природе. Он обнаружен во многих горных породах, почвах, соляных рассолах, морской воде, растительных и животных организмах. Концентрация лития в образованиях незначительная, и поэтому литий относится к группе редких элементов. Кларк лития, по А.П. Виноградову, $6,5 \cdot 10^{-3}$ % масс. Li или 0,01 % масс. Li_2O . В природе литий находится только в виде соединений.

Литий концентрируется главным образом в кислых изверженных и осадочных породах.

Содержание лития в почвах колеблется от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $6,9 \cdot 10^{-3}$ % масс.; в морской воде лития содержится $1,5 \cdot 10^{-5}$ % масс.; в растениях и организмах животных литий был обнаружен еще в XIX в. Способность накапливать литий у морских организмов выражена сильнее, чем у пресноводных и наземных; среди морских растений носителями лития являются красные и бурые водоросли. Некоторые наземные растения содержат значительные количества лития (десятичные доли процента живого веса) и образуют так называемую литиевую флору.

Литий в природе тесно ассоциирует с натрием. В гранитных пегматитах литиевые минералы (сподумен, петалит, циннвальдит, амблигонит, лепидолит) встречаются обычно в альбитизированных типах. В щелочных пегматитах литиевые минералы (полилитинит, ирвингит, тайниолит) встречаются в телах, богатых натрием. В пегматито-пневматолитовых криолитовых месторождениях встречается литиевый минерал криолитинит. В осадочных месторождениях литий концентрируется в рапе соляных озер.

Литий, будучи одновалентным катионом, близким к натрию, в то же время почти всегда находится в шестерной координации и во всех минералах играет такую же роль, как Mg, Fe или Al, а не как Na и K. Вследствие малой величины его ионного радиуса (0,068 нм) и близости к ионным радиусам Mg, Fe и Al литий легко входит в состав многих магнезиально-железистых минералов (биотит, амфиболы, турмалины).

В табл. 1.7 приведены характеристики основных минералов лития; наибольшее значение имеют такие минералы, как сподумен, лепидолит, циннвальдит и петалит.

Таблица 1.7

Классификация литиевых минералов

Клас-сы	Подклассы	Название минерала	Формула	Содержание Li ₂ O, % масс.
Силикаты	С непрерывными цепочками тетраэдров	Сподумен	LiAl [Si ₂ O ₆]	8,1
		Бикитаит	LiAl [Si ₂ O ₆]·H ₂ O	6,51
	Со сдвоенными непрерывными цепочками тетраэдров	Гольмквистит	Li ₂ (Mg,Fe) ₃ ·(Fe ³⁺ ,Al) ₂ × × [Si ₄ O ₁₁] ₂ ·(OH) ₂	2,13
	С непрерывными слоями тетраэдров	Лепидолит	KLiAl [Si ₄ O ₁₀] [F,OH] ₂	1,23...5,90
		Циннвальдит	KLiFeAl [Si ₃ AlO ₁₀](F,OH) ₂	3,0...3,5
		Тайниолит	KLiMg ₂ Si ₄ O ₁₀ F ₂	3,70
		Полилит-ионит	KLi ₂ Al [Si ₄ O ₁₀] F ₂	—
		Битиит	Ca ₄ (Li,Be,Al) ₁₂ [(Si,Al) ₄ O ₁₀][OH] ₂₀	2,73
		Кукеит	LiAl ₄ [Si ₃ AlO ₁₀] [OH] ₈	0,80...4,33
		Мамандонит	H ₂₄ Li ₄ Al ₁₄ B ₄ Si ₆ O ₅₃	3,97
	Каркасные	Эвкриптит	Li [AlSiO ₄]	11,9
		Петалит	(Li, Na) [AlSi ₄ O ₁₀]	4,9
Фосфаты	Нормальные безводные	Группа трифилина – литиофилита	Li(Fe, Mn) PO ₄	9,5...9,6
		Сиклерит	Li (Mn, Fe) PO ₄	3,26...4,89
	Основные безводные	Группа амблигонита – монтебразита	LiAl [PO ₄] (OH, F)	10,1
		Ежеkit	Na ₄ CaAl ₂ [PO ₄] [F, OH] ₄ O	—
		Таворит	LiFe ³⁺ [PO ₄](OH)	7,64
		Литиофосфат	Li ₃ [PO ₄]	37,07
Бораты	Нормальные безводные ортобораты	Родицит	KNaLi ₄ Al ₄ Be ₃ B ₁₀ O ₂₇	—
Фториды	—	Криолитионит	Li ₃ Na ₃ Al ₂ F ₁₂	5,60

Промышленное значение в настоящее время имеют сподуменовые, петалитовые и лепидолитовые минералы, образующие значительные рудные залежи. Другие минералы могут иметь промышленное значение в процессах обогащения различных комплексных редкометальных руд. Во многих случаях они уходят в хвосты и в будущем могут рассматриваться как техногенные ресурсы лития. Например, при обогащении редкометальных флюоритовых руд в хвосты уходят соединения лития и бериллия. Ежегодно в хвостах Ярославского ГОКа накапливается 4000 т Li_2O и 400 т BeO . Содержание Li_2O в хвостах составляет 0,26 %.

Мировая добыча лития в настоящее время с точки зрения используемого сырья четко делится на две группы. Там где литий используется в керамической и стекольной промышленности разрабатываются коренные месторождения. Среди мировых производителей минеральных концентратов следует отметить Австралию, Канаду, Бразилию и Китай.

Для отраслей, где литий используется в виде солей или металла, экономически более выгодно разрабатывать гидроминеральные месторождения лития. Если оценивать общие ресурсы лития (по данным USGS) в 13 млн т, то на гидротермальные источники приходится 76 %.

Гистограммы на рис. 1.9 иллюстрируют распределение лития по двум видам сырья и показывают основных производителей лития из этих источников [6, 18, 22].

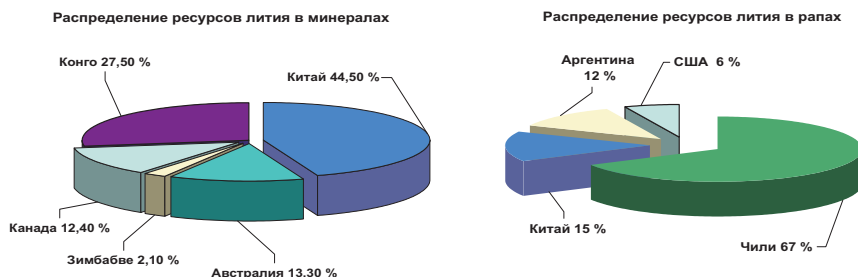


Рис. 1.9. Распределение ресурсов лития по видам сырья и производителям

На рис. 1.10 показана динамика общей мировой добычи в пересчете на металл на временном отрезке с 1990 по 2008 г. и распределение добычи лития по странам в 2009 г.

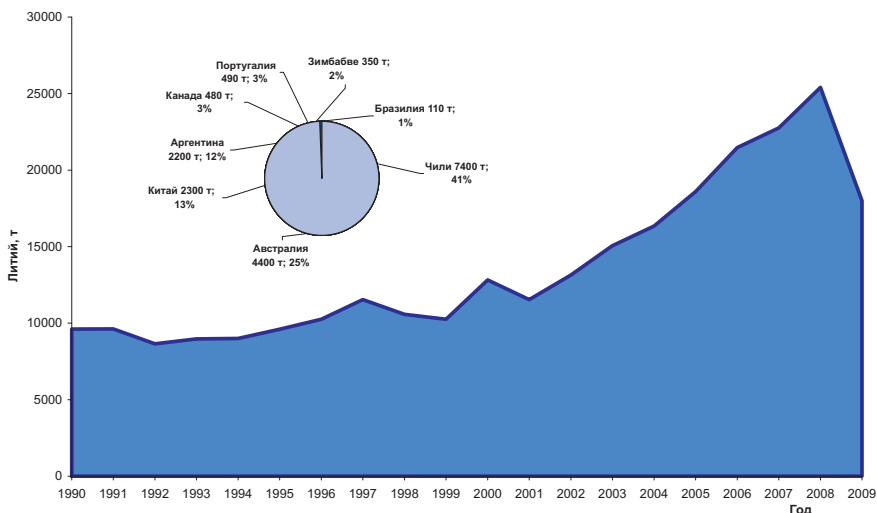


Рис. 1.10. Динамика распределения общей добычи лития в мире и по странам-производителям

Как уже отмечалось, наблюдается устойчивый рост производства и потребления лития в мире. Так, с 1990 по 2009 г. добыча лития возросла почти в три раза.

Подавляющая часть подтвержденных запасов лития заключена в литийсодержащей рапе, где он присутствует в виде различных соединений (в основном сульфатов и хлоридов) при среднем содержании Li_2O от менее 0,01 до 0,5 %. Рассолы обогащены соединениями калия, натрия, брома, кальция и др. Месторождения литийсодержащих рассолов встречаются в мелководных бассейнах пустынных областей или в соляных озерах континентальных бассейнов, простираются на несколько десятков квадратных километров и залегают на глубине до 200 м от поверхности. Они характеризуются крупными запасами – в целом более 200 тыс. т лития.

Основными производителями лития из рапы в настоящее время являются Чили и США. Гистограмма на рис. 1.11 дает представление об основных производителях лития из гидроминерального сырья [6, 18].

Месторождение Salar de Atacama (Чили) является самым крупным литиевым месторождением в мире. По оценкам на 2008 г., его запасы до глубины 30 м составляют около 7 млн т. На месторождении рабо-

тают две чилийские компании – SQM (Sociedad Quimica y Minera de Chili S.A), выпускающая 30 тыс. т карбоната лития в год, и SCL (Sociedad Chilena de Lito). На этом же месторождении работает и американская компания Chemical Foote Corp. Кроме того, компания производит карбонат лития из рапы на предприятии Silver Peak в штате Невада. В сумме американская компания производит более 20 тыс. т карбоната лития в год. Вторая крупная американская компания FMC Corp. с 1998 г. разрабатывает месторождение Salar de Hombre Muerto в Аргентине, производя 12 тыс. т карбоната лития и 6 тыс. т хлорида лития в год.

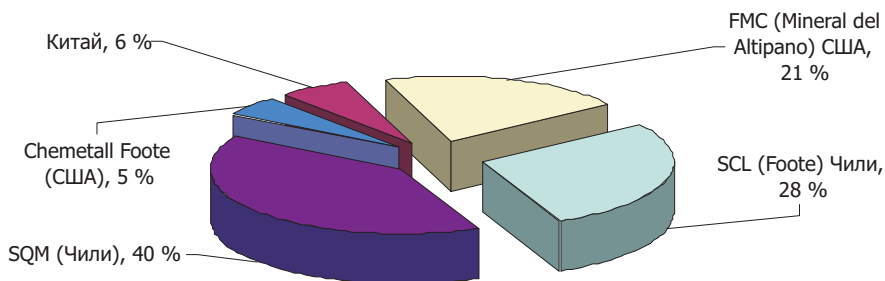


Рис. 1.11. Основные производители литиевой продукции из гидроминерального сырья

Две китайские компании Tibet Lithium New Technology Development Co. и CITIC Guoan Lithium Science Technology Co. производят литий из гидроминерального сырья. Первая производит 5 тыс. карбоната лития в год из рапы месторождения Zabayu Salt Lake в Восточном Тибете, вторая – 35 тыс. т на месторождении Tailinaier Salt Lake в провинции Qinhal [23].

С редкометалльными гранитными пегматитами за рубежом связано около 25 % запасов лития. Литиевые минералы представлены сподуменом, петалитом, лепидолитом, амблигонитом и эвкриптитом. Содержание Li_2O в разрабатываемых пегматитовых месторождениях составляет 1,3...3 %, иногда более, минимально промышленное – 1 %.

Основными типами литиеносных пегматитовых месторождений являются сподуменовые (альбит-сподуменовые) Кингс-Маунтин, Манон-Китотоло и др. и поллуцит-сподумен-танталитовые (сподумен-микроклин-альбитовые): Гринбушес, Бикита, Берник-Лейк и др.

Сподуменовые пегматиты отличаются крупными запасами (более 70 тыс. т Li) и относительно простым минеральным составом; они представлены параллельными жильными крутопадающими линейно вытянутыми телами длиной от 1...3 до 15...20 км, протягивающимися вдоль региональных зон разломов, вертикальный размах сподуменового оруденения достигает 3...3,5 км.

Краткие сведения о крупнейших литиевых месторождениях гидроминерального сырья и редкометалльных пегматитов приведены в табл. 1.8 [1, 9].

Таблица 1.8

Крупнейшие зарубежные месторождения лития

Месторождение, страна	Концентраты лития	Подтвержденные запасы Li, тыс. т	Содержание Li ₂ O, %	Другие полезные компоненты
<i>Литиеносная рапа</i>				
Салар-де-Атакама, Чили	Рассолы	1350	0,3	K, Na, Mg, B
Салар-де-Уюни, Боливия	Рассолы	5400	0,05	K, Na, Mg, B
Сильвер-Пик, США	Рассолы	40	0,04	K, Mg, Na
Солар-де-Хомбре Муэрто, Аргентина	Рассолы	850*	0,06...0,065	K, Na
<i>Редкометалльные гранитные пегматиты</i>				
Манон-Китотоло, Заир	Сподумен	320*	1,4	Ta, Nb, Sn
Кингс-Маунтип, США	Сподумен	360	1,5	Be
Берник-Лейк, Канада	Сподумен, петалит, лепидолит	65	3,0	Ta, Cs, Be, Rb
Гринбушес, Австралия	Сподумен	570	2,9 (в богатой зоне до 4,0)	Sn, Nb, Ta
Бикита, Зимбабве	Петалит, сподумен, амблигонит	30	3,0	Sn, Be, Cs, Ta

* Извлекаемые запасы.

Данные по запасам приведены по оценкам на 2000 год. В табл. 1.8 не вошли запасы лития в рапе аргентинского месторождения Салар-де-Хомбре Муэрто (извлекаемые – 850 тыс. т), а также запасы лития

в Китае, связанные с редкометалльными пегматитами (Коктогай), гранитами (Йичунь) и литиеносными рассолами (Цайдамский бассейн).

На гистограмме (рис. 1.12) приведены производители литиевой продукции из минерального сырья [6].

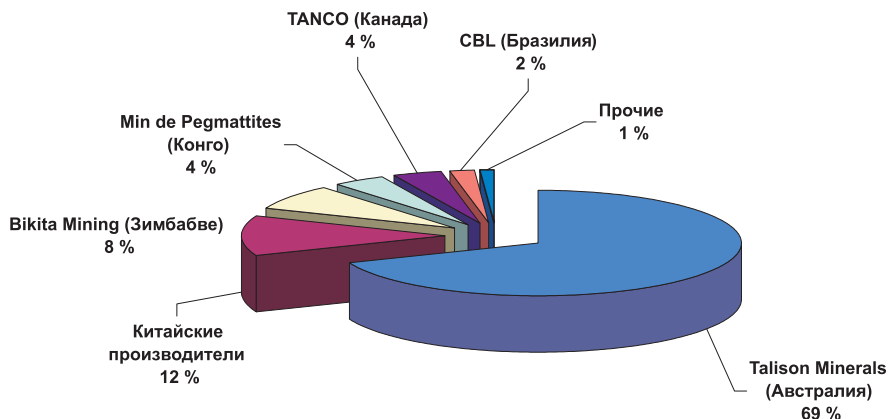


Рис. 1.12. Основные производители литиевой продукции из минерального сырья

Крупнейшим производителем литиевых минеральных концентратов является австралийская компания Talison Minerals Pty., Ltd, разрабатывающая крупнейшее в мире месторождение сподумена и танталита Greenbushes. Компания удовлетворяет 60% спроса на сподуменовый концентрат.

Компания Galaxy Recourse Limited получает литий из сподуменового месторождения Mt. Cattlin (Ravensthorge, Western Australia). В 2009 г. компания подтвердила намерение строить перерабатывающий завод в Китае по производству карбоната лития на территории Международного парка химической промышленности (Yangtze River). Общие запасы лития в Австралии оцениваются USGS в 220 тыс. т.

Канадская компания Tantalum Mining Corp. (TANCO) на своем руднике, расположенном в провинции Manitoba, выпускает очень богатый сподуменовый концентрат с содержанием 7,25 % Li_2O . Другая канадская фирма Avatan Ventures, расположенная в провинции Ontario, ведет работы на пегматитовом месторождении Big Whopper. Общие запасы лития в Канаде оцениваются USGS в 360 тыс. т.

Доминирующим производителем литиевой продукции является *Зимбабве*. Фирма *Bikita Mining*, разрабатывающая пегматитовое месторождение *Bikita*, производит петалитовый концентрат. Общие запасы лития в *Зимбабве* оцениваются в 27 тыс. т.

Крупнейшее месторождение литийсодержащих пегматитов находится в округе *Мапопо – Конго (Заир)*.

Запасы бразильских пегматитовых месторождений, расположенных в районе *Minas Geraus*, оцениваются в 910 тыс. т. Несколько больше запасы лития в Китае – 1,1 млн т.

Таким образом, производство литиевой продукции из природного сырья смещается в сторону разработок гидроминеральных источников. Это обусловлено значительно меньшими издержками при разработке гидроминеральных источников. В связи с этим уже в 1998 г. цены на литиевую продукцию резко снизились. На рис. 1.13 приведена динамика роста производства лития из гидроминерального и рудного сырья, а также динамика цен за этот период.

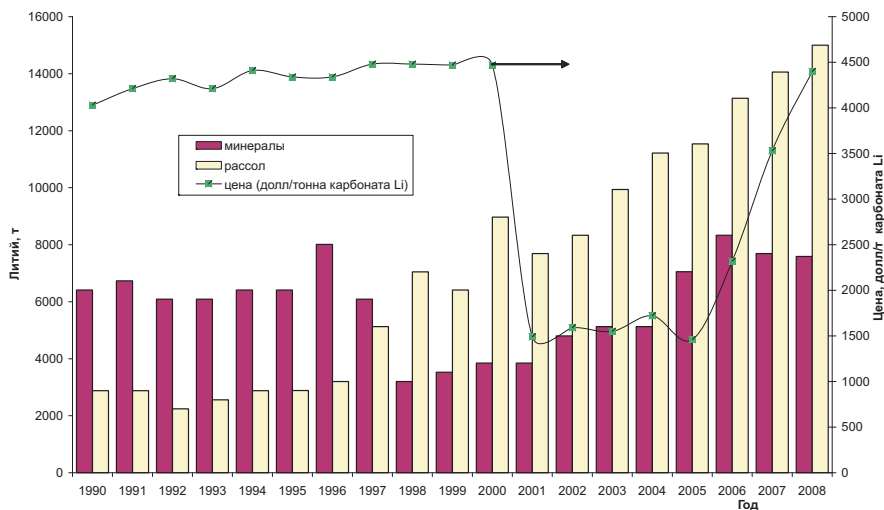


Рис. 1.13. Динамика производства лития из двух видов сырья и изменение цен за период 1990–2008 гг.

Потребление лития в 2010 г., как ожидается, достигнет 100 тыс. т (в пересчете на Li_2CO_3) при цене до 6120 долл/т. По прогнозам, к 2015 г. она может увеличиться до 6750 долл/т.

По объему запасов лития Россия занимает одно из ведущих мест в мире [25]. В структуре балансовых запасов ведущую роль играют пегматитовые месторождения (75 %), тогда как в мире 76 % запасов приходится на рапу соляных озер.

Пегматитовые месторождения России представлены наиболее пригодными для обогащения типами руд с освоённой отечественной промышленностью технологией. По запасам и содержанию пегматитовые месторождения России несколько мельче и беднее зарубежных, но их освоение, в принципе, возможно. Главное препятствие в их освоении – расположение в неосвоенных и недоступных районах.

Переоценка шести пегматитовых месторождений лития, проведенная в ФГУП «ИМГРЭ» [18], показала, что наилучшими показателями экономической эффективности освоения обладает Колмозерское месторождение.

Другие типы балансовых месторождений России по всей вероятности не будут служить источником лития в обозримом будущем. Месторождения редкометалльных гранитов, где литий является попутным компонентом, не представляют промышленного интереса, поскольку в обозримом будущем на них не предполагается организация попутного производства лития.

В настоящее время завершаются поисково-оценочные работы в Ташелгинском пегматитовом рудном районе в Кемеровской области. На 08.06.2007 г. ИМГРЭ апробировало и рекомендовало к утверждению прогнозные ресурсы оксида лития категории P2 рудного поля «Мраморное» в пределах Ташелгинского рудного района в количестве 67 тыс. т при содержании 0,85 %.

Большие неучтенные ресурсы лития связаны с пластовыми рассолами при добыче углеводородного сырья в Восточной Сибири [9–11, 13]. Только в Ангара-Ленском бассейне известно 35 скважин с самоизливающимися рассолами, создающими проблемы в окружающей среде. Рассолы содержат Mg, Ca, Br, Li, Sr. На некоторых реках из-за сброса рассолов минерализация увеличилась до 14 г/л, что во много раз превышает экологические нормы. Изливающаяся разведочная скважина на Ковыктинском месторождении с дебитом 7000 м³/сут и содержанием лития 480 мг/л дала начало Знаменскому месторождению литиеносных рассолов. Экспериментальные работы с рассолами Знаменского месторождения, проводившиеся на ОАО «НЗХК» (г. Новосибирск), показали принципиальную возможность извлечения литиевых солей по более

низкой себестоимости по сравнению с их добычей из других источников сырья, в том числе чилийским карбонатом лития. В настоящее время на Знаменской промплощадке из рассолов извлекаются хлориды кальция и магния. Извлечение лития требует доработки технологии и организационных усилий по реализации получаемых продуктов.

Максимально возможное производство лития на Знаменском месторождении планируется в количестве 1320 т лития в год [25], что обеспечит минимальную внутреннюю потребность России на 2020 г. При вводе в действие газопровода в Китае (2010–2012 гг.) эксплуатация на полную мощность вновь открытых крупных и уникальных газоконденсатных месторождений (Ковыктинское, Левобережное) обеспечит рассолами относительно близко расположенную Знаменскую промышленную площадку.

По мере истощения углеводородных скоплений увеличивается при эксплуатации количество извлекаемых попутных рассолов. Суммарная добыча попутных рассолов на Верхнечонском газонефтяном месторождении за период разработки (56 лет) прогнозируется до 632 млн т. При среднем содержании лития в пластовых водах этого месторождения 30 мг/л будет добыто 18960 т лития, в среднем – 338 т за год. На Ярактинском газонефтяном месторождении суммарная добыча попутных рассолов за период разработки (25 лет) прогнозируется в количестве 68 млн т. Содержание лития в рассолах этого месторождения 49 мг/л. В 2011 г. будет добыто 3366 т лития (из расчета 134 т лития в год).

Для отработки таких объектов, как Верхнечонское и Ярактинское месторождения, можно использовать модульные варианты с производительностью хлористого лития 60 т/г и элементарного брома 80 т/г. Эти модули можно использовать и для разбросанных одиночных скважин на режиме самоизлива.

Для практического освоения этого нового источника сырья необходимо с участием экологических служб России добиться включения в лицензионные соглашения на отработку месторождений углеводородного сырья обязательного требования по утилизации рассолов.

Устойчивый спрос на литиевую продукцию на протяжении длительного времени способствует проведению геологоразведочных работ во многих районах земного шара.

Таким образом, значительные запасы лития за рубежом и в России в результате проведения геологоразведочных работ продолжают неуклонно увеличиваться.

1.4. Литиевые химические источники тока

В настоящее время источники тока с литиевым анодом (ЛХИТ) являются одним из наиболее динамично развивающихся направлений в области прямого преобразования энергии химических реакций в электрическую. Все промышленно развитые страны освоили крупномасштабное производство таких источников тока, которые уверенно теснят на рынке традиционные химические источники тока. Это связано с возросшими требованиями к энергетическим и эксплуатационным характеристикам ХИТ, применяемым в промышленности, быту, а также в объектах вооружения и военной техники. ХИТ традиционных систем (ртутно-цинковой, марганец-цинковой, серебряно-цинковой, никель-кадмиевой и других) потенциально не способны удовлетворить постоянно возрастающие требования к автономным источникам электрической энергии.

ЛХИТ обладают рядом преимуществ по сравнению с источниками традиционных систем:

- высокая плотность энергии (до 600 Вт·ч/кг и 1000 Вт·ч/дм³);
- работоспособность при низких температурах;
- большой срок сохраняемости.

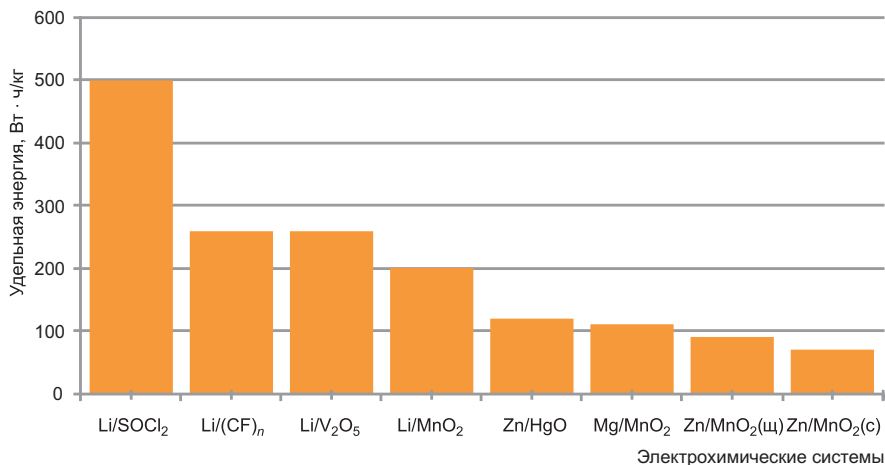


Рис. 1.14. Сравнение удельных энергий различных электрохимических систем первичных источников

Более высокая удельная энергия литиевых элементов, по сравнению с другими источниками тока, в значительной степени связана с повышенным рабочим напряжением большинства электрохимических пар на основе лития. Литий, который имеет самый высокий потенциал среди металлов в ряду напряжений, дает возможность получить рабочее напряжение, превышающее примерно вдвое напряжение традиционных систем. Величины некоторых удельных энергий, реализованных в реальных образцах, представлены на рис. 1.14.

Вследствие неводной природы электролитов, используемых в литиевых системах, электропроводность таких систем при низких температурах существенно выше, чем электропроводность традиционных источников тока. В табл. 1.9 приведено сравнение разрядных емкостей литиевых элементов и традиционных систем при различных температурах [26].

Таблица 1.9

Разрядные емкости элементов литиевых и традиционных электрохимических систем при различных температурах

T, °C	Литиевые системы с катодом из:			Другие системы			
	MnO ₂	V ₂ O ₅	SO ₂	Zn/HgO	Mg/MnO ₂	Zn/MnO ₂ (щелочной)	Zn/MnO ₂ (солевой)
	Процент от номинальной емкости						
-7	85	88	96	0	58	15	5
-29	70	78	85	0	23	3	0
-40	50	73	60	0	0	0	0

Еще одним существенным преимуществом систем на основе лития является их способность к длительному хранению в состоянии готовности к работе. Герметизация элементов, возможная благодаря использованию систем, не выделяющих газы в процессе разряда, защищает элементы от проникновения загрязнений из окружающей среды и предотвращает утечку электролита из элементов. Эти особенности в сочетании с очень малыми скоростями реакций саморазряда или даже полным их отсутствием делают возможным сохранение первичных батарей литиевой системы в состоянии готовности к работе в течение 5–10 лет без необходимости специальных условий хранения. Кроме того, в большинстве литиевых систем вещества, образующиеся в результате реакции саморазряда, в дальнейшем не участвуют в этой реакции и не увеличивают ее скорость. Следовательно, литиевые элементы могут надежно работать в течение не-

скольких лет в режиме прерывистого разряда в тех устройствах, где такой режим более выгоден или необходим по условиям эксплуатации. В табл. 1.10 приведены предполагаемые сроки годности элементов различных систем [26]. В качестве приемлемого срока годности принято время хранения, после которого элемент способен отдать 75 % своей первоначальной емкости.

Таблица 1.10

Предполагаемый срок годности элементов различных традиционных систем и литиевых систем с органическим электролитом

$T, ^\circ\text{C}$	Литиевые системы	Zn/HgO	Mg/MnO ₂	Zn/MnO ₂ (щелочной)	Zn/MnO ₂ (солевой)
21	Более 10 лет	3...4 г	5...7 лет	2...3 г	1...2 г
54	Более 12 мес	4 мес	7 мес	2 мес	1,5 мес

По оценкам [27, 28] производство ЛХИТ уже к 2005 г. составило более 44 % от общего количества ХИТ и продолжает расти. На гистограмме (рис. 1.15) показано по каким параметрам происходит замена традиционных ХИТ на литиевые ХИТ.

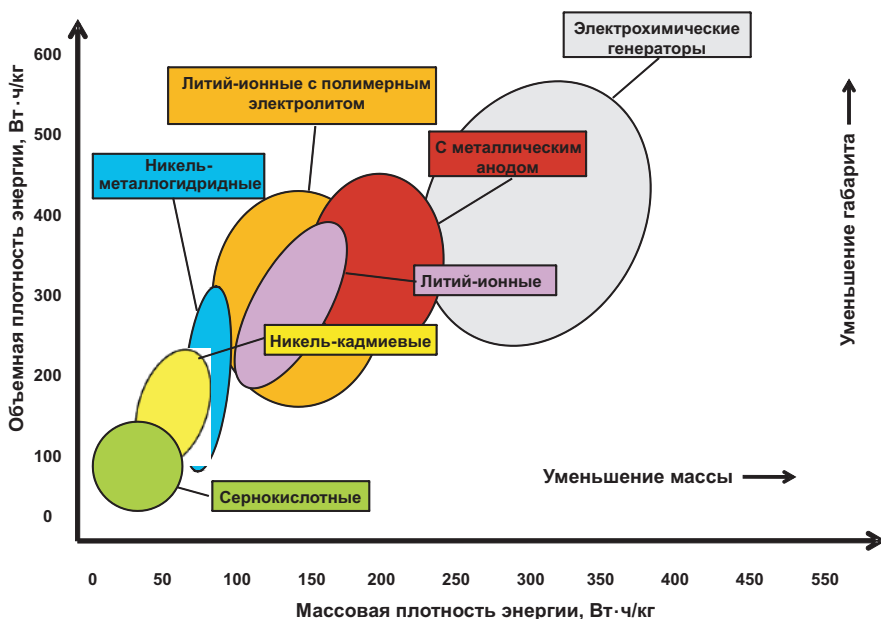


Рис. 1.15. Тенденции в развитии ХИТ по различным параметрам

1.4.1. Характеристики электроактивных материалов, применяемых в ХИТ

Характеристики литиевых химических источников тока в значительной степени определяются поведением литиевого электрода. Это справедливо как для элементов одноразового использования, в которых работоспособность при высоких плотностях тока и (или) при низких температурах в значительной степени лимитируются пассивацией литиевого электрода, так и для элементов многоразового использования (аккумуляторов), в которых литиевый электрод, кроме того, лимитирует возможность многократного циклирования.

Функционирование литиевого источника тока возможно благодаря образованию на литиевом аноде пассивирующей пленки. Поверхность лития всегда покрыта слоем продуктов взаимодействия с электролитом. Этот сплошной слой изолирует литий от окружающей среды, препятствуя энергичному взаимодействию лития с активными и конструкционными материалами источника тока.

Образование изолирующего слоя не лишает литий электрохимической активности. Приведенный в контакт с электролитом, он способен функционировать как электрод, анодно растворяясь с весьма большой скоростью (с плотностью тока $3 \cdot 10^{-2} \dots 1 \text{ А/см}^2$) без нарушения сплошности существующего на поверхности слоя, а также образуя катодные осадки лития под поверхностным слоем непосредственно на металле [28]. Образовавшийся поверхностный слой является ионным проводником и твердым электролитом.

Пассивирующий слой играет главную роль в поведении лития в источниках тока и фактически именно он определяет все характеристики литиевого электрода.

Состав продуктов, формирующих поверхностный слой, сводится к немногим химическим соединениям. Из неорганических веществ к ним относятся в первую очередь оксид лития Li_2O , гидроксид LiOH , карбонат Li_2CO_3 , хлорид и фторид LiCl и LiF , дитионит $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$, а также карбид Li_2C и нитрид Li_3N . Среди органических соединений можно назвать метоксид и бутоксид лития ROLi , а также оксифлуорид мышьяка и лития $\text{LiAs(OR)}_x\text{F}_{(6-x)}$. Идентичность поведения лития с поверхностными слоями из этих соединений позволяет говорить о наличии у них многих совпадающих свойств.

Пассивация лития оксидными, хлоридными и другими нерастворимыми в окружающем растворе поверхностными слоями-

изоляторами дала возможность использовать в качестве активных катодных веществ в ЛХИТ многие жидкие соединения, образующие с твердыми ионногенными веществами электропроводные растворы и обладающие способностью восстанавливаться на инертных электродах с заметной скоростью. Объединение в одном веществе растворителя для электролита и активного материала позволило существенно повысить удельные характеристики ЛХИТ. Наибольшее значение из них приобрели хлорид тионила (SOCl_2) и диоксид серы.

Основные требования, предъявляемые к веществам, которые могут быть использованы в качестве твердых катодных материалов в ЛХИТ, сводятся к следующим:

- устойчивость в электролите;
- низкая растворимость в электролите;
- электрохимическая активность;
- низкая эквивалентная масса;
- наличие заметной электронной или ионной проводимости;
- высокий потенциал относительно анода;
- безопасность в обращении;
- дешевизна;
- наличие сырьевой и промышленной базы для производства.

Применение электролитов на основе апротонных диполярных растворителей позволяет почти всегда подобрать растворитель, который был бы инертным по отношению к данному веществу. Поэтому на протяжении всего периода исследования и развития производства ЛХИТ предложено огромное количество как неорганических, так и органических веществ, пригодных для использования в литиевых элементах. Ориентировочная оценка дает порядка 500 наименований катодных материалов, среди которых можно выделить следующие главные группы: галогены и галогениды, оксосоли, оксиды металлов, сульфиды, селениды и теллуриды, халькогены и халькогениды, соединения внедрения, органические соединения [29–39].

Помимо неорганических электролитов-окислителей, сочетающих в себе катодно-активное вещество и электролит, большое значение получили органические электролиты на базе растворителей, относящиеся к группе апротонных диполярных растворителей.

Так, чтобы растворитель мог быть применен для приготовления электролита ЛХИТ, он, кроме совместимости с литием, должен обладать химической и электрохимической устойчивостью, иметь зна-

чительный температурный интервал жидкого состояния, быть безопасным в обращении, дешевым, обладать сырьевой и промышленной базой для производства. Анализ научной, патентной и рекламной литературы [28–40] показывает, что в освоенных промышленностью и выпускаемых большими тиражами элементах используются главным образом растворители, приведенные в табл. 1.11.

Таблица 1.11

Свойства электролитов на основе органических веществ

Растворитель	Соль	Концентрация соли C, моль/л	Электропроводность электролита $k \cdot 10^{-2}$, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	Потенциал окисления электролита $E_{\text{ок}}$, В
1,2-диметоксиэтан (ДМЭ)	LiClO_4	1	7,18	–
	LiBF_4	1	3,73	
Тетрогидрофуран (ТГФ)	LiClO_4	1	3,82	4,25
	LiBF_4	1	1,8	
2-металлтетрогидрофуран (МеТГФ)	LiClO_4	1	1	–
	LiAsF_6	1	4,3	
γ -бутиролактон (БЛ)	LiClO_4	1	10,9	4,9
1,3-диоксан (ДО)	LiClO_4	1	3,52	–
	LiBF_4	1	1,54	
Пропиленкарбонат (ПК)	LiClO_4	1	6	5
	LiAsF_6	1,5	5,3	4,7
Диметилформамид (ДМФ)	LiAsF_6	–	–	–
Диметоксизтан + тетрогидрофуран (1:5)	LiBF_4	1	–	–
1,2-диметоксиэтан + γ -бутиролактон (1:1)	LiClO_4	1	13,8	4,5
	LiAsF_6	1,5	14,9	4
1,2-диметоксиэтан + пропиленкарбонат (1:1)	LiClO_4	1	10,5	4,5
	LiBF_4	1,5	13,4	4,6
Тетрогидрофуран + пропиленкарбонат (1:1)	LiClO_4	1	9,8	4,3
2-металлтетрогидрофуран + пропиленкарбонат (1:1)	LiClO_4	1	7,4	4,2
1,3-ДО + пропиленкарбонат (1:1)	LiClO_4	1	8,9	4,3
Пропиленкарбонат + диметилформамид (1:1)	LiClO_4	1	–	–

Такие растворители имеют достаточную отечественную промышленную базу, поскольку широко применяются в других отраслях химической промышленности, например, в лакокрасочной (1,2-ДМЭ и

1,3-ДО) и текстильной (ПК), в качестве растворителей (тетрогидрофуран, метилформинат, ацетонитрил) промежуточных продуктов в органическом синтезе (γ -БЛ).

В качестве электропроводной соли в электролит вводят LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 . Однако в настоящее время отечественной промышленностью освоен выпуск только двух литиевых солей, пригодных для использования в электролитных растворах для ЛХИТ – перхлорат (LiClO_4) и тетрафторборат (LiBF_4) лития.

По своей конструктивно-функциональной классификации ХИТ делят на первичные элементы (одноразового действия) и аккумуляторы (многократного действия). Среди первичных источников тока наибольшее распространение получили элементы электрохимических систем Li/SOCl_2 , Li/SO_2 , Li/CuO , $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}/(\text{CF})_n$, Li/MnO_2 .

1.4.2. Первичные литиевые элементы

Литий-диоксидсерные элементы. Элементы Li/SO_2 изготавливаются в различных типоразмерах цилиндрического ряда в диапазоне емкостей от 0,45 до 30 А·ч, в том числе в стандартных габаритах традиционных первичных элементов Международной электротехнической комиссии (МЭК): 316 (AA, R6), 343 (C, R14), 373 (D, R20). Элементы выпускаются как в нерезервном, так и в резервном исполнении.

Анодом служит литий, напрессованный на металлическую сетку. В качестве электролита-окислителя применяется SO_2 с органическими добавками ацетонитрила и пропиленкарбоната, для обеспечения электропроводности раствора используют галоидные соли LiAlCl_4 , LiAsF_6 , LiAlO_4 , LiBrF_4 . Положительным электродом (катодом) служит высокопористый угольный электрод (проводник электронов), на поверхности которого происходит процесс восстановления диоксида серы.

К достоинствам литий-диоксидсерных элементов относятся: высокие значения удельных параметров – энергии и мощности до 330...340 Вт·ч/кг и 100 Вт/кг соответственно; широкий температурный диапазон применения от -60 до $+70$ °C; срок хранения до 10 лет и более. К недостаткам этих элементов следует отнести повышенное давление внутри корпуса во время работы, а также повышенную пожаро- и взрывоопасность.

Привлекательные характеристики литиевых элементов и батарей системы Li/SO_2 , такие как способность генерировать высокую энер-

гию, работать в широком диапазоне температур, разрядных нагрузок и условий хранения, объясняют их широкое использование во многих областях. Малые размеры и масса, высокая мощность, работа при низких температурах открыли новые области применения, которые до сих пор были недоступны для первичных батарей традиционных электрохимических систем.

Основное применение литий-диоксидсерные батареи нашли в радиопередатчиках, портативных средствах наблюдения и т.п., где используется их малая масса и работа в широком диапазоне температур. Например, в гидроакустическом оборудовании (буи и др.), где требуется длительный срок хранения, активная первичная батарея Li/SO_2 способна заменить используемые ранее резервные источники тока.

Промышленное производство элементов системы Li/SO_2 в настоящее время освоено зарубежными фирмами Power Conversion Inc., Duracell International, Electric and Technology, Honeywell Inc., Mallory and Co. Inc., Diamon Duracell (США), Silberkraft (ФРГ). В России данные элементы производятся в АОЗТ «ЭЛИАК» (г.Новочеркасск).

Литий-тионилхлоридные элементы. В настоящее время элементы системы литий-тионилхлорид выпускаются в различных конструктивных вариантах: цилиндрические (рулонные и бобинные) в габаритах цилиндрического ряда, включая стандартизованный ряд Международной электротехнической комиссии, призматические, дисковые и другие в широком диапазоне емкостей от 0,22 до 17000 А·ч. Элементы выпускаются как в нерезервном, так и в резервном исполнении.

Анодом служит металлический литий, в качестве электролита-окислителя используется раствор LiAlCl_4 в чистом SOCl_2 с концентрацией 1,8 моль/дм³. Катодом служит высокопористый угольный электрод. Сепаратор обычно изготавливается из стекловолокна или других неорганических волокон без органического связующего. В качестве конструкционных материалов применяют никель и нержавеющую сталь, а качестве изоляционных – стекло и фторированные полиолефины, например фторопласт.

Основные достоинства элементов: высокая удельная энергия до 600 Вт·ч/кг, широкий температурный диапазон работоспособности от -70 до $+70$ °С. К недостаткам следует отнести повышенную пожаро- и взрывоопасность элементов, высокую коррозионную активность электролита и его токсичность.

Элементы Li/SOCl_2 находят применение в различных областях современной техники. Цилиндрические элементы используются для запоминающих устройств памяти, приборно-измерительного оборудования, малых электронных приборов, средств связи и др. Дисковые элементы большой емкости от 500 до 8000 А·ч предназначены для подводных средств движения.

Элементы системы Li/SOCl_2 больших габаритов применяются главным образом для удовлетворения специфических требований. Так, призматические элементы емкостью до 17000 А·ч используются как резервные источники в шахтах ракет в случае сбоя питания от промышленной сети или другого источника. Такие элементы и батареи всегда находятся в состоянии готовности и не требуют дозаряда.

Использование литий-тионилхлоридных элементов для бытовых нужд ограничено вследствие относительно высокой стоимости и соображений безопасности.

Основными фирмами, занимающимися производством литий-тионилхлоридных элементов, являются Duracell Inc., Mallory Battery, Altus Corp., Honeywell Inc. (США), Tadiran Ltd. (Израиль), Tudor Hellelens (Швеция), Sonnenschein Solarladetechnik, Hoppesche (ФРГ), Hitachi Maxell Ltd. (Япония), SAFT (Франция), АОЗТ «ЭЛИАК» (Россия, г. Новочеркасск).

Литий-диоксидмарганцевые элементы. Основная номенклатура элементов Li/MnO_2 – небольшие плоские и цилиндрические элементы и батареи емкостью до нескольких ампер-часов, в которых реализуются сравнительно высокая удельная энергия, возможность коротких режимов разрядов и большой срок хранения по сравнению с традиционными цинковыми батареями, а также более низкая стоимость по сравнению с системой цинк–оксид серебра. Одновременно созданы крупногабаритные призматические элементы Li/MnO_2 с емкостью до 600 А·ч и выше.

В элементе Li/MnO_2 в качестве анода используется литий, электролит содержит перхлорат лития в смешанном органическом растворителе – ПК и ДМЭ. В качестве активного катодного материала используют специально приготовленную модификацию MnO_2 .

К достоинствам литий-диоксидмарганцевых элементов следует отнести достаточно высокую удельную энергию (до 200 Вт·ч/кг) при сравнительной их дешевизне. Недостатки заключаются в малой удельной мощности и ограниченной работоспособности при температурах ниже -20°C .

Элементы Li/MnO_2 используются в запоминающих устройствах, часах, калькуляторах, слуховых аппаратах, радиоприемниках и т.д.; при больших плотностях тока – в приводах мини-двигателей, фото-вспышках, игрушках и малой электронной аппаратуре. По мере совершенствования технологии производятся элементы Li/MnO_2 больших габаритов, одновременно снижается их стоимость, что повышает конкурентоспособность системы Li/MnO_2 по сравнению с традиционными элементами в области промышленных и бытовых применений.

Основными фирмами, занимающимися производством литий-диоксидмарганцевых элементов, являются General Electric Co., Diamon Duracell (США), Ventury Technology, Hoppecke, Varta AG (ФРГ), SAFT (Франция), Renata AG, Sanyo Electric Trading Co. Ltd., Matsushita Dencu, Fuji Electric, Fuji Electrochemice Co. Ltd., Hitachi Maxell Ltd. (Япония), ОАО «НЗХК» (Россия, г. Новосибирск).

Литий-оксидванадиевые элементы. На основе системы $\text{Li/V}_2\text{O}_5$ выпускаются небольшие элементы емкостью до 100 мА·ч, а также элементы в резервном исполнении емкостью до 500 мА·ч цилиндрической, дисковой и призматической конструкций и элементы в активном состоянии цилиндрической конструкции емкостью от 0,12 до 30 А·ч.

Система $\text{Li/V}_2\text{O}_5$ использует литиевый анод, катод из смеси графита с оксидом ванадия и электролит на основе раствора гексафторарсената лития (LiAsF_6) в метилформинате (МФ).

К достоинствам системы следует отнести удельную энергию ~260 Вт·ч/кг, относительно низкое давление в корпусе во время работы, что не требует специальных стравливающих устройств. К недостаткам следует отнести то, что разрядная кривая имеет двухступенчатый вид с напряжением 3,4 В на первом плато и 2,4 В на втором.

Элементы нерезервного типа применяют во вживляемых медицинских устройствах, часах, разменных автоматах, устройствах защиты памяти ЭВМ, метеозондах и др.

За рубежом основным производителем элементов $\text{Li/V}_2\text{O}_5$ является фирма Honeywell (США).

Литий-полифторуглеродные элементы. На основе системы $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ выпускается большое число химических элементов различных размеров и конфигураций: плоской, дисковой,

цилиндрической и призматической конструкций в диапазоне емкостей от 0,020 до 25 А·ч; разрабатываются элементы больших размеров и емкостей.

Активными компонентами элемента являются литий в качестве анода и твердый полимонофторуглерод $(CF_x)_n$ в качестве катода, где $0,25 \leq x \leq 1$. Фторированный углерод представляет собой твердое слоистое соединение, полученное прямым фторированием графита или углерода газообразным F_2 при высоких температурах. Используются различные электролиты, среди них типичными являются растворы гексафторарсената лития $(LiAsF_6)$ в диметилсульфооксиде (ДМСО), тетрафторбората лития $(LiBF_4)$ в γ -бутиролактоне (γ -БЛ) и тетрагидрофуране (ТГФ) или пропиленкарбонате (ПК) и 1,2-диметоксиэтаноле (1,2-ДМЭ).

К достоинствам рассматриваемой системы следует отнести высокое (до 250 Вт·ч/кг) значение удельной энергии, а к недостаткам – токсичность и сложность процесса синтеза фторированного углерода, резкое снижение удельной энергии и рост тепловыделения при повышенных мощностях.

Области применения элементов $Li/(CF_x)_n$ аналогичны областям применения других литиевых элементов с твердыми катодами.

Основными производителями элементов $Li/(CF_x)_n$ являются фирмы Panasonic, Matsushita Dencu, Matsushita Battery Industr. Co. Ltd., АО «Краслит» (Россия, г. Красноярск).

Литий-оксидмедные элементы. Элементы Li/CuO изготавливаются в дисковой и цилиндрической конструкциях для длительных и умеренных режимов разряда с емкостью до 20 А·ч. Разрабатываются элементы больших размеров и с большей плотностью тока.

Система Li/CuO характеризуется высокой удельной энергией (примерно 300 Вт·ч/кг или 600 Вт·ч/дм³), так как оксид меди имеет самую высокую объемную Фарадеевскую емкость из всех реальных материалов для катодов (4,26 А·ч/см³). Эти элементы имеют напряжение разомкнутой цепи 2,4 В и рабочее напряжение 1,2...1,5 В, что делает их взаимозаменяемыми с традиционными элементами.

Конструкция элемента пуговичного типа аналогична конструкции других традиционных элементов и элементов с твердым катодом. Анод изготавливается из листового лития, никелевая губка используется в качестве абсорбционного и проводящего материала. Катод представляет собой спрессованную пластину из CuO (с добавкой лития

для оптимизации проводящих свойств), ацетиленовой сажи или графита, как проводящего компонента, со связующим, таким как тефлон (политетрафторэтилен). Электролитом является смешанный органический растворитель, такой как пропиленкарбонат (ПК) и тетрагидрофуран (ТГФ) с добавлением перхлората лития в качестве растворенного вещества. Корпуса элементов изготавливают из стали с никелевым покрытием, уплотняющую прокладку – из полипропилена.

Элементы Li/CuO выпускаются цилиндрической конфигурации и в виде рулонной конструкции. Последние используются там, где требуются длительные режимы разрядов. Обладая замечательными характеристиками при хранении и возможностью функционировать в широком температурном интервале, система Li/CuO является эффективным источником энергии для запоминающих устройств, часов, телеметрической аппаратуры и для работы в высокотемпературных средах.

Основными производителями Li/CuO элементов являются фирмы SAFT (Франция), АОЗТ «Элиак» (Россия, г. Новочеркасск).

1.4.3. Вторичные литиевые элементы

Интерес к вторичным ЛХИТ возник после появления промышленных первичных литиевых элементов, применение которых натолкнулось на трудности обратимой работы литиевого электрода.

Литиевые источники тока существуют при условии и благодаря образованию на поверхности лития изолирующей пассивирующей пленки (ИПС), которая предохраняет металл от коррозии в растворителе. В связи с этим литиевые элементы обладают большим сроком сохранности. Однако если для первичных источников тока явление пассивации имеет положительное значение, то при создании литиевого аккумулятора на основе апротонных органических растворителей оно представляет серьезное препятствие. Известно, что щелочные металлы – литий, натрий, калий, рубидий и цезий катодно осаждаются из пропиленкарбонатных растворов со 100%-ным выходом по току. Но катодно-осажденный литий и другие щелочные металлы в последующем цикле анодного растворения уже не так эффективны, как в первом разрядном цикле. Ограниченная циклируемость литиевого электрода обусловлена быстрым образованием пассивирующей пленки на высаживаемых кристаллах лития в катодном цикле, что приводит к нарушению морфологии осадка металлического лития и постепенной потере связи кристаллов металла с основой. Это служит серьезным пре-

пятствием для создания и промышленного производства литиевых аккумуляторов на основе апротонных органических растворителей.

Для преодоления трудностей, связанных с образованием пассивирующей пленки на кристаллах металлического лития при его катодном осаждении, было предложено несколько способов, которые можно разделить на три большие группы:

- первая группа относится к подбору растворителя, электролита, добавок;

- вторая группа связана с модификацией анода (использование вместо металлического лития его сплавов с другими металлами, применение углеродной матрицы с интеркалированным литием в виде иона);

- третья группа связана с подбором новых катодных материалов или модификацией (изменением структуры) материалов, применяемых в первичных литиевых ХИТ.

Перезаряжаемые литиевые источники тока по принципу функционирования можно подразделить на три подкласса: литиевые ХИТ с металлическим анодом, литий-ионные аккумуляторы, аккумуляторы с полимерным электролитом.

Литиевые аккумуляторы используются в тех же областях применения, что и первичные литиевые элементы, активно заменяя их. Приоритетными направлениями применения аккумуляторов являются современные средства связи, видео- и фототехника, компьютерная техника и др.

1.4.4. Литиевые аккумуляторы с металлическим анодом

Одним из путей повышения эффективности циклирования отрицательного электрода является использование сплавов лития. Наибольшее распространение в промышленных образцах получили сплавы Li–B, Li–Al, Li–Sn, Li–Pb, Li–Al–Cd, Li–Pb–Cd.

При замене отрицательного электрода из чистого лития на отрицательный электрод из сплава лития в аккумуляторах с органическим электролитом повышается безопасность эксплуатации при сохранении высокой удельной энергии за счет более высокой температуры плавления сплавов и меньшей активности лития в сплаве, что способствует снижению предельного тока в случае короткого замыкания (КЗ). Недостатками таких анодов являются некоторое снижение ра-

бочего потенциала, уменьшение разрядной емкости, ухудшение механических характеристик по сравнению с металлическим литием.

Для аккумуляторов с металлическим анодом используют электролиты, аналогичные электролитам первичных ЛХИТ, однако при этом проводится тщательная очистка электролита и вводятся добавки поверхностно-активных веществ. Добавки (CS_2 , PSCl_3 , POBr_3 , PNBr_2 , POCl_3 и др.) вводятся в базовый состав электролита для увеличения количества циклов аккумулятора. В качестве модификаторов электролита используют также органические соединения, относящиеся к классу макроциклических полиэфиров (краун-эфиры), а также полициклические ароматические углеводороды [41].

В случае применения перспективных «4-вольтовых» электрохимических систем на основе катода из литированных оксидов, высокое зарядно-разрядное напряжение аккумулятора снижает стабильность системы и может привести к разложению электролита. Для данных систем выбор растворителей крайне ограничен. В частности, к ним относятся растворы LiBF_4 или LiClO_4 в пропиленкарбонате, LiAsF_6 или LiBF_4 в метилацетате. Одним из возможных растворителей является N-метил-2-пирролидинон с добавками LiClO_4 , NaBF_6 или KPF_6 [42]. Перспективной ионопроводящей добавкой является LiCF_3SO_3 в N-метил-2-пирролидиноне [43].

В качестве катода в аккумуляторах могут применяться соединения металлов IV–VII групп периодической системы, такие как оксиды, сульфиды, халькогениды и др., а также некоторые соединения металлов VIII группы, для которых характерны обратимые топохимические реакции.

Наиболее перспективными катодными материалами для перезаряжаемых литиевых источников тока с повышенными удельными характеристиками, по мнению большинства исследователей, являются литированные оксиды переходных металлов, состав которых описывается общей формулой Li_xMeO_y , где Me – переходный металл (кобальт, никель, марганец и т.п.), величина x изменяется в диапазоне $0 \leq x \leq 1$, а величина y определяется валентностью металла.

Примерами таких соединений являются литированные оксиды кобальта – Li_xCoO_2 , никеля – Li_xNiO_2 , марганца – Li_xMnO_2 , ванадия – $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$, а также смешанные оксиды типа $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{O}_2$ [41].

Основным требованием к таким материалам является аккомодация лития в кристаллическую структуру без ее разрушения. Такие

электрохимические реакции в среде органических электролитов высокообратимы и называются топотактическими. В оксидах 3- и 4-валентных металлов катионы занимают октаэдрические положения в кристаллической решетке. При этом ионные радиусы катионов находятся в пределах 0,5...0,8 Å. Из-за высоких энергий ковалентных связей металл–кислород положения катионов фиксированы и не меняются при внедрении и удалении лития, катионы которого движутся по каналам или в межплоскостных пространствах в кристаллической решетке. Несмотря на то что ионный радиус Li^+ (0,9 Å в октаэдрическом и 0,73 Å в тетраэдрическом окружении) велик по сравнению с ионными радиусами металлов, его транспортировка происходит сравнительно легко благодаря тепловым колебаниям решетки и флуктуациям атомов кислорода при изменении валентности переходного металла.

Потенциалы литированных оксидов металлов (шпинелей) для марганца, кобальта и никеля располагаются в диапазоне от 3 до 4 В относительно литиевого электрода, поэтому в качестве материала положительного электрода применяют литированные оксидные соединения типа Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 или $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Высокие значения положительного потенциала позволяют скомпенсировать потери напряжения аккумулятора из-за сдвига потенциала отрицательного электрода в положительную сторону при замене металлического лития на литий-ионный углеродный электрод.

Три перечисленные оксидные соединения обладают, в общем, похожими свойствами, но в некоторых аспектах отличаются друг от друга. Потенциал Li_xCoO_2 примерно на 0,2 В положительнее потенциала остальных двух оксидов [44], что обеспечивает более высокое разрядное напряжение аккумулятора, но вместе с тем повышает опасность окисления растворителя при заряде. Существенное значение для окончательного выбора имеет разница в цене. Согласно данным [45], цена материала положительного электрода для 1 кВт·ч электрической энергии составляет для Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 и $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ соответственно 58,20, 7,40 и 3,24 долл. США (для сравнения: аналогичная цифра для материала положительного электрода щелочных никелевых аккумуляторов составляет 11,20 долл.).

Промышленным выпуском литиевых аккумуляторов с металлическим анодом на основе различных электрохимических систем с середины 80-х годов XX века занимались различные фирмы: Duracell,

Hitachi, Matsushita, Moli, SAFT. Однако многие из них на данный момент переключились на выпуск литий-ионных аккумуляторов.

В настоящее время в израильской фирме Tadiran налажен промышленный выпуск аккумуляторов с отрицательным электродом из металлического лития [45–47]. Сообщается, что на элементах АА (типоразмер 316) достигнуты значения удельной энергии 125...140 Вт·ч/кг и 280...315 Вт·ч/л и срока службы (при циклировании на полную глубину) около 250 циклов при саморазряде 1...2 % в месяц. Температурный интервал для таких аккумуляторов очень широк и составляет от –30 до +55 °С. Отмечается, что в отдельных случаях наблюдалась «спокойная» разгерметизация элементов из-за чрезмерного повышения температуры.

В Китае для системы $\text{Li/LiAsF}_6\text{--}2\text{MeTF}/\text{V}_6\text{O}_{11}$ в аккумуляторе типоразмера АА были достигнуты значения емкости 600 мА·ч и удельной энергии 75 Вт·ч/кг при токе разряда 30 мА и глубине разряда 50 % [29].

В ОАО ГНПП «Квант» разработан и промышленно освоен в АО «Энергия» (г. Елец) аккумулятор на базе электрохимической системы $\text{Li/Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$. Вводом добавок в электролит 1М LiClO_4 , пропиленкарбоната (ПК) с диметоксиэтаном (ДМЭ) удалось получить перезаряжаемый ХИТ ЛВБ-17335 (перезаряд более 80 циклов) при удельной энергии 70 Вт·ч/кг.

1.4.5. Литий-ионные аккумуляторы

В последние годы многие зарубежные фирмы отдают предпочтение литий-ионным аккумуляторам взамен аккумуляторов с металлическим анодом. Выпускаемые изделия обладают длительным сроком службы до 2000...3000 циклов, удельной энергией до 140 Вт·ч/кг, энергетическим КПД выше 90 % [47–54].

Японская фирма Sony Corp., первой обратившей внимание на перспективность этих источников тока и коммерциализацию, предложила и осуществила хронологический порядок развития производства и сбыта литий-ионных аккумуляторов [55]. В 1987–1992 гг. – разработка первого аккумулятора; 1991–1998 гг. – первый период внедрения в мобильные телефоны; 1993–1995 гг. – использование в портативных видеокамерах; 1993 г. – по настоящее время – участие японского электрохимического общества в разработках литий-ионных аккумуляторов; 1994 г. – по настоящее время – участие японского

электрохимического общества в коммерциализации литий-ионных аккумуляторов.

На рис. 1.16 показано мировое производство литий-ионных аккумуляторов [6].

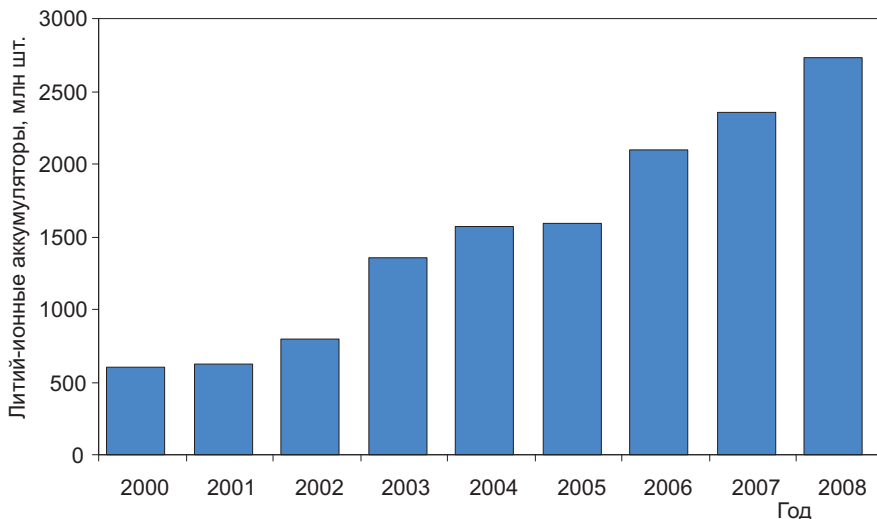


Рис. 1.16. Рост производства литий-ионных аккумуляторов

В настоящее время в аккумуляторах не используется металлический литий. Отрицательным электродом служит углеродный материал, в который при заряде внедряются (интеркалируются) ионы лития. Хотя при использовании такой углеродной матрицы в несколько раз снижаются напряжения и удельная энергия элементов, отказ от металлического лития резко повышает безопасность эксплуатации этих источников тока, а также резко увеличивает их срок службы (количество циклов).

Как правило, в литий-ионных аккумуляторах используются смешанные растворители, содержащие компоненты с высокой диэлектрической постоянной, например пропиленкарбонат (ПК) или этиленкарбонат (ЭК), и компоненты с низкой вязкостью, например диметилкарбонат (ДМК) или диэтилкарбонат (ДЭК). В качестве основы смешанного растворителя обычно выбирают ЭК. В качестве второго компонента обычно выбирают ДЭК, так как при использовании ДМК стабильность при циклировании электрода ниже. Соотношение двух компонентов колеблется от 3:1 до 1:3. Для одной из наиболее пер-

спективных 4-вольтовых электрохимических систем $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ предпочтительнее использовать электролиты 1 М $\text{LiPF}_6/\text{ДМК}+\text{ЭК}$ (2:1) или 1,5 М $\text{LiPF}_6/\text{ДМК}+\text{ЭК}$ (2:1), которые стабильны при 5 В до 55 °С.

В качестве электролитных солей применяют LiAsF_6 , LiPF_6 , реже LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 .

При напряжении электрохимической системы более 4,0 В наблюдается разложение электролита, для уменьшения которого, а также для улучшения характеристик в электролит вводят добавки (которые образуют комплекс с литием, приводя к его частичной или полной десольватации, и/или адсорбируются на поверхности электродного материала, изменяя условия интеркаляции). Особенно эффективными являются добавки 12-краун-4-эфира. Введение 0,5 М краунэфира в 1М $\text{LiClO}_4 + (\text{ПК} + \text{ЭК})$ (1:1) приводит к резкому увеличению емкости с 50 до 500 мА·ч/г. Сходный эффект от добавки краунэфира наблюдался в системах 1 М $\text{LiPF}_6 + (\text{ЭК} + \text{ДМК})$ или $(\text{ЭК} + \text{ДЭК})$.

Среди других добавок можно отметить производные γ -бутиролактона, алкиленбикарбоната, алифатические сложные эфиры. Для пассивации поверхности отрицательного электрода предлагается также гексазамещенный бензол с потенциалом восстановления менее отрицательным, чем у электрода.

В качестве катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов используют оксиды и халькогениды переходных 3d- и 4d-металлов, которые должны обеспечивать максимально высокую плотность энергии за счет повышения рабочего напряжения аккумулятора до 4 В при разряде (4,5 В при заряде).

Соединение Li_xCoO_2 применяется в аккумуляторах японской фирмы Sony, а также фирмы VARTA. Фирмы Moli Energy, SAFT и Rayovac Corp. отдают предпочтение соединению Li_xNiO_2 из-за меньшей опасности окисления растворителя, несколько более высокой емкости и из-за меньшего саморазряда [50, 56–60]. По марганцевой шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ пока имеется лишь небольшой опыт. Образцы аккумуляторов с электродом из $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ производятся фирмой Bellcore [61].

Соединение $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ несомненно является очень перспективным (в первую очередь из-за его относительной дешевизны); широко проводятся исследования по усовершенствованию и по дальнейшему удешевлению технологии его изготовления.

Помимо указанных выше соединений, перспективным направлением усовершенствования положительного электрода литий-ионных аккумуляторов является использование смешанных оксидных соединений, т.е. соединений, получаемых путем частичной замены тяжелого металла в перечисленных выше оксидных соединениях на другой тяжелый металл (тройные шпинели).

В работах [62, 63] приводятся результаты сравнительного изучения соединений типа $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Показано, что соединение со значением $y = 0,5$ имеет более низкий зарядный потенциал, чем соединения со значениями $y = 0$ и $y = 1$, что должно привести к менее резкому окислительному воздействию на растворитель. Согласно данным работы [64], частичная замена никеля в Li_xNiO_2 алюминием улучшает поведение электрода при перезаряде.

На рис. 1.17 приведено мировое потребление катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах [6].

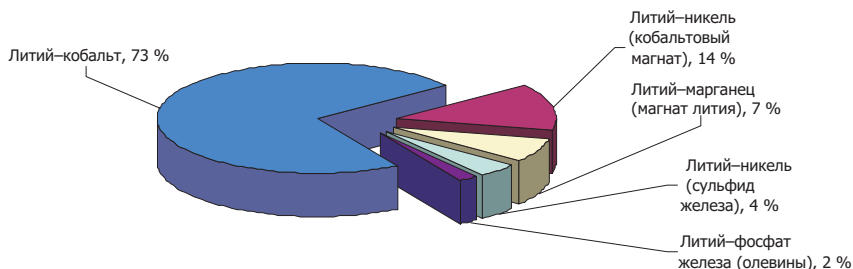


Рис. 1.17. Распределение катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах (2008 г.)

В работах [65–67] изучено поведение марганцевой шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, в которой марганец частично заменен на никель, кобальт или хром. Отмечается, что в результате такой замены циклируемость электрода улучшается, хотя его емкость оказывается несколько ниже, чем до замены. Высокая емкость 370 мА·ч/г на 300-м цикле была получена для шпинели $\text{LiCo}_{0,17}\text{Mn}_{1,83}\text{O}_4$ [68].

В японской фирме Toshiba разработаны и промышленно выпускаются малогабаритные дисковые литий-ионные аккумуляторы, в которых в качестве материала положительного электрода используется оксид ванадия V_2O_5 [58]. При этом получается заметно более

низкое разрядное напряжение аккумулятора (3,4...2,5 В), чем при использовании упомянутых выше соединений.

Обновленной фирмой Moli Energy в 1991 г. были разработаны образцы литий-ионных аккумуляторов [45]. В этих аккумуляторах в качестве материала положительного электрода использовался литированный оксид никеля Li_xNiO_2 . Дисковые элементы типа 1225 (диаметр 12 мм, толщина 2,5 мм) при токах разряда 1 мА и заряда 0,5 мА обладают емкостью в 7...8 мА·ч и ресурсом около 300 зарядно-разрядных циклов. Эти образцы выдерживали повышение температуры до 85 °С.

В 1992 г. японская фирма Sony Corp. начала серийное производство литий-ионных аккумуляторов цилиндрической конструкции. В настоящее время производство этих аккумуляторов приближается к одному миллиону единиц в месяц [58, 59]. Примерно такой же объем выпуска планируется в японской фирме Sanyo Electric Co.

Фирма Sony Corp. сообщает следующие данные о параметрах литий-ионных аккумуляторов [35]. Выпускаются 6 типоразмеров цилиндрических аккумуляторов и 1 типоразмер призматической формы. Только один из цилиндрических вариантов типа US14500 соответствует международному стандартному габариту элементов AA (Международная электротехническая комиссия МЭК-R6). Остальные габариты являются нестандартными. Элемент US14500 при разрядном токе 0,1 А имеет номинальную емкость 500 мА·ч и номинальное напряжение 3,6 В. Таким образом, его удельная энергия составляет 95 Вт·ч/кг и 222 Вт·ч/л. Для цилиндрических элементов большего размера (до 26500) эти цифры доходят до 120 Вт·ч/кг и 280 Вт·ч/л. Допускается 10-кратное увеличение разрядного тока без существенного снижения емкости. При температуре –10 °С емкость снижается примерно на 20 %. Приводятся данные по ресурсу до 500 циклов со снижением емкости до 20 %. Саморазряд составляет около 12 % за три месяца.

Японская фирма Toshiba Battery Co. сообщает о разработке и о промышленном выпуске двух литий-ионных элементов монетной конструкции: VG2025 и VG2430. Емкость первого из них равна 25 мА·ч, второго – 50 мА·ч (при токе 0,25 мА). Это соответствует значениям удельной энергии 30...37 Вт·ч/кг и 95...100 Вт·ч/л. При полном разряде ресурс составляет около 200 циклов, при частичном разряде он увеличивается (с сохранением примерно постоянного

значения интегральной емкости). Приводятся следующие данные по саморазряду: потеря емкости при 20 °С – 12 % за 12 месяцев, при 45 °С – 20 % за 3 месяца.

В американской фирме Rayovac Corp. созданы образцы дисковых и цилиндрических элементов [50]. Дисковые элементы типа 1225 при плотности тока 1 мА/см² и полном разряде обладают удельной энергией 35 Вт·ч/кг или 115 Вт·ч/л. Саморазряд соответствует потери около 5 % емкости в месяц. Планируется также разработка элементов призматической формой с ожидаемой удельной энергией около 130 Вт·ч/кг. Все образцы должны выпускаться в двух вариантах: слабботочные с повышенной емкостью и сильноточные с меньшей емкостью; эти два варианта отличаются типом применяемого углеродного материала.

Аналогичные работы проводятся в фирме Bellcore [61]. В образцах этой фирмы в качестве материала положительного электрода используется сравнительно недорогая литированная марганцевая шпинель $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Аккумуляторы типа AA (R6) имели начальную емкость 3,8 А·ч, а после 80 циклов 3,05 А·ч. Удельная энергия составляет 75 Вт·ч/кг или 180 Вт·ч/л. Эти образцы могут быть разряжены токами до 30 раз превышающими номинальный (т.е. около 9 А); при этом емкость снижается только на 20 % по сравнению с емкостью при разряде номинальным током.

В американской фирме Yardney Corp. разработаны образцы аккумуляторов призматической формы емкостью 3 А·ч [70]. Их удельная энергия составляет 87 Вт·ч/кг или 225 Вт·ч/л. Среднее разрядное напряжение составляет 3,7 В при минимальном разрядном токе (0,5 А).

Производство литий-ионных аккумуляторов освоено и в других странах. Французская фирма SAFT (Poitiers) и ее американский филиал разработали такие аккумуляторы для использования в средствах связи, а также для электромобилей [71,72]. В качестве материала положительного электрода в них используется литированный оксид никеля Li_xNiO_2 . Разработаны три варианта исполнения с разными соотношениями между значениями удельной энергии и удельной мощности. Эти варианты отличаются разной плотностью (различным давлением прессования) активной массы положительного электрода. Тонкие электроды намотаны в виде двойной спирали. Общая рабочая поверхность составляет 1500 см². При токе разряда 0,8 А удельная емкость составляет 125...150 Вт·ч/кг, а при токе 7 А – 90...135 Вт·ч/кг.

Удельная мощность в последнем случае составляет 190...200 Вт/кг. Емкость при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 77 % от емкости при комнатной температуре. При циклировании токами заряда 0,8 А и разряда 7 А ресурс изготовленных образцов составлял около 400 зарядно-разрядных циклов при снижении емкости на 50 %.

В фирме VARTA (Германия) разработаны литий-ионные аккумуляторы призматической конфигурации и относительно большой емкости 40...100 А·ч [48]. Удельная энергия образца номинальной емкостью 100 А·ч при токе 45 А составляет 50...70 Вт·ч/кг, а при токе 200 А – 30 Вт·ч/кг. Однако при эксплуатации таких аккумуляторов отмечены опасность выделения металлического лития при перезаряде, невозможность ускоренного заряда, высокий саморазряд при температурах выше $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, постепенное снижение емкости при длительном циклировании.

1.4.6. Литиевые аккумуляторы с твердым полимерным электролитом

В течение почти десяти лет ведутся исследования по созданию перезаряжаемых литиевых источников тока с твердым полимерным электролитом. Аккумуляторы с твердым электролитом имеют некоторые преимущества по сравнению с аккумуляторами с жидким электролитом, главным из которых является возможность использования очень небольшого электролитного зазора, что позволяет создавать компактные источники тока небольшой толщины, в частности, источники тока пленочного типа. Так как твердый электролит одновременно выполняет функции межэлектродного сепаратора, отпадает необходимость использования специальных микропористых сепараторов.

В первых работах было предложено использовать в качестве твердого электролита полимерный комплекс из полиэтиленоксида (ПЭО) и литиевой соли, например, состава $(\text{ПЭО})_8\text{LiClO}_4$. Этот полимер обладает проводимостью по ионам лития и по своим механическим свойствам вполне пригоден для использования в качестве электролитного материала в источниках тока, в том числе и в тонкослойных конструкциях. Основное затруднение заключается в очень низком значении электропроводности (менее 10^{-4} См/м) при комнатной температуре. По этой причине такие элементы могут быть использованы только при повышенных температурах (например,

выше 70...80 °С, когда электролит приобретает приемлемое значение электропроводности хотя бы на два порядка более высокое, чем при комнатной температуре).

В последние годы основные усилия исследователей направлены на создание других твердых электролитов с более низкой рабочей температурой. Одно из возможных направлений связано с переходом от полиэтиленоксида к другим полимерным соединениям. Предложено большое разнообразие таких соединений, однако достигаемый при этом эффект повышения удельной электропроводности невелик. Так, в работе [73] сообщается об использовании трехмерных полимерных соединений; электропроводность при этом составляет $2 \cdot 10^{-3}$ См/м при температуре 20 °С и 10^{-1} См/м при температуре 65 °С. Недавно было заявлено применение поливинилсульфона в сочетании с такими солями как $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 и LiClO_4 [74].

Значительный успех был достигнут при использовании комбинированных материалов: твердого полимерного электролита с включениями жидкого раствора электролита (так называемый пластифицированный твердый электролит). Хотя механическая прочность таких материалов несколько меньше, чем истинно твердых электролитов, это направление сейчас считается основным. Непрерывно расширяется перечень используемых комбинаций для создания таких электролитов. Так, в работе [75] предлагается диспергировать растворы различных литиевых солей в обычно используемых апротонных растворителях в матрице полиакрилонитрила (ПАН). Аналогичное предложение сформулировано в работе [76], где для твердого электролита с использованием растворов LiAsF_6 в ЭК или других растворителях достигнуты значения электропроводности $2 \cdot 10^{-1}$ См/м при температуре 20 °С и $2 \cdot 10^{-2}$ См/м при очень низкой температуре –40 °С. Последняя цифра является очень многообещающей. В случае литий-ионных электродов предлагается использовать поливинилиденфторид (ПВДФ). Получающийся твердый полимерный электролит очень устойчив и может быть использован при повышенных температурах (вплоть до 350 °С). В работе [77] в качестве загустителя предлагается использовать каучукообразные вещества, в частности, смесь полианилина и бутадиена. В этой работе сообщается о возможности получения значений электропроводности выше 10^{-1} См/м.

В работе [78] отмечается преимущество использования литиевой соли трифторметансульфокислоты $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$. Эта соль имеет луч-

шие пластифицирующие свойства в электролитах на основе ПВДФ и ПАН.

В ряде работ предлагается вводить в твердый электролит различные наполнители. Они способствуют сохранению аморфного состояния электролита, которое имеет значение для высокой электропроводности [79–80]. Оптимальным вариантом является, по-видимому, комбинация жидкого раствора, загущенного полиакрилонитрилом, в который введен высокодисперсный цеолитовый наполнитель. Согласно данным авторов работы [81], характеристики аккумулятора с таким твердым электролитом при комнатной температуре не отличаются от характеристик однотипных аккумуляторов с жидким раствором электролита.

С целью улучшения механической прочности твердого электролита в работе [82] предлагается армировать его микропористым сепаратором типа Celgard. Используется раствор литиевой соли в смеси растворителей пропиленкарбонат + этиленкарбонат, загущенный диакрилатом полиэтиленгликоля. Удельная электропроводность такого армированного электролита из-за применения сепаратора составляет $2 \cdot 10^{-2}$ См/м, т.е. несколько ниже, чем без сепаратора. Но в таком варианте не проявляются проблемы при эксплуатации аккумулятора, связанные с недостаточной механической прочностью твердого электролита.

В литературе описаны разнообразные лабораторные или полупромышленные образцы литиевых аккумуляторов с твердым полимерным электролитом. В работе [83] говорится о разработке образцов для космических областей применения. В качестве отрицательного электрода использовалась тонкая литиевая фольга, а в качестве материала положительного электрода – оксид ванадия V_6O_{13} или шпинельное соединение $LiMn_2O_4$. Ресурс образцов с V_6O_{13} составил 300–450 зарядно-разрядных циклов при глубине разряда 20 % от номинальной емкости и 30–50 циклов при глубине разряда 60 %. Лучшие результаты при циклировании показали образцы с электродами из $LiMn_2O_4$. Ресурс для них составил 700–800 циклов при глубине разряда 20 % и 300–400 циклов при глубине разряда 40 %.

По данным [76] ресурс образцов аккумуляторов с твердым полимерным электролитом, в которых использовались металлический литий или литий-ионная система в качестве отрицательного электрода и литированные оксиды Li_xNiO_2 или Li_xCoO_2 в качестве материала

положительного электрода, составил около 500 зарядно-разрядных циклов, при этом наблюдалось падение емкости примерно на 50 %.

В работе [84] описываются тонкопленочные образцы общей толщиной 200 мкм, с рабочей поверхностью электродов 16 см². Элементы герметично заварены в мешочки из алюминиевой фольги. Номинальная их емкость при токе 0,2 мА составила около 14 мА·ч, а среднее разрядное напряжение 3,9 В. При токе 15 мА емкость снизилась на 20 %, а среднее разрядное напряжение до 3,5 В. Приводятся данные по разряду при пониженных температурах. При температуре 0 °С емкость снизилась до 70 % от номинальной, а при температуре –20 °С соответственно до 20 % от номинальной (при токе 0,1 мА). В опубликованном ранее сообщении [60] говорится о ресурсе в 100 циклов с потерей емкости 15%. В более позднем устном сообщении говорилось уже о ресурсе в 1000 циклов с потерей емкости в 10 %.

Образцы аккумуляторов более крупного размера разработаны в канадской фирме Hydro-Quebec [85]. Эти аккумуляторы предназначены для инвалидных колясок и в перспективе для электромобилей. Разработаны образцы с площадью рабочей поверхности электродов 4500 см² и номинальной емкостью около 10 Вт·ч. Несмотря на большие размеры, используются очень тонкие электроды с общей толщиной электродной пары 100...120 мкм. За счет такой конструкции имеется возможность достижения больших кратковременных пиковых мощностей до 26 Вт/кг. На образцах таких аккумуляторов, но небольшого размера, достигнут ресурс работы около 600 циклов.

Литий-твердополимерные элементы экологически чище и легче обычных, так как не имеют металлической оболочки. Кроме того, они безопаснее, так как не содержат легковоспламеняющихся растворителей.

Необходимо отметить еще одно перспективное направление в области развития литий-твердополимерных элементов – это литий – сульфид железа. Они легко выдерживают большие нагрузки. Они могут питать мощные устройства в 2,6 раза дольше щелочных элементов такого же размера. Но это преимущество незаметно при низких нагрузках. Например, при токе нагрузки в 20 мА производители этих элементов размера АА указывают на них, что они проработают 122 ч, а производители щелочных – целых 135 ч. Совсем другую картину мы видим при увеличении тока нагрузки до 1 А – 2,1 ч против 0,8.

На рис. 1.18 приведено устройство литий-ионного аккумулятора.

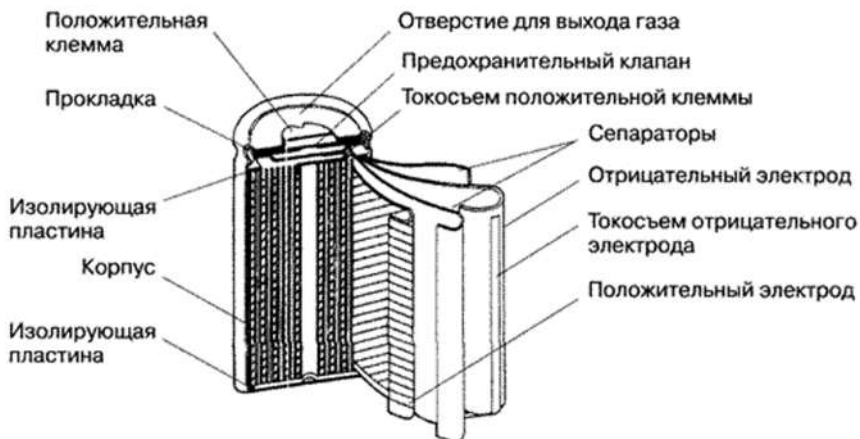


Рис. 1.18. Устройство литий-ионного аккумулятора

1.4.7. Актуальность проблемы утилизации литиевых ХИТ

Практика применения литиевых ХИТ заставляет в числе приоритетных рассматривать вопросы их обезвреживания и утилизации.

Наиболее важным следует считать экологический аспект этой проблемы, так как литиевые ХИТ содержат экологически опасные материалы. К компонентам, подлежащим нейтрализации, относятся, главным образом, соединения лития и различные электролиты, а также ряд конструкционных и электродных материалов. Кроме того, отработавшие свой ресурс литиевые ХИТ в местах их скопления представляют источник повышенной пожаро- и взрывоопасности. Помимо этого, литиевые ХИТ содержат ряд ценных компонентов, таких как литий, никель, нержавеющая сталь, титан и другие конструкционные материалы, которые могут быть повторно использованы в производстве ХИТ.

Анализ мирового опыта промышленного освоения ХИТ показывает, что вопросы утилизации ХИТ целесообразно решать уже на стадии разработки изделий. Это дает возможность принимать конструктивные и технологические решения, позволяющие наиболее эффективно перерабатывать изделия после завершения их жизненного цикла.

Таким образом, перспективная проблема накопления выработавших свой ресурс литиевых ХИТ требует кардинального решения, так как отсутствие технологий утилизации является сдерживающим фактором к

широкому применению таких изделий. Это в первую очередь затрагивает Вооруженные силы РФ – основного потребителя литиевых ХИТ.

Утилизация литиевых ХИТ связана с выполнением комплекса работ по обеспечению их общевоинского сбора, учета и хранения, организации взаимодействия подразделений Министерства обороны РФ и предприятий промышленности. Если в вопросах формирования организационных мероприятий МО РФ является «лицом, принимающим решения» на основании директивных документов, то разработка непосредственных технологий утилизации литиевых ХИТ, несомненно, является научной задачей. Круг решаемых задач, которые непосредственно связаны с наиболее применяемыми и перспективными электрохимическими системами с литиевыми анодами, достаточно широк и требует согласования заинтересованных сторон.

В связи с повышенной пожаро- и взрывоопасностью литиевых ХИТ, токсичностью их компонентов эффективное вскрытие изделий и отгонка электролита являются наиболее важными задачами утилизации. Сложность задачи обусловлена следующими факторами [86]:

- литиевые ХИТ являются высокоэнергетическими системами. Большая объемная плотность энергии делает их при вскрытии более опасными, чем источники традиционных систем;

- широко применяемый в качестве анода литий является высокоактивным легкоплавким металлом, способным гореть в атмосфере влажного воздуха, кроме того, его активность в расплавленном состоянии возрастает. При горении лития температура может повышаться до 1300 °С;

- используемые высокоактивные электродные и конструкционные материалы представляют собой сильные окислительные многокомпонентные системы, способные бурно взаимодействовать между собой. В качестве сепарационного материала используется нетканый полипропилен, являющийся горючим материалом и имеющий температуру плавления 147 °С. Электролиты на основе органических растворителей являются легковоспламеняемыми. При нагревании электролита выше 290 °С происходит его самовоспламенение;

- некоторые материалы, используемые в батареях и элементах, кроме их пожаро- и взрывоопасности, обладают еще и токсичными свойствами. В результате их горения образуются соединения в виде газов и аэрозолей, которые также являются токсичными. В табл. 1.12 представлены данные по токсичности компонентов, применяемых в ХИТ, и продуктов их горения.

Таблица 1.12

Токсичность некоторых компонентов ХИТ и продуктов их горения

№ п/п	Вещество	ПДК, мг/м ³	Воздействие на организм человека
<i>Исходный материал</i>			
1	Литий металлический	0,03...0,05	Попадание на слизистые оболочки и влажную кожу сопровождается ожогом
3	Диметоксизтан	10	Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей, вызывает воспалительные процессы органов дыхания
4	Пропиленкарбонат	50	Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей, вызывают воспалительные процессы органов дыхания
5	Тионилхлорид	0,3	Обладает раздражающим прижигающим действием при попадании на кожу, слизистые глаз и верхние дыхательные пути
<i>Продукты горения</i>			
6	Оксид лития	0,03...0,05	Соединения лития обладают выраженным раздражающим действием.
7	Хлорид лития	0,03...0,05	Поражают в первую очередь желудочно-кишечный тракт, почки и центральную нервную систему
8	Хлористый водород	5	Продукты гидролиза тионилхлорида обладают раздражающим прижигающим действием при попадании на кожу, слизистые глаз и верхние дыхательные пути
9	Сернистый ангидрид	10	При высоких концентрациях возможны конъюнктивиты, помутнение роговицы, бронхопневмония и отек легких
10	Фтористый водород	0,05	Продукты разложения фторопласта Ф-4Д раздражают слизистые оболочки дыхательных путей, вызывают воспалительные процессы органов дыхания, при высоких концентрациях – отек легких. Вызывает явление «полимерной лихорадки» (высокая температура, озноб, отдышка, кашель)
11	Перфторизобутилен	0,1	
12	Тетрафторэтилен	0,5	
13	Фторфосген	–	Вызывает удушье, действует на нервную систему
14	Оксид углерода	20...200	

Постоянный рост объемов использования ЛХИТ в объектах военной и гражданской техники, учитывая высокую стоимость литийсодержащих соединений и конструкционных материалов, а также экологические соображения, заставляет включать в технологические схемы циклы переработки отработанных элементов. В первую очередь это относится к литий-тионилхлоридным элементам, учитывая

их высокую пожаро- и взрывоопасность и токсичность веществ, образующихся при разгерметизации корпуса ЛХИТ.

С учетом токсичности различных литиевых соединений и других материалов, используемых при производстве ХИТ, необходимость разработки новых, более безопасных технологических процессов на данном этапе является актуальной. Разрабатываемые технологические процессы должны быть экологически чистыми и по возможности малоотходными.

Актуальной и важной является разработка экологически безопасной технологической схемы утилизации элементов электрохимической системы Li/SOCl_2 , которая обеспечивает повторное использование в производстве ХИТ ряда материалов и может быть взята за основу при разработке технологий утилизации литиевых ХИТ других электрохимических систем.

Принципиально такая схема переработки должна включать три блока технологических операций:

- 1) первичная переработка выработавших свой ресурс изделий и бракованных литиевых ХИТ, а также отходов их производства;
- 2) обезвреживание экологически вредных составляющих;
- 3) гидрометаллургическая переработка анодных материалов и электролитов, их очистка и получение литиевых соединений (или металлического лития), пригодных для их повторного использования.

Библиографический список

1. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Литий. М.: МИСиС, 2006. 240 с.
2. Литий / В.И. Субботин, М.Н. Арнольдов, М.Н. Ивановский и др. М.: ИздАТ, 1999. 263 с.
3. Литий, его химия и технология / Ю.И. Остроушко, П.Н. Бучтин, В.В. Алексеева и др. М.: Атомиздат, 1960. 201 с.
4. Свойства элементов: Справ. изд. в 2-х кн. / Под ред. М.Е. Дрица. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ГУП «Журн. цветные металлы», 1997. Кн. 1: 432 с.
5. Литий: Оценка состояния и прогноз развития редкометалльной промышленности // Тр. ИМГРЭ. М., 1990. С. 81–91.
6. *Chegwidden J., Baylis R.* Litium suppli-adequate to meet demand from automotive batteries //Roskill Information Services, Ltd. Stambul, 2009.
7. Эдкинс Э.М. Обоснование использования солей лития при электролизе алюминия // Технико-экономический вестник БрАЗа. 2002. № 5. С. 45–47.

8. *Игнатьев О.С.* Повышение эффективности производства глинозема и алюминия при совместной переработке алюминиевого и литиевого сырья // Цветные металлы. 1997. № 8. С. 39.

9. *Коцупало Н.П., Рябцев А.Д.* Химия и технология получения лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2008. 291 с.

10. *Самойлов В.И.* Экспериментальная разработка перспективных химических методов извлечения бериллия и лития из минерального сырья. Усть-Каменогорск: Медия-Альянс, 2006. 551 с.

11. Получение литиевых продуктов из сибирских рассолов для экологизации производства алюминия / А.Н. Баранов, А.Г. Вахромеев, Н.П. Коцупало и др. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2004. 125 с.

12. *Матвеев Ю.А., Вольфсон Г.Е., Калужский Н.А.* Современное состояние и основные направления модернизации технического перевооружения алюминиевых заводов России и стран СНГ // Металлургия легких металлов на рубеже веков. Современное состояние и стратегия развития. Материалы Междунар. конф. СПб., сент. 2001 г.

13. Перспективы использования литиевых и магниевых продуктов, полученных из отечественного гидротермального сырья, в металлургии легких металлов/ А.Д. Рябцев, А.Г. Вахромеев, Н.П. Коцупало и др. // Там же.

14. *Кулифеев В.К.* Физико-химические основы, разработка технологии и аппаратурного оформления алюминотермического получения лития из отходов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИСиС, 1995 (ДСП).

15. *Кулифеев В.К., Колесников Ю.В.* Извлечение лития из разбавленных растворов производства синтетического каучука // Цветная металлургия. 1991. № 6. (Изв. высш. учеб. заведений.)

16. Разработка технологии регенерации лития из отходов производства литиевых полимеров: Отчет/ МИСиС; Рук. работы В.К. Кулифеев. М., 1990. 65 с.

17. Литий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы / Т.П. Линде, О.Д. Ставров, Н.А. Юшко и др. // Минеральное сырье. Сер. геолого-минералогическая. 2000. № 6. с. 116.

18. *Ober J.F.* Lithium-2003, accessed September 15, 2004. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/>

19. Миклушевский В.В., Ватулин И.И. // Экология и промышленность России. 2003, янв. С. 600–606.

20. Кулифеев В.К., Спасенников С.В., Колесников Ю.В. О взаимодействии в системе литий–хлорид магния // Тр./МИСиС. М., 1990. С. 59–63.

21. Разработка технологии регенерации лития и его соединений из шлаков производства Al–Li сплавов: Отчет/МИСиС; Рук. работы В.К. Кулифеев. М., 1989. С. 77.

22. Jaskula B.W. Lithium //USGS Mineral Yearbook, 2007, U.S. geological Survey, Open File Report JF-02-238, 2008. P. 44.

23. Historical Statistics for Mineral Commodities in the United States: Open File Report OF-01-006/ Vers. 6.4. 2008.

24. Михеева Е.Д., Торицова М.В. Состояние и перспективы развития сырьевой базы лития // Тр. ИМГРЭ. М., 2007. С. 35–41.

25. Вахромеев А.Г. Закономерности формирования и концепция освоения промышленных рассолов (на примере юга Сибирской платформы: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Иркутск: СО РАН, 2009.

26. Кромптон Т. Первичные источники тока. М.: Мир, 1986. 328 с.

27. Шембель Е.М. Процессы в литиевых ХИТ с неводным электролитом и пути их оптимизации: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1989.

28. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.

29. Zhu Xianjun, Zhan Hui, Zhou Yunhong. Xiyou jinshu cailiao yu gongcheng // Rare Metal Mater. And Eng. 2005. Vol. 34. № 12. P. 1862–1865.

30. Subramania A., Angayarkanni N., Priya A.R. Sathiya et al. Synthesis and characterization of $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{y-1}\text{O}_4$ cathode materials by a modified Pechini process for lithium batteries // Bull. Mater. Sci. 2005. Vol. 28. № 7. P. 663–667.

31. Wakihara M. Lithium manganese oxides with spinel structure and their cathode properties for lithium batteries // Electrochemistry. 2005. Vol. 73. № 5. P. 328–335.

32. Сафонова Л.П., Колкер А.М., Фадеева Ю.А. Физико-химические свойства тройной системы $\text{LiCl}-\text{CeCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ // Журн. Ф. Х. 2006. Т. 80. № 3. С. 424–426.

33. Takizawa K., Hagiwara A. Characterization of Li–Co–Ni mixed metal as alternative cathode material for molten carbonate fuel cells // Electrochemistry. 2001. Vol. 69. № 9. P. 692–698.

34. Yang Rong, Zhao Qihg, Ma Hongli, Song Xiaoping // J. Chem. Ind. And Eng. 2006. Vol. 57. № 3. P. 674–677.

35. Hu Xue-shan, Liu Xing-quan // J. Power Sources. 2006. Vol. 30. № 3. P. 133–136.

36. Cho J., Kim T.-J., Kim J., Noh M., Park B. // Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151. № 11. P. A1899–A1904.

37. Park S.-H., Shin S.-S., Sun Y.-K. The effects of Na doping on performance of layered $\text{Li}_{1,1-x}\text{Na}_x[\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}]\text{O}_2$ materials for lithium secondary batteries // Mater. Chem. and Phys. 2006. Vol. 95. № 2–3. P. 218–221.

38. Wen Zhenhai, Wang Qiang, Li Jinghong. Electrochemical behavior of alfa- MoO_3 nanorods as cathode materials for rechargeable lithium batteries // J. Nanosci. and Nanotechnol. 2006. Vol. 6. № 7. P. 2117–2122.

39. Bao Shu-Juan, Zhou Wen-Jia, Liang Yan-Yu, He Ben-Lin, Li Hu-Lin. Enhancement of the electrochemical properties of LiMn_2O_4 through chemical substitution // Mater. Chem. and Phys. 2006. Vol. 95. № 1. P. 188–192.

40. Белов О.И. Технический отчет по теме: «Исследование и разработка литиевых аккумуляторов с апротонным электролитом». М.: НПО «Квант», 1991.

41. Румынский С.Н. Технический отчет по теме: «Исследования по созданию литиевых источников тока на основе новых электрохимических систем». М.: АООТ «НИАИ Источник», 1995.

42. Eichinger G. Thesis Technical Univers. of Munich, Germany, 1972.

43. Санников В. Литий-ионное будущее: Аккумуляторы нового поколения // Популярная механика. 2008. Т. 69. № 7.

44. Dahn J.R., Sacken U.V., Juzkow M.W., Janabi H.A. // J. Electrochem. Soc., 1991. Vol. 138. P. 2207–2211.

45. Проспект фирмы Sony Corp., 1994.

46. Пат. 6911279 США, МПК⁷ H 01 M 2/10. Battery holder for coin cell / Po Li-Ming, Tseng Gwou Jong, Kang Yuh Yuey. Заявл. 19.12.2002. Оpubл. 28.06.2005.

47. Dan P., Mengeritski E., Geronov Y. at al. // J. Power Sources. 1995. Vol. 54. P. 143–145.

48. Wang Jiqiang. Proceedings of International Workshop on Advanced Batteries (Lithium Batteries), Feb. 22–24, 1995, Osaka, Japan. P. 138.

49. Liang Wu-Jyh, Chen Ying-Pin, Wu Chien-Pang. Solid polymer electrolytes // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 100. N 2. P. 1000–1007.

50. *Megahed S., Scrosati B.* // J. Power Sources. 1994. Vol. 51. P. 79–104.
51. *Megahed S., Ebner W.* // J. Power Sources. 1995. Vol. 54. P. 155–162.
52. *Megahed S., Scrosati B.* // Interface. 1995. Vol. 4. P. 34–37.
53. *Scrosati B.* // Nature. 1995. Vol. 373. P. 557–558.
54. *Bittihn R., Herr R., Hoge D.* // J. Power Sources, 1993. Vol. 44. P. 223.
55. *Кедринский И.* Хроника технической конференции 7-й международной выставки источников тока 28–30 июня 2006 г. в Пекине (КНР) // Электрохимическая энергетика. 2006. Т. 6. № 4. С. 227–229.
56. *Hazama T., Miyabayashi M., Andoh H., Ishikawa R.* // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 54. P. 306–309.
57. *Guyomard D., Taraskon J.M.* // J. Power Sources. 1995. Vol. 54. N 1, P. 92–96.
58. *Guyomard D., Taraskon J.M.* // US Patent N 5192629, 1993.
59. *Dahn J.R., Sacken U. V., Juzkow M.W., Janaby H.A.* // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. P. 2207–2211.
60. *Gopal R., Gibbons D.W.* // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141 P. 297–299.
61. *Hyun-Soo Kim, Mingzhe Kong, Ketack Kim.* Effect of carbon coating on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries // J. of Power Sources. 2007. Vol. 171. P. 917–921.
62. *Seo Hee Ju, Yun Chan Kang.* Fine-sized $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode particles prepared by spray pyrolysis from the polymeric precursor solutions // Ceramics International. 2009. Vol. 35. P. 1633–1939.
63. *Ohsuku Ts., Ueda A., Nagayama M. et al.* // Electrochim. Acta. 1993. Vol. 38. P. 1159–1167.
64. *Ueda A., Ohzuku Ts.* // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141. P. 2010–2014.
65. *Ohzuku Ts., Ueda A., Kouguchi M.* // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P. 4033–4039.
66. *Yoshio M., Yamato Y., Noguchi H. et al.* Fall Meeting Electrochem Soc., 1994, Miami Beach (FL) // Ext. Abstr. N. 101. P. 101.
67. *Guohua L., Ikuta H., Uchida T., Wakiro M.* // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 178.
68. *Davidson I., McMillan R., Murray I.J., Shu Z.* (eds. A. Attewell and T. Keily), Int. Power Sources Committee, Crowborough, 1995. // Ext. Abstr. N. 19. P. 476.

69. Li G.H., Ikuta H., Uchida T., Wakihara M. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. N 1. P. 178–182.
70. Asumi Y., Tsuchiya K., Nose H. et al. // J. Power Sources. 1995. Vol. 54. P. 146–150.
71. Hossain S., Fall Meeting Electrochem. Soc., 1994, Miami Beach // Ext. Abstr. N 112. P. 177.
72. Broussely M., Bodet J.M., Staniewicz R.J. Fall Meeting Electrochem. Soc., 1994, Miami Beach // Ext. Abstr. N 143. P. 224.
73. Brandt K. // J. Power Sources. 1995. Vol. 54. P. 151–154.
74. Alloin F., Sanchez J.Y., M. Armand 7th Intern. Meeting Lithium Batteries, 1994, Boston // Ext. Abstr. Tue-01, P. 52–54.
75. Staunton Edward, Andreev Yuri G., Bruce Peter G. Structure and conductivity of the crystalline polymer electrolyte β -PEO₆:LiAsF₆ // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. N 35. P. 12176–12177.
76. Croce F., Gerace F., Dautzenberg G. et al. // Electrochim. Acta. 1994. Vol. 39. P. 2770–2794.
77. Almagir M., Abraham K.M. 7th Intern. Meeting Lithium Batteries, 1994, Boston // Ext. Abstr. Tue-03, P. 58–62.
78. Matsumoto M., Ichino T., Steven Rutt J., Nishi Sh. // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141. P. 1989–1993.
79. Croce F., Aprano D. et al. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. N 1. P. 154–159.
80. Kumar B., Scanlon L.G. // J. Power Sources. 1994. Vol. 52. P. 261–268.
81. Kraviec W., Scanlon L.G., Vaia R.A. et al. 7th Intern. Meeting Lithium Batteries, 1994, Boston // Ext. Abstr. I-B-17. P. 324–328.
82. Slane S., Salomon M. // J. Power Sources. 1995. Vol. 55. P. 7–10.
83. Abraham K.M., Almagir M., Hoffman D.K. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 143. P. 683–687.
84. Macklin W.J., Neat R.J., Powell R.J. (eds. A. Attewell and T. Keily), Int. Power Sources Committee, Crowborough, 1995. N. 22. P. 31.
85. Newnham C.E., Scholey N., Green K.J. (eds. A. Attewell and T. Keily), Int. Power Sources Committee, Crowborough, 1995. N. 20. P. 282–293.
86. Gauthier M., Belanger A., Armand M. et al. // J. Power Sources. 1995. Vol. 54. P. 163–169.

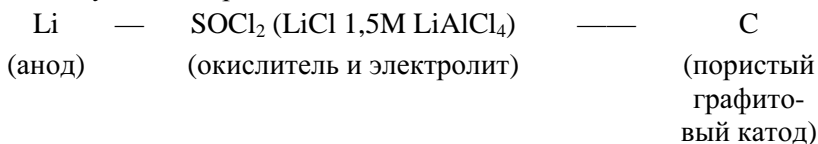
2. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИТИЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА (ХИТ)

2.1. Первичные литиевые элементы на основе электрохимической системы литий–тионилхлорид (ТХЛ)

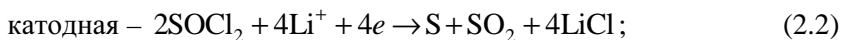
В течение минувшего десятилетия высокоэнергетические химические источники тока на основе электрохимической системы литий–тионилхлорид (ТХЛ) были освоены отечественной промышленностью и нашли свое применение в объектах военной и гражданской техники [1]. В программах перевооружения НАТО была поставлена задача повысить удельную энергию литиевых ХИТ с 0,5 кВт·ч/кг в 2010 г. до 5,0 кВт·ч/кг к 2025 г.

Создание источников типа ТХЛ стало возможным благодаря тому, что металлический литий устойчив к воздействию некоторых неорганических жидкостей, так как на его поверхности образуются защитные пленки, обладающие ионной проводимостью. Кроме того, тионилхлорид является растворителем кислот типа Льюиса и способен восстанавливаться на углеродных электродах. Для электропитания радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) в нашей стране налажен выпуск целого ряда миниатюрных тионилхлоридных ХИТ емкостью от 0,4 А·ч (ТЛ-4) до 11 А·ч (ТЛ-11) на предприятии ОАО «НКТБ ХИТ» (г. Новочеркасск), ОАО «Литий-элемент» (г. Саратов) и др. [2].

Принцип работы системы литий–тионилхлорид можно представить следующим образом [3]:



Токообразующие реакции:



Продукты реакции S и SO₂ хорошо растворимы в тионилхлориде, тогда как LiCl в нем почти не растворяется.

По сравнению с другими литиевыми системами система литий–тионилхлорид обладает следующими достоинствами:

- более высокое рабочее напряжение (3,4 В), чем у других литиевых систем (2,8...3,0 В);
- полная герметичность системы, гарантирующая многолетнюю работоспособность с незначительной степенью саморазряда;
- отсутствие повышенного давления внутри герметизированного элемента (в отличие от системы Li–SO₂);
- максимальные из всех известных в настоящее время литиевых источников тока значения массовой и объемной энергии (соответственно на 30 и 40 % выше по сравнению с удельной энергией других литиевых систем);
- температурный диапазон работоспособности системы от –55 до +70 °С.

На предприятиях ОАО «НКТБ ХИТ» (г. Новочеркасск) и ОАО «Литий элемент» (г. Саратов) освоен серийный выпуск элементов ТХЛ в типоразмерах R6 (316), R14 (343), R20 (373) и R (376). На их базе разрабатаны и выпускаются батареи 2(4) ТХЛ-316 и 2(4) ТХЛ-376.

Технологическая схема производственного процесса изготовления набивных элементов ТХЛ представлена на рис. 2.1.

На рис. 2.2 представлен элемент ТХЛ-316 (R6).

Сепаратор. Сепарационным материалом для аккумулятора выбрана микропористая полипропиленовая пленка производства НПО «Пластик» по ТУ 6-49-47–1962. Данная пленка аналогична по своим характеристикам пленке фирмы Celgard.

Катодная матрица. Катодная матрица представляет собой смесь ацетиленовой сажи П68А (ТУ 14-106-357-90А-144Э) со связующим – тефлоновой дисперсией (15 %).

Анод. В качестве анодного материала используются следующие элементы конструкции:

- активный материал – литий ЛЭ-1 (ГОСТ 8774) толщиной 0,1 мм;
- подложка – сетка тканная никелевая толщиной 0,064 мм.

Электролит. В состав электролита входят ионогенные соли – хлориды лития и алюминия (1,5 М LiAlCl₄), растворенные в тионилхлориде. Исходный тионилхлорид подвергается тщательной очистке путем перегонки его над стружкой металлического лития с после-

дующей ректификацией в многотарелочной колонке. При этом выбирают фракцию ректификата, кипящую при температуре в пределах 80 ± 2 °С. Используемый безводный хлорид лития подлежит дополнительной сушке непосредственно перед употреблением. В настоящее время на этот электролит выпущено ТУ 6-01-04689381.

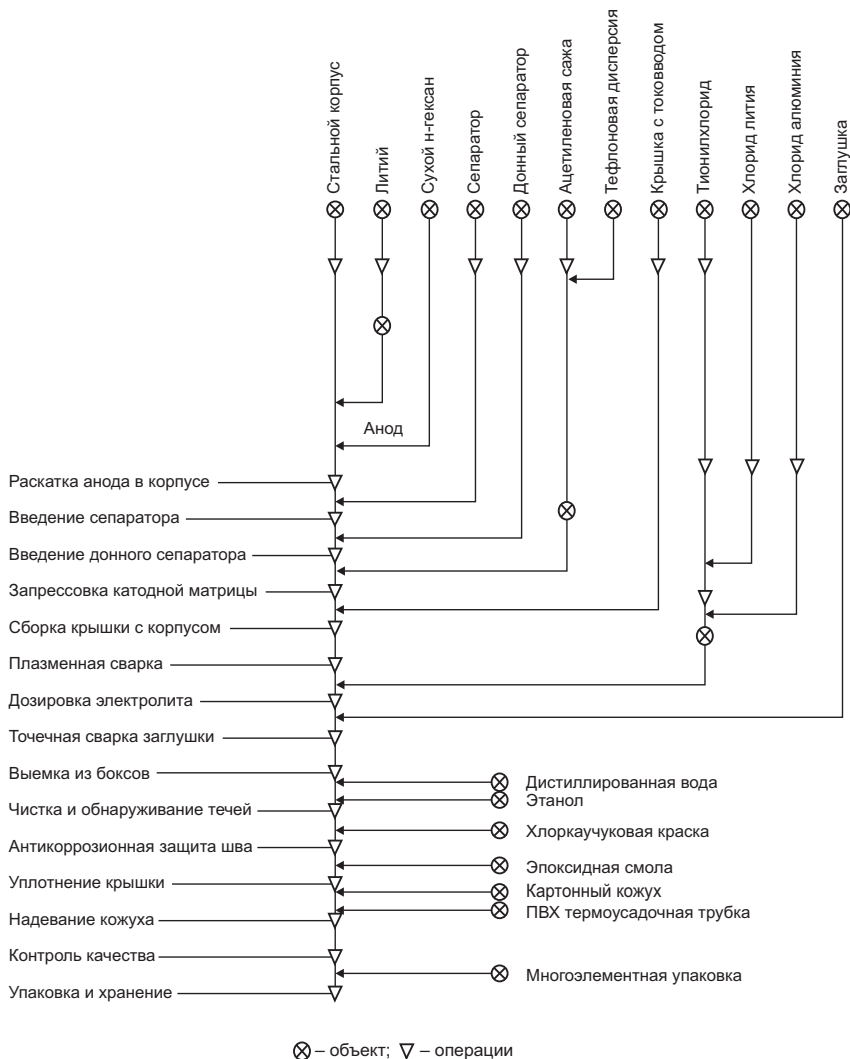


Рис. 2.1. Схема производственного процесса изготовления элементов ТХЛ

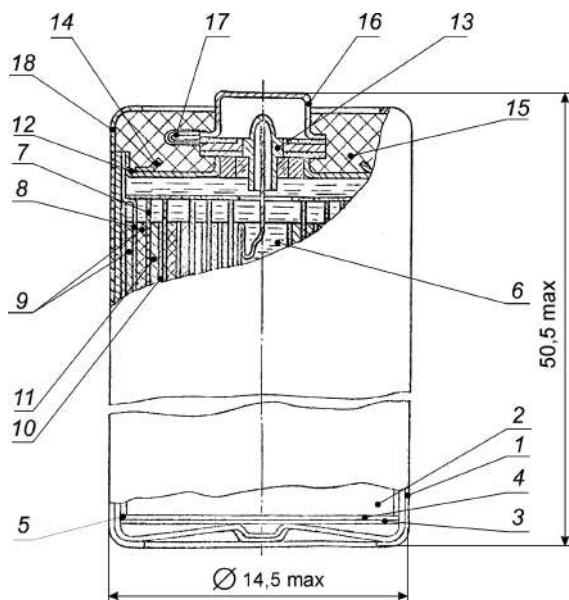


Рис. 2.2. Конструкция элемента ТХЛ-316 (R6):

- 1 – корпус, выполненный методом вытяжки из стали 12Х18Н10Т;
 2 – блок электродов; 3 – прокладка; 4 – изоляционная лента;
 5 – электролит; 6 – сепаратор; 7 – подложка положительного электрода; 8 – активная масса; 9 – подложка отрицательного электрода; 10 – напрессованный литий; 11 – основание крышки;
 12 – гермовывод; 13 – кольцо; 14 – компаунд; 15 – изолятор;
 16 – колпачок; 17 – предохранитель; 18 – трубка термоусаживаемая

С точки зрения утилизации для расчета материальных потоков технологической схемы несомненный интерес представляет материальный состав элементов типа ТХЛ-316 (R 20), приведенный в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Компонентный состав элемента ТХЛ-376 (R 20)

Компонентный состав элемента	Материалы	Масса, г
Отрицательный электрод	Литий ЛЭ-1	6,0
Сепаратор	Полипропилен	1,35
Положительный электрод	SOCl_2	26,55

Продолжение табл. 2.1

Компонентный состав элемента	Материалы	Масса, г
Подложка	Никелевая лента ДПРМ	8,48
Активная масса	Ацетиленовая сажа П68А,	15,08
	тефлон	2,25
Токовывод	Никелевая проволока ДПРМ	0,75
Электролит	1 моль/л LiAlCl_4 в SOCl_2	65,25
Корпус	Никелевая лента ДПРМ	27,75
Прокладка	Фторопласт Ф-4	0,60
Прокладка	Пенопласт ПС-4-60	0,45
Изоляционная лента	Стеклобумага БМД-ИТ32	0,45
Крышка	Никель	10,05
Основание крышки	Никелевая лента ДПРМ	5,70
Гермовывод	Стекло	0,45
Компаунд	Компаунд К-115	2,55
Колпачок	Никелевая лента ДПРМ	0,75
Кольцо	Сплав 12Х18Н10Т	0,68
Термоусаживаемая трубка	Полипропилен	0,23
Итого		213,300

2.1.1. Безопасное вскрытие элементов типа ТХЛ

По данным зарубежных и отечественных исследователей можно заключить, что в первичных элементах электрохимической системы литий–тионилхлорид даже при комнатной температуре могут произойти как минимум три потенциально опасные реакции, которые приводят к быстрому разогреву и взрыву элемента. Однако этого не происходит благодаря наличию пассивирующей пленки на поверхности литиевого анода, которая блокирует непосредственный контакт реагентов.

Конструкция элементов и батарей, а также отработанная технология их производства, включающая специальные испытания готовых изделий, обеспечивают безопасность их хранения, транспортировки и эксплуатации до выработки ресурса при условии выполнения требований, указанных в соответствующих нормативных документах. Однако после истечения сроков хранения элементов и батарей, выработки их рабочего ресурса, а также при возникновении нештатных ситуаций в процессе хранения, транспортировки и эксплуатации изделий, места их хранения могут представлять собой объекты повышенной опасности для человека и окружающей среды. Поэтому при

разработке технологии утилизации должны быть максимально учтены все опасные моменты и выработана такая последовательность операций, которая обеспечивала бы безопасную работу.

Поскольку элементы системы литий–тионилхлорид являются анодноограниченными по литию, и тионилхлорид вводится в них с некоторым избытком, существует возможность уменьшить количество лития путем доразряда элемента. Это позволяет значительно снизить опасность дальнейшей работы с элементом.

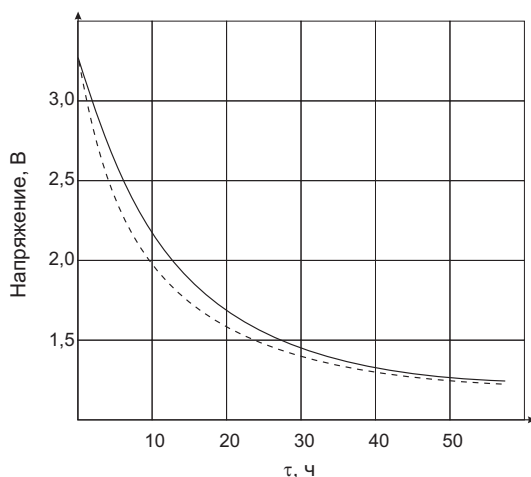


Рис. 2.3. Разрядные кривые первичных элементов типа ТХЛ:
----- [NaCl] = 50 г/л; - - - [NaCl] = 100 г/л

В работе [4] были проведены исследования по доразрядке тионилхлоридных элементов. Доразряд первичных элементов типа ТХЛ проводили в растворе хлористого натрия. Было исследовано влияние концентрации NaCl и продолжительности операции на снижение потенциала элемента. На рис. 2.3 приведены разрядные кривые элемента типа ТХЛ. Установлено, что повышение концентрации NaCl с 50 до 100 г/л незначительно сказывается на скорости разряда, а время, необходимое для снижения напряжения на элементе до значения $<1,2$ В, составляет 45...50 ч. При этом значительная часть остающегося в отработанном элементе лития переходит в безопасную соль LiCl.

Фирмой SAFT (Франция) разработана технология утилизации литий-тионилхлоридных элементов емкостью 10 кА·ч. Элементы

помещаются в специальный зажим, дно разрушается гидростатическим взрывом, затем содержимое промывается струей водного раствора карбоната натрия. Полученная пульпа содержит карбонат лития, который далее методами гидрометаллургии концентрируют и очищают [5].

По технологии фирмы Battery Disposal Technology Inc. (США) перед вскрытием небольшие партии литиевых ХИТ охлаждают в жидком азоте, затем их вскрывают и помещают в вакуумную дегазационную камеру для отгонки тионилхлорида [3].

Как вариант, могут быть рассмотрены способы утилизации на предприятиях цветной металлургии [3, 6]. В частности, предлагается загружать элементы в мощные шаровые мельницы при размоле файнштейна (pH пульпы > 12). В этом случае элементы механически разрушаются, а их содержимое нейтрализуется в щелочном растворе. Второй путь заключается в загрузке элементов в печи плавки никеля или штейна. При плавке выделяется значительное количество газов (на 5...7 порядков больше, чем из батарей). Разгерметизация идет практически без хлопков. Представляется, что возможность и вероятность реализации последних двух способов невелика вследствие неясности поведения агрессивных газов и их влияния на дымоходы и другие аппараты при длительной эксплуатации. Кроме того, при этом теряются все ценные компоненты литиевых ХИТ, а также неясно, как будут влиять примеси лития и других компонентов на качество получаемого никеля.

В работе [7] было предложено производить вскрытие дисковых литиевых элементов термическим способом. Элементы нагревались до температуры 200 °С в вакуумной камере. Увеличение объема электролита приводило к вздутию и разгерметизации корпуса. Стравливаемый электролит отгонялся под вакуумом. Недостатками способа являются неполная разгерметизация, требующая дальнейшей совместной переработки анода и катода или дополнительной разборки литиевых ХИТ. Способ неприменим для элементов цилиндрической конструкции, герметизация которых осуществляется сваркой металлического корпуса, способного даже при наличии предохранительного клапана выдерживать давление до нескольких атмосфер.

В ОАО «НКТБХИТ» (г. Новочеркасск) испытывалась следующая технология вскрытия элементов ТХЛ. Одноразовая загрузка камеры составляла 1000 шт. элементов типа ТХЛ-373. Первичные элементы

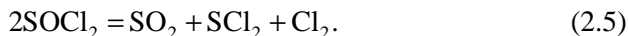
типа ТХЛ-373 загружались в термостат, где они охлаждались до температуры -10°C . Охлажденные элементы поступали на лазерную установку типа ГОС 1001 М с энергией пучка 500 Дж/см. Время зарядки питающего устройства КБ 1000 составляло 1...2 мин, диаметр пробиваемого отверстия 1,5...2,0 мм, производительность установки – 200 отв/мин. Дегазацию элементов производили в вакуумной камере с остаточным давлением 0,6...0,7 Па. Процесс отгонки и полной дегазации протекал в течение 120 мин.

Электролит первичных элементов типа ТХЛ состоит из тионилхлорида и растворенной в нем двойной соли хлоридов лития и алюминия.

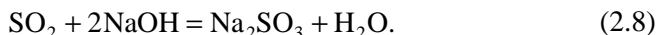
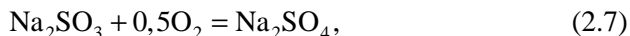
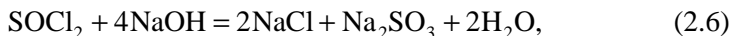
Тионилхлорид (SOCl_2) – сильный окислитель с температурой кипения $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и плотностью $1,629\text{ г/см}^3$, реагирует с водой по экзотермической реакции



При температуре выше 80°C тионилхлорид разлагается по реакции



В щелочных средах тионилхлорид реагирует по следующим реакциям:



При штатной работе элемента и его последующим разряде продукты суммарной реакции (2.3) S и SO_2 хорошо растворяются в тионилхлориде, LiCl растворяется значительно хуже.

Диоксид серы SO_2 (бесцветный газ, типичный восстановитель) со щелочными растворами реагирует по уравнению (2.8), образующиеся при этом сульфиты переходят в сульфаты согласно реакции (2.7).

Таким образом, при дегазации элементов типа ТХЛ под вакуумом при температуре 80°C в газовую фазу уходит оставшийся после разряда первичного элемента тионилхлорид, а также растворенный в нем диоксид серы.

Реакция дегазации протекает в течение 1,5...2 ч. Отходящие газы утилизируются в мокром скруббере по реакциям (2.4)–(2.8). Сбросные растворы содержат хлорид и сульфат натрия, а также свободную щелочь.

Защитное действие щелочи наблюдается до концентрации не менее 5...6 г/л.

Для снижения стоимости обезвреживания отходящих газов целесообразно использовать более дешевый реагент для улавливания и обезвреживания газов. Обычно в санитарных скрубберах используется известковое молоко. Замена гидроксида натрия на гидроксид кальция дала положительные результаты. Кроме того, в сбросных растворах сульфат-ион связывается в малорастворимый сульфат кальция, что значительно снижает сброс вредных соединений и экологическое давление на природу. В этом случае сбросная пульпа состоит из раствора CaCl_2 , известкового молока и твердого сульфата кальция. Защитное действие известкового молока наблюдается до содержания оксида кальция 8...10 г/л.

Таким образом, обезвреженные в результате проведенных операций (доразряд, разгерметизация и отгонка электролита) элементы готовы к дальнейшей их переработке уже в безопасном режиме.

В ОАО «НКТБХИТ» проходили испытания полупромышленной установки переработки отработанных и бракованных цилиндрических элементов системы литий–тионилхлорид. Установка состояла из трех секций. В первой секции закрепленный в зажиме корпус элемента разрезался по осевой плоскости режущим инструментом гильотинного типа, после чего в образовавшуюся щель вводили вскрывающий элемент. С его помощью во второй секции установки обе половинки разрезанного корпуса разжимали, и его содержимое разгружалось в приемный бункер. В третьей секции освобожденный корпус выбрасывался выталкивателем в приемное устройство.

2.1.2. Гидрометаллургическая переработка вскрытых первичных элементов типа ТХЛ

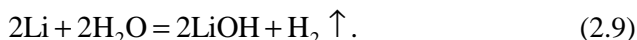
После отгонки электролита, содержащего тионилхлорид, в сухом остатке в первичных элементах типа ТХЛ остаются хлориды лития и алюминия, элементарная сера, остатки металлического лития и различные конструкционные материалы.

Хлорид лития LiCl имеет температуру плавления 615 °С, хорошо растворяется в воде, гигроскопичен, поэтому при использовании необходима тщательная сушка.

Хлорид алюминия AlCl_3 – белая, легкоплавкая, сильно летучая соль; она гигроскопична, хорошо растворяется в воде со значительным экзотермическим эффектом, в щелочных средах образует растворимый алюминат натрия (NaAlO_2), в карбонатных средах при определенных условиях реагирует с выделением гидроксида.

Сухие остатки измельченных элементов выщелачивают водой при температуре 60...70 °С в течение нескольких часов. Скорость выщелачивания зависит от выбранного способа вскрытия элементов. Лучше всего выщелачивание происходит после резки корпуса и измельчения остатков. При этом хлориды лития и алюминия, как хорошо растворимые соли, почти полностью переходят в раствор, элементарная сера и нерастворимые органические и металлические составляющие элементов остаются в остатке. Степень извлечения лития и алюминия при этом составляет более 99 % при времени выщелачивания около 10 ч.

При выщелачивании наблюдается выделение газообразного водорода, что представляет опасность взрыва при промышленном освоении технологии:



Были проведены исследования по окислению лития при постепенном напуске воздуха в вакуумный аппарат после отгонки электролита из вскрытого первичного элемента типа ТХЛ. В этом случае водород не выделялся, и реакция проходила по уравнению



При доокислении лития снижается опасность его возгорания при вскрытии и механическом измельчении обезвреженных элементов.

В зависимости от количества воды при выщелачивании получаются растворы различной концентрации.

На основании данных табл. 2.1 проведен аналитический расчет количества продуктов при переработке 1000 шт. утилизируемых первичных элементов типа ТХЛ-376.

Соотношение электролита к металлическому литию в элементе составляет примерно 10:1, масса 1000 шт. первичных элементов 213 кг.

В табл. 2.2 приведен расчет количества основных компонентов, представляющих интерес при утилизации.

Таблица 2.2

**Количество основных компонентов на 1000 шт.
первичных элементов типа ТХЛ-376**

№ п/п	Материал	Количество на 1000 элементов, кг	Доля, %
1	Литий	6,00	2,68
2	Никель	58,73	26,25
3	Нержавеющая сталь	0,60	0,27
4	Тионилхлорид	65,25	29,16
	Хлорид лития (1,5 М)	2,60	1,16
	Хлорид алюминия	8,17	3,65
5	Неметаллические составляющие	82,42	36,83
Итого		223,77	100,0

При штатной работе и доразряде состав электролита будет меняться, количество тионилхлорида и лития уменьшаться, а количество хлорида лития по реакции (2.3) увеличиваться.

В этом случае состав электролита (на 1000 шт.) будет следующим, кг:

- тионилхлорид – 5,58;
- литий – 0,60;
- при окислении (LiOH) – 2,57;
- хлорид лития – 34,80;
- хлорид алюминия – 8,17;
- растворенная сера – 6,17;
- растворенный диоксид серы – 12,34.

При отгонке в газовую фазу уходят остатки тионилхлорида и диоксид серы. Масса элементов снижается до 195 кг.

Были проведены эксперименты по определению количества воды, необходимого для более полного перевода в раствор хлоридов лития и алюминия. Опыты проводились при различных соотношениях Т:Ж. Результаты приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Содержание солей в растворе при выщелачивании, г/л

Т:Ж	LiCl	LiOH	AlCl ₃
1:1	178,5	13,18	41,9
1:2	89,2	6,59	20,9
1:3	59,5	4,39	13,9

Лучшие результаты по выходу в раствор хлоридов лития и алюминия при времени выщелачивания 8...10 ч получены при Т:Ж = 1:3. При

этих условиях концентрация в растворе после выщелачивания составляет для хлорида лития около 60 г/л, хлорида алюминия – 14 г/л, LiOH – 4,5 г/л. Количество серы, которая остается после фильтрации с твердыми остатками, составляет 6,17 кг на 1000 элементов.

2.2. Первичные элементы на основе электрохимической системы литий–диоксид марганца (МРЛ)

Как уже отмечалось, эта система реализована в широком диапазоне типоразмеров. Это небольшие плоские и цилиндрические элементы и батареи емкостью до нескольких сот ампер-часов.

В настоящее время созданы крупногабаритные призматические элементы Li/MnO₂ с емкостью до 800 А·ч и выше, образцы которых представлены на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Образцы ЛХИТ типа МРЛ

В табл. 2.4 приведены характеристики изделий типа МРЛ.

Таблица 2.4

Основные параметры ЛХИТ типа МРЛ

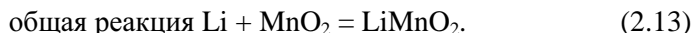
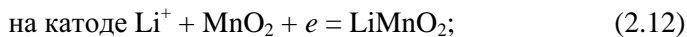
Тип	МРЛ-200	МРЛ-400	МРЛ-800
Напряжение, В	3,0	3,0	3,0
Электрическая емкость, А·ч	200	500	750
Номинальный ток разряда, А	2	5	5
Импульсный ток разряда, А	20	20	20
Рабочая температура, °С	–20...+50	–20...+50	–20...+50
Масса, кг	1,8	5,7	6,5
Габаритные размеры, мм	50×142,5×210,5	100×142,5×192	100×142,5×210,5
Срок гарантии, лет	10	10	10

Химические источники тока МРЛ (МРЛ-200, МРЛ-400, МРЛ-800) относятся к электрохимической системе Li/MnO_2 и являются первичными источниками тока постоянной готовности и предназначены для гарантированного (аварийного) питания при нарушении штатных систем электроснабжения охранных систем, систем сигнализации, необслуживаемого навигационного оборудования, стационарных средств связи и т.п. Элементы этой системы отличаются достаточно большой удельной энергией (до 250 Вт·ч/кг и 500 Вт·ч/л), высокой стабильностью электрохимических характеристик и безопасностью эксплуатации. Их целесообразно применять при длительных режимах разряда с плотностью тока до 1 мА/см² при температурах от –20 °С до +80 °С. Номинальное напряжение элемента 3 В, напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) – 3,2 В.

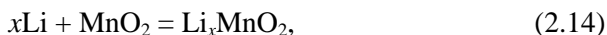
Основными требованиями, предъявляемыми к литиевым источникам тока, серийно выпускаемых промышленностью, является хорошая сохраняемость в течение длительного времени и безопасность эксплуатации. По этим параметрам элементы системы Li/MnO_2 удовлетворяют самым высоким требованиям. При нормальных условиях хранения саморазряд (потеря емкости) Li/MnO_2 -элементов составляет 1,5 % в год. На рис. 2.5 показаны разрядные кривые источников тока при различных нагрузках и температурах. Гарантийное время хранения литиевых элементов МРЛ составляет не менее 10 лет.

В элементах Li/MnO_2 используется металлический литий, электролит – смесь пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ), в которой растворен перхлорат лития. Катодный материал – модифицированная форма диоксид марганца MnO_2 .

Электрохимические реакции в элементах типа Li/MnO_2 описываются уравнениями:

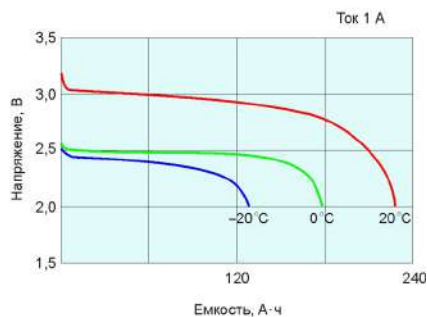
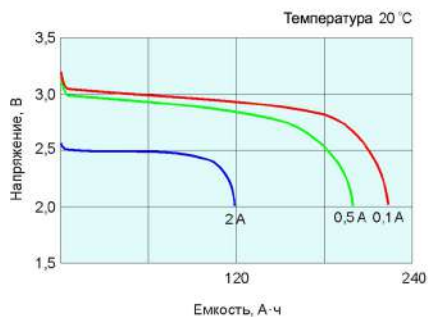


Более точно общую реакцию следует написать в следующем виде:

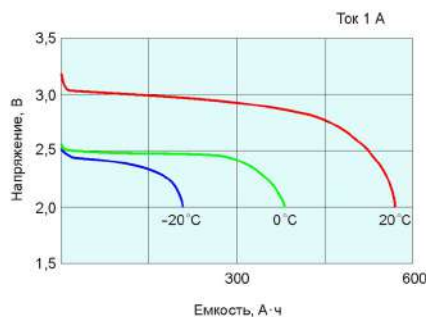
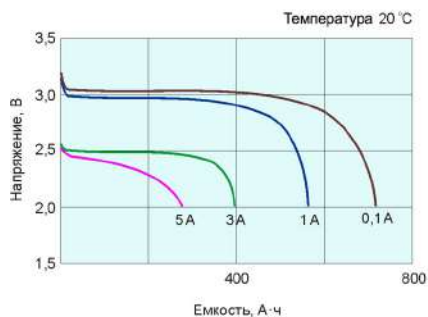


т.е. в процессе электровосстановления диоксида марганца в его кристаллическую решетку внедряются катионы лития. При этом марганец меняет степень окисления с +4 на +3.

МРЛ-200



МРЛ-400



МРЛ-800

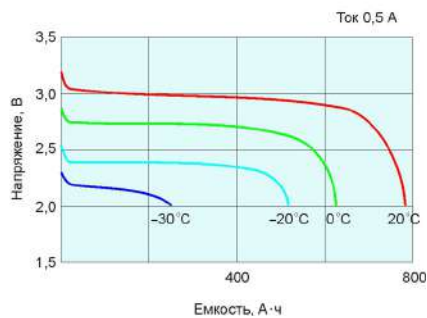
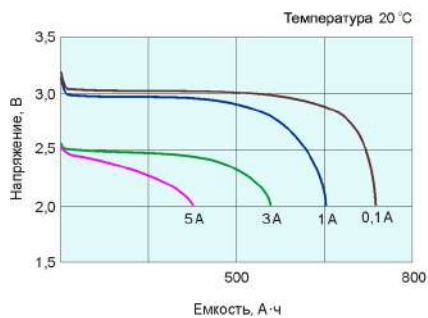


Рис. 2.5. Разрядные кривые источников тока при различных нагрузках и температурах

Процесс внедрения катиона лития в кристаллическую решетку диоксида марганца, сопровождающийся изменением ее параметров, носит название интеркаляции.

Наиболее распространенным являются первичные элементы типа МРЛ-400. Разработка технологии утилизации этой системы приведена в работе [8].

Первичный элемент типа МРЛ-400 представляет собой герметичную призму размерами 98 мм × 138 мм × 178 мм, выполненную из нержавеющей стали. На рис. 2.6 показана конструкция элемента типа МРЛ цилиндрического типа. Внутри элемента попарно помещаются аноды (29 шт.) и катоды (28 шт.). Первичные элементы типа МРЛ-400 также является катодноограниченным, т.е. лития в них больше, чем требуется для протекания электрохимической реакции до полного разряда, поэтому анодов на один больше, чем катодов; таким образом, каждый катод помещен между двумя анодами.

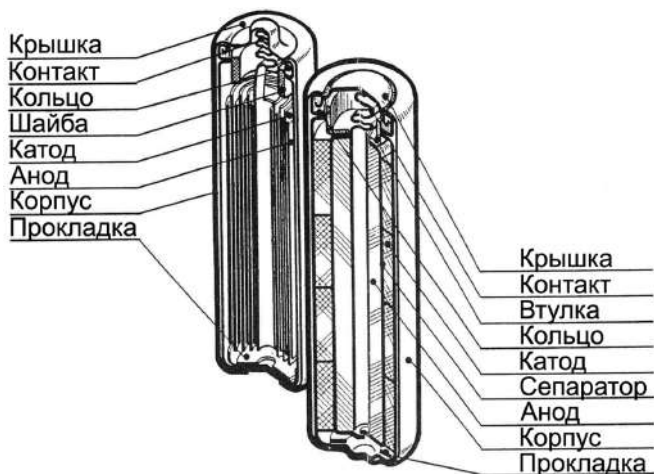


Рис. 2.6. Конструкция и составные части элемента МРЛ-400

Аноды представляют собой тонкие рифленые никелевые пластины размером 90 мм × 148 мм, на которые с обеих сторон накатан металлический литий. Катоды – титановые пластины, на которые напрессована смесь, состоящая из MnO_2 , технического углерода и фторопластовой эмульсии, которую при приготовлении катодов полимеризуют в гептане. Катоды обернуты в полипропиленовые порис-

тые сепараторы, предотвращающие короткое замыкание между анодом и катодом. Углерод добавляется для улучшения электропроводности катода, а фторопласт служит связующим агентом. Состав сухой катодной массы приведен в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Состав сухой катодной массы

Компонент	Массовая доля, %
Электролитический диоксид марганца (ГОСТ 25823–83)	88
Углерод технический П 267-Э (ТУ 6-06-090–79)	7
Фторопласт марки Ф-40 (ОСТ 6-05-402–80)	5

Свободное пространство элемента занимает электролит, который пропитывает также катоды. В электрохимических системах с литиевым анодом используются только апротонные органические электролиты вследствие того, что литий в металлическом состоянии крайне активен, а с водой реагирует со взрывом. Таким образом, в качестве электролита используют 1 М раствор LiClO_4 в смеси 1:1 пропиленкарбоната (ПК) и 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ). Пропиленкарбонат служит растворителем, LiClO_4 используется как ионный проводник. Диметоксиэтан добавляется для уменьшения электросопротивления электролита. Состав электролита приведен в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Состав электролита элементов МРЛ-400

Компонент	Массовая доля, %
Пропиленкарбонат (ТУ 6-09-14-2202–85)	66,0...72,0
1,2-диметоксиэтан (ТУ 6-09-09-158–80)	19,0...25,0
Литий хлорнокислый (ТУ 6-09-3360–84)	8,7...9,5

Блок анодов и катодов изолирован от корпуса полиэтиленовой прокладкой. Токоотводы анодов и катодов выведены каждый на свою общую шину, к которой, в свою очередь, приварены токоотводы, выведенные на крышку корпуса элемента (см. рис. 2.6). Изоляция токоотводов и одновременно герметизация корпуса достигаются за счет полиэтиленовых кольцевых прокладок. Крышка элемента герметично приварена к корпусу. Заливка электролита осуществляется через два верхних отверстия, которые затем также герметично завариваются.

В табл. 2.7 приведены данные по расходу лития на изготовление первичного элемента типа МРЛ.

Таблица 2.7

Расход лития на изготовление ХИТ типа МРЛ

Наименование	Расход, г			Массовая доля в общем расходе, %
	МРЛ-200	МРЛ-400	МРЛ-800	
Литий на анодах	97	194	222	73,5
Литий в электролите	4	8	9	3,0
Литий в отходах	31	62	71	23,5
Итого	132	264	309	100

2.2.1. Безопасное вскрытие первичных элементов типа МРЛ

При разработке технологии утилизации литиевых ХИТ типа МРЛ-400 в работе [8] была поставлена задача утилизации наиболее ценных составляющих ХИТ, а также решались вопросы экологии. С этой точки зрения наиболее вредное воздействие на окружающую среду оказывают соли лития и органические составляющие электролита. ПДК лития составляет 0,03 мг/л для естественных водоемов и 0,02 мг/м³ для воздуха.

ПДК для электролита на основе пропиленкарбоната (ПК) и 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ) составляют 10 мг/м³ [9, 10]. Работа с этими соединениями должна быть оценена и с точки зрения пожаровзрывобезопасности. В табл. 2.8 приведены свойства этих соединений.

Таблица 2.8

Физико-химические свойства апротонных диполярных растворителей

Физико-химические свойства	Пропиленкарбонат	Диметоксиэтан
Структурная формула	$ \begin{array}{c} \text{C=O} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} $
Молекулярная масса, а.е.м.	102	90
Плотность, г/см ³	1,198	0,863
Температура плавления, °С	-48,8	-58
Температура кипения, °С	241,7	83
Вязкость ·10 ⁸ , Па·с	2,53	0,455
Электропроводность ·10 ⁻² , См/м	2·10 ⁻⁸	—
Теплота испарения ·10 ⁻³ , Дж/моль	208,2	—
Показатель преломления	1,4209	1,3796
Дипольный момент	5,0	1,71
Диэлектрическая постоянная	65,1	7,2
Донорное число	15,1	1

В одном первичном элементе МРЛ-400 находится около 885 мл электролита. Элементы этой системы также имеют повышенную пожаровзрывоопасность и не только за счет наличия металлического лития, но и составляющих электролита. Следовательно, на всех этапах работы по разборке ХИТ этого типа время контакта лития с воздухом должно быть минимально или вовсе исключено. В табл. 2.9 приведены данные материального баланса лития.

Таблица 2.9

Материальный баланс ХИТ типа МРЛ

Компонент	Масса, г		
	МРЛ-200	МРЛ-400	МРЛ-800
Сталь 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632–73)	369,3	738,6	842,2
Титан марки ВТ-1 (ГОСТ 19807–74)	110,0...115,0	210,0...230,0	235,0...265,0
Никель марки НП-2 (ГОСТ 492–73)	130,5...143,8	261,0...287,9	297,5...328,2
Литий ЛЭ-1 (ГОСТ 8774–75)	77,2...84,2	153,0...169,0	174,0...192,7
Диоксид марганца марки ЭДМ, высший сорт (ГОСТ 25823–83)	837,8...1200,3	1675,5...2400,6	1910,0...2736,0
Углерод технический П 267-Э (ТУ 3-81-1574–86)	65,5...86,0	133,3...190,9	152,0...217,7
Полипропилен марки ЧБ (ТУ 6-06-090–79)	189,1...209,4	378,2- 418,7	431,1...477,3
Полиэтилен 204-17 (ГОСТ 16338–85)	59,9	119,0	135,7
Фторопласт марки Ф-40 (ОСТ 6-05-402–80)	78,3...98,9	156,6...197,8	178,5...225,5
Пропиленкарбонат (ТУ 6-09-142202–85)	330,0...402,2	660,0...804,4	752,4...917,0
Диметоксизтан (ТУ 6-09-09-158–80)	95,0...140,0	190,0...280,0	216,8...319,2
Литий хлорноокислый (ТУ 6-09-3360–84)	42,5...58,8	85,0...117,6	96,9...134,1

Электролит и материал катода, представляющие сильные окислительные системы, также могут взаимодействовать как между собой, так и с литием при различных нарушениях эксплуатации и правил разборки. Это может привести к разогреву аппарата и ускорению химических реакций. Из практики известно, что подобная ситуация при определенных условиях может привести к быстрому разогреву и взрыву. В большей степени это относится к литий-тионилхлоридным системам. Электрохимическая система литиевых ХИТ типа МРЛ-400 является более безопасной в этом отношении.

К ситуации разогрева и взрыва могут привести как электрические воздействия (короткое замыкание, заряд и перезаряд), так и механические и термические воздействия.

На операцию утилизации поступают как отработанные, так и бракованные ХИТ. Выход бракованных ХИТ, по разным данным и странам, колеблется от 8 до 20 %. Из них наибольшее количество составляют бракованные по «напряжению разомкнутой цепи» (НРЦ), далее следующие элементы после разряда и после режима короткого замыкания (КЗ).

Опыт эксплуатации ХИТ показывает, что наибольшую опасность при разборке должны представлять ХИТ, бракованные по НРЦ. Поэтому можно сформулировать требования, предъявляемые к операциям разборки ХИТ:

- ведение операций разборки в инертной атмосфере;
- исключение возможности короткого замыкания;
- исключение нагрева;
- исключение не предусмотренных регламентом повреждений корпуса;
- быстрое разделение анодов и катодов;
- быстрая переработка анодов и возможность их хранения, исключаящего любой контакт с атмосферным воздухом;
- удаление электролита.

Схема разборки элемента включает в себя слив свободного электролита, отгонку диметоксиэтана под вакуумом, разрезание корпуса и разделение блоков анодов и катодов, которые перерабатываются отдельно.

2.2.2. Способы удаления электролита из катодной массы первичных элементов типа МРЛ

Электролит элементов системы литий–диоксид марганца (см. табл. 2.6) состоит из высококипящего компонента (пропиленкарбоната, $T = 241,7\text{ }^{\circ}\text{C}$), низкокипящего компонента (1,2-диметоксиэтана, $T = 83\text{ }^{\circ}\text{C}$) и растворенной в них соли LiClO_4 – перхлората лития. Значительная часть электролита пропитывает катодную массу, поэтому при разборке можно слить только часть электролита. Перхлорат лития является химически устойчивым веществом и не разлагается ни сильными восстановителями, ни сильными окислителями. Известно [11], что при температуре выше $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ перхлорат лития разлагается по реакции



Нами на дериватографе SETARAM был проведен термоанализ образцов пропитанной электролитом катодной массы.

Типичная дериватограмма пропитанной электролитом катодной массы при нагреве до температуры 500 °С приведена на рис. 2.7. Видно, что первая потеря массы отмечается при температуре 50 °С. Участок температур от 50 до 330 °С характеризуется совместным испарением диметоксиэтана и пропиленкарбоната. При температуре ~ 330 °С наблюдается резкое уменьшение массы образца, связанное с закипанием пропиленкарбоната. Экзотермический эффект при температуре ~ 350 °С связан, вероятно, с реакцией взаимодействия углерода и фторопласта, содержащихся в катодной массе (см. табл. 2.5), с кислородом воздуха. Дальнейшее снижение массы образца без каких-либо термических эффектов объясняется разложением перхлората лития на хлорид и кислород по реакции (2.15). На основе термоанализа установлено, что пропитывающий катодную массу электролит составляет ~ 18,5 % от исходной массы образца.

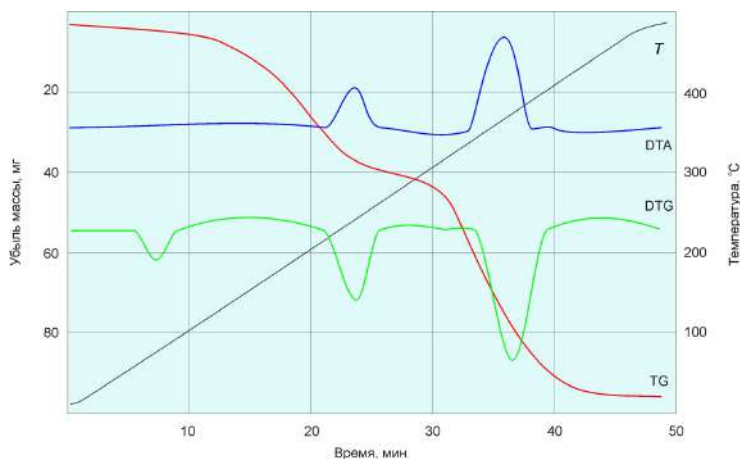


Рис. 2.7. Дериватограмма катодной массы

В работе [12] на основе анализа физико-химических свойств электролита была предложена схема отгонки электролита с последующим отделением катодной массы от титана и полипропилена (рис. 2.8).

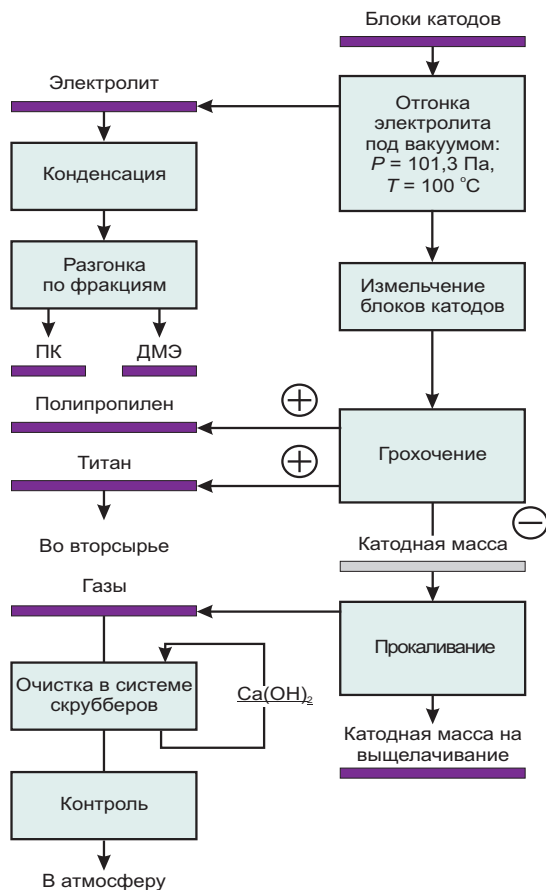


Рис. 2.8. Схема отгонки электролита и разборки блоков катодов

Схема состоит из следующих операций:

- отгонка основной массы электролита под вакуумом при температуре 100 °C (остаточное давление 1,33 Па выбрано с расчетом достижения температуры кипения пропиленкарбоната (ПК) 100 °C). Отгоняющиеся пропиленкарбонат и диметоксиэтан конденсируются в холодильнике;
- разделение блока катодов ножом на части;
- разделение катодной массы, полипропилена и титана грохочением;

– прокаливание катодной массы при температуре 450 °С с целью полной отгонки электролита;

– нейтрализация всех отходящих газов путем пропускания через систему орошаемых известковым молоком скрубберов. Нейтрализованные в скрубберах газы после контроля выбрасываются в атмосферу.

Сухая катодная масса после отгонки электролита и разрушения гипохлорита лития отделяется от титана и пропилена. Она состоит из интеркалята Li_xMnO_2 и хлорида лития.

2.2.3. Выщелачивание лития из интеркалята литированного диоксида марганца Li_xMnO_2

Проведенные рентгенофазовые исследования происходящих в структуре диоксида марганца в процессе разряда изменений свидетельствует о том, что в образующемся соединении $\text{Li}_x\text{Mn}_3\text{O}_2$ основу составляет измененная решетка диоксида марганца, а катионы лития Li^+ находятся в ней в виде раствора внедрения и удерживаются благодаря межмолекулярному взаимодействию и кулоновским силам. При выщелачивании необходимо добиться наиболее полного перехода лития в раствор [13]. В водном растворе при выщелачивании должна происходить катионообменная реакция типа



где Kat^{n+} – катион с зарядом n^+ .

В связи с этим обмениваться с ионом лития могут только катионы, имеющие сходный с ионом Li ионный радиус. Кроме того, необходимо учитывать влияние гидратации (образование гидратной оболочки). Таким образом, возможность протекания реакции (2.16) зависит от двух факторов:

– радиуса катиона элемента-заместителя лития в кристаллической решетке диоксида марганца в сравнении с радиусом иона лития;

– изменения свободной энергии Гиббса, которую можно описать следующей формулой:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = (n\Delta G_{\text{гидр.}\text{Li}^+} - \Delta G_{\text{гидр.}\text{Kat}^{n+}}) + (\Delta G_{\text{внедр.}\text{Kat}^{n+}} - n\Delta G_{\text{внедр.}\text{Li}^+}), \quad (2.17)$$

где $\Delta G_{\text{гидр.}\text{Li}^+}$ – свободная энергия Гиббса гидратации иона лития;

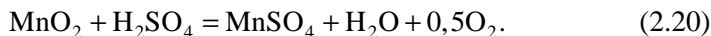
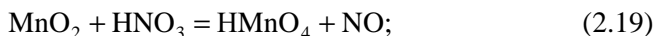
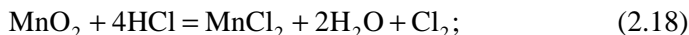
$\Delta G_{\text{гидр. Кат}^{n+}}$ – свободная энергия Гиббса гидратации элемента-восстановителя;

$\Delta G_{\text{внедр. Кат}^{n+}}$ – свободная энергия Гиббса внедрения катиона элемента-восстановителя в кристаллическую решетку диоксида марганца;

$\Delta G_{\text{внедр. Li}^+}$ – свободная энергия Гиббса внедрения иона лития в кристаллическую решетку диоксида марганца.

Проведенные расчеты показывают, что катионы щелочных металлов (Na^+ , K^+) не удовлетворяют первому из перечисленных выше условий. Обоим перечисленным выше факторам удовлетворяет катион H^+ , который в водных растворах присутствует в виде иона гидроксония H_3O^+ .

В качестве выщелачивающих реагентов были проанализированы HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и вода. Исследования показали, что даже в случае разбавленных кислот приходится считаться с фактором растворения основы – диоксида марганца. Основными являются реакции, протекающие при взаимодействиях диоксида марганца с кислотами:



Как следует из реакций (2.18) и (2.19), взаимодействие диоксида марганца с соляной кислотой сопровождается выделением газообразного хлора, а при взаимодействии с азотной кислотой выделяется газообразный оксид азота.

Необходимость создания специальной системы очистки от вредных выделений (Cl_2 или NO) делает эту технологию малоприемлемой. Процесс выщелачивания серной кислотой более технологичен, так как в этом случае происходит выделение газообразного кислорода.

Были проведены исследования с использованием в качестве выщелачивающих реагентов воды и серной кислоты. Исследовалась зависимость степени выщелачивания лития и марганца от концентрации кислоты и времени выщелачивания при $T = 25^\circ\text{C}$. Эксперименты проводились по методике, которая заключалась в следующем. В стеклянный стакан наливали раствор кислоты $V = 500$ мл, после чего стакан с раствором термостатировали. В начальный момент времени в стакан

засыпалась навеска диоксида марганца с интеркалированным литием. Через равные промежутки времени отбирали пробы пульпы, отфильтровывали и фильтрат анализировали на содержание Li^+ и Mn^{4+} . Анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.9 и 2.10. Достигается достаточно высокая степень выщелачивания лития при минимальных времени выщелачивания и концентрации кислоты. Отмечается, что при повышении кислотности увеличивается время перехода марганца в раствор. Максимальная степень выщелачивания лития и минимальная марганца достигаются при небольших времени выщелачивания и концентрации кислоты. В работе проведены исследования по выщелачиванию лития горячей водой при температуре 85...90 °С. При этом степень извлечения лития снижается до 60...80 %.

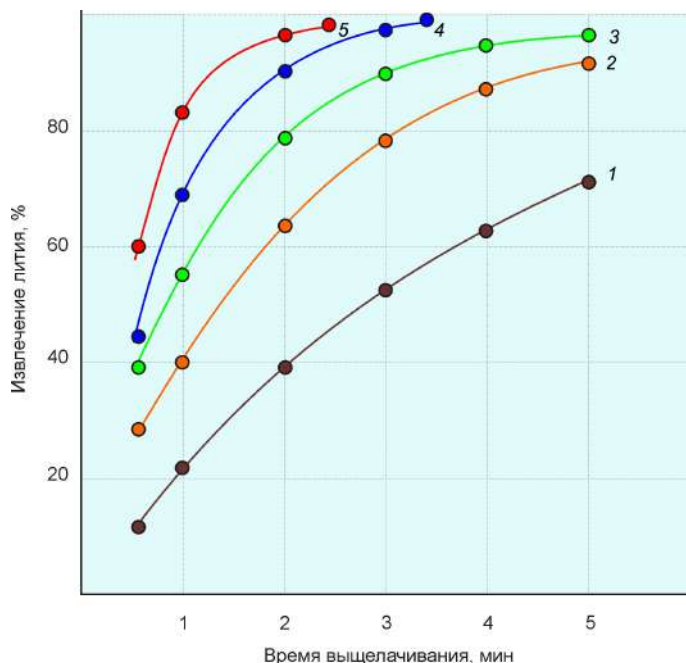


Рис. 2.9. Зависимость извлечения лития от времени при выщелачивании интеркалята серной кислотой:
 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; концентрация H_2SO_4 , г/л: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15

Образцы катодной массы, испытанные в качестве катодного материала в литиевых аккумуляторах, показали те же результаты, что и при обработке катодной массы серной кислотой (рис. 2.11). Выщелачивание горячей водой хотя и не дает полного извлечения лития, является экономически более выгодным. Кроме того, литийсодержащие растворы получают более чистыми.

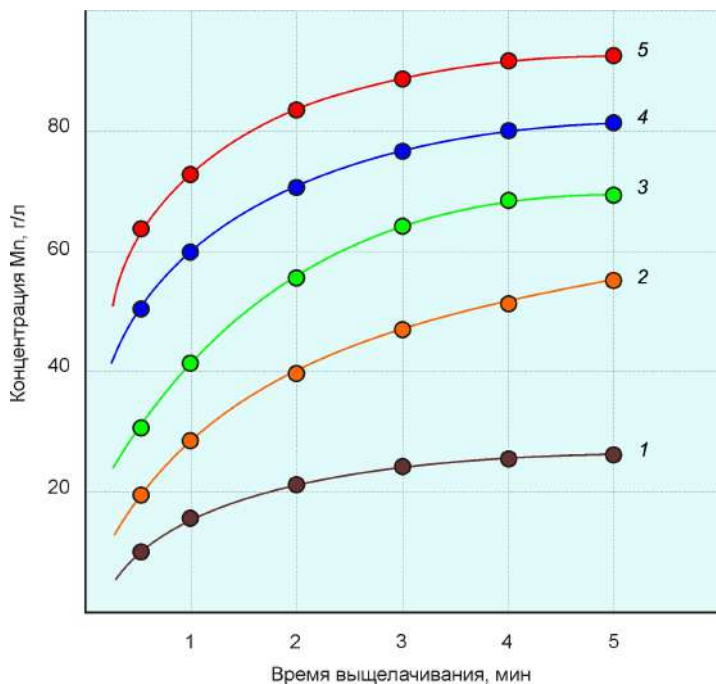


Рис. 2.10. Зависимость изменения концентрации марганца от времени при выщелачивании интеркалята серной кислотой. Условные обозначения те же, что и на рис. 2.9

В работе [14] приводятся исследования по использованию катодной массы в первичных элементах типа МРЛ после водного выщелачивания. Было сделано предположение, что отработанная катодная масса, представляющая собой диоксид марганца с интеркалированным в его кристаллическую структуру литием (Li_xMnO_2), является циклируемой, в отличие от самого диоксида марганца, который, как известно [15], не циклируется.

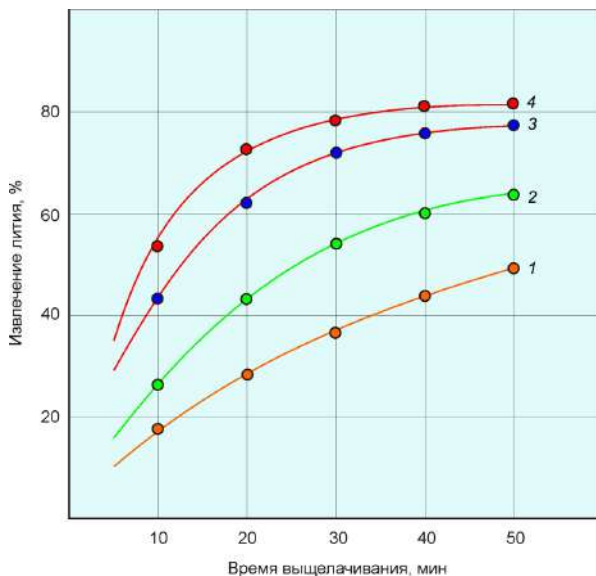


Рис. 2.11. Зависимость извлечения лития от времени при выщелачивании интеркалята водой:
1 – 70 °C; 2 – 85 °C; 3 – 90 °C; 4 – 95 °C

Были подготовлены две партии образцов. Образцы первой партии готовились путем прокаливании на воздухе при температуре ~ 450 °C в течение 2 ч с целью отгонки электролита. Образцы второй партии после прокаливании при тех же условиях подвергались выщелачиванию раствором H_2SO_4 концентрацией 2 г/л при Т:Ж = 1:3, температуре ~ 25 °C и времени выщелачивания 10 мин.

После предварительной сушки образцы катодного материала были использованы для исследований в составе литиевых аккумуляторов рулонной конструкции. Аккумуляторы были изготовлены промышленным способом в габаритах серийных элементов типа R6 (316).

Для проверки электрических характеристик макетных образцов литиевых ХИТ проведены исследования вольт-амперных и зарядно-разрядных характеристик в нормальных условиях.

Заряд-разряд аккумуляторов типа МРЛ R6 проводился на гальваностатическом 10-канальном стенде с автоматической регистрацией на персональном компьютере (ПК) с переключением заряда-разряда по абсолютной величине тока. Точность поддержания тока 2...5 %. Испы-

таны две группы аккумуляторов по 10 образцов с электролитом (пропиленкарбонат, диметоксиэтан, LiClO_4). Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) элементов проводились с целью определения удельной емкости. Исследования вольт-амперных характеристик проводили методом меняющихся токов с помощью автоматического потенциостата. Результаты исследований представлены на рис. 2.12.

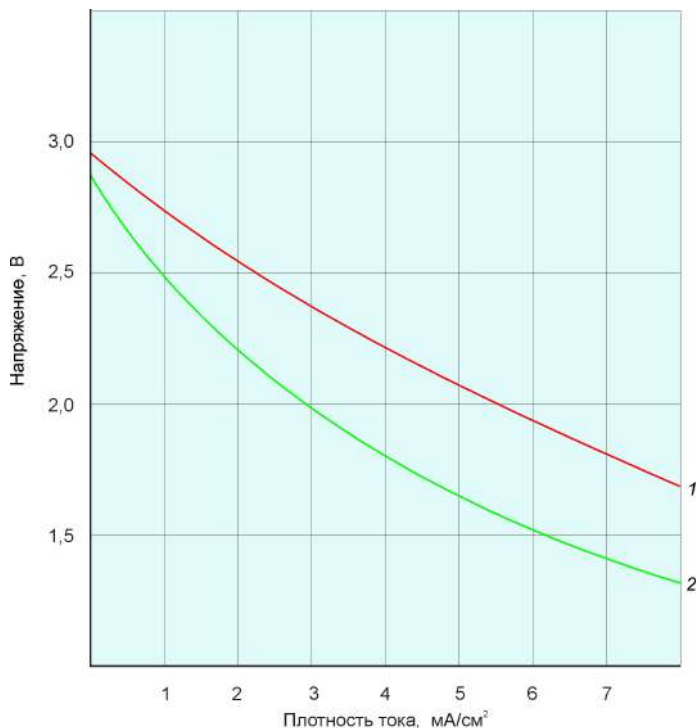


Рис. 2.12. Сравнительные вольт-амперные характеристики опытных образцов аккумуляторов: 1 – серия 1; 2 – серия 2

Как видно из рис. 2.12, вольт-амперные характеристики (ВАХ) опытных образцов по мощности соответствуют серийным аккумуляторам. Из анализа ВАХ следует, что для опытных аккумуляторов с выщелоченным катодным материалом (серия 2) оптимальным является разрядный ток 0,5...5 мА (номинальная нагрузка $R_n = 1...10 \text{ кОм}$); опытные аккумуляторы с необработанным катодом (серия 1) имеют значительно меньший запас по мощности.

На рис. 2.13 приведены зарядно-разрядные характеристики макетных образцов литиевых аккумуляторов серий 1, 2.

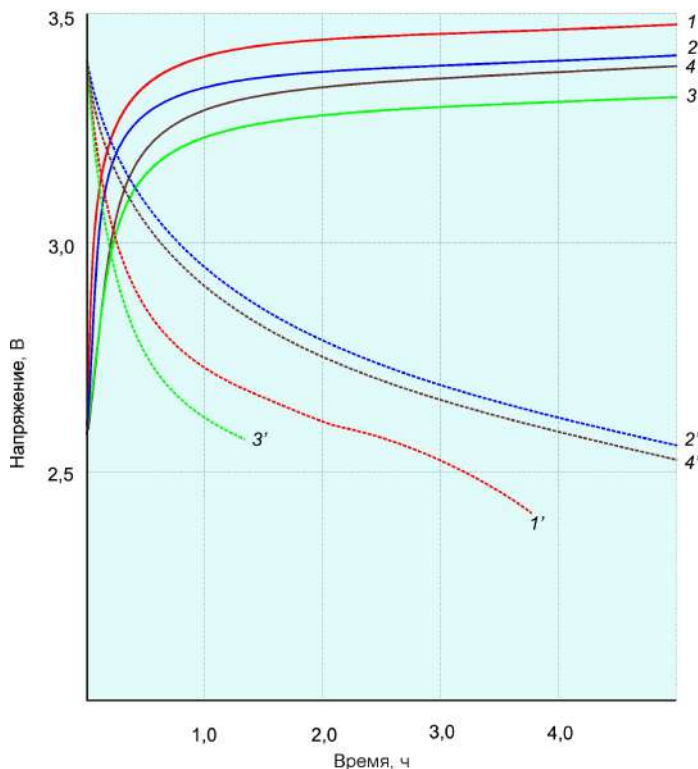


Рис. 2.13. Зарядно-разрядные характеристики макетных образцов литиевых аккумуляторов серий 1 и 2:

- 1, 1' – зарядно-разрядный 1-й цикл аккумулятора серии 1;
- 2, 2' – зарядно-разрядный 1-й цикл аккумулятора серии 1;
- 3, 3' – зарядно-разрядный 30-й цикл аккумулятора серии 1;
- 4, 4' – зарядно-разрядный 30-й цикл аккумулятора серии 1

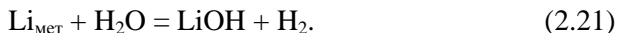
В номинальном режиме разряд макетных образцов аккумуляторов серии 2 происходит при среднем значении напряжения 2,95 В; разрядная характеристика имеет прямолинейный участок в течение 90 % времени разряда. Макетные образцы аккумуляторов серии 1 имеют низкие заряд-разрядные характеристики.

2.2.4. Переработка анодных блоков первичных элементов типа МРЛ и отходов металлического лития, образующихся при их производстве

Аноды первичных элементов типа МРЛ-400 представляют собой напрессованные с обеих сторон на никелевые сетки пластины лития. Вследствие того, что первичный элемент МРЛ-400 является катодноограниченным, после полного разряда на анодах еще остается металлический литий. Металлосодержащие литиевые отходы представляют собой обрезки литиевой ленты, литиевых заготовок, а также литий на отбракованных анодах.

Поверхность всех этих отходов загрязнена различными продуктами взаимодействия лития с атмосферным воздухом (Li_2O , Li_3N , Li_2CO_3 и т.п.). Поэтому их переработка простой переплавкой даже в условиях вакуумного рафинирования неэффективна, так как не дает возможности получить чистый металл.

Способ гашения металлического лития водой даже в атмосфере аргона обычно приводит к взрыву, так как реакция сильно экзотермична:

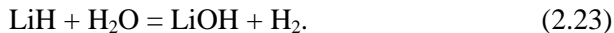


Выделение тепла на границе литий – вода приводит к локальному повышению температуры и расплавлению лития. После расплавления в воде литий дробится на мелкие капли, что приводит к резкому увеличению поверхности протекания реакции (2.21), вследствие чего выделение водорода имеет характер взрыва. В целях снижения температуры кипения воды процесс предпочтительнее проводить не под аргоном, а в вакууме. Однако и в этом случае необходимо предпринимать дополнительные меры безопасности. В качестве способа перевода процесса в контролируемый режим может служить предварительное разубоживание металлических литиевых отходов.

Можно гасить металлический литий через гидрирование:



Реакция гидрирования является экзотермической, поэтому в ходе процесса температура достигает 900°C . После охлаждения гидрид лития измельчается в мельнице и растворяется в воде:



Литиевые растворы содержат до 100 г/л гидроксида лития LiOH .

Из других способов может быть отмечен способ окисления литиевых металлических отходов окислением в печах при контролируемом напуске кислорода. В этом случае оксид лития растворяется в воде с получением также раствора гидроксида лития.

В работе [8] приведены материальные расчеты по переработке 1 тыс. батарей в составе 12000 элементов типоразмера МРЛ-400.

В табл. 2.11 приведен расчет количества основных компонентов, представляющих интерес при утилизации.

Таблица 2.11

Расход материалов на изготовление 12000 элементов типа МРЛ-400

Наименование	Среднее количество на 1 элемент, г	Количество на 12000 элементов, кг	Брак на 12000 элементов, кг			Сумма, кг
			по НРЦ ¹ 1850 шт.	после разряда 379 шт.	после КЗ ² 240 шт.	
Нержавеющая сталь	738,6	8863,2	1366,4	293,2	177,3	10700
Титан	220,0	2640,0	407,0	87,3	52,8	3187
Никель	274,5	3294,0	507,8	109,0	65,9	3977
Литий	161,0	1932,0	297,0	63,9	38,6	2332
Диоксид марганца	2038,0	24456,0	3770,3	809,1	489,1	29525
Углерод	162,0	1944,0	300,0	64,3	38,9	2347
Полипропилен	398,0	4776,0	736,0	158,0	95,5	5767
Полиэтилен	119,0	1428,0	220,2	47,2	28,6	1723
Фторопласт	177,0	2124,0	327,5	70,3	42,5	2564
Пропиленкарбонат	733,0	8796,0	1356,0	291,0	175,9	10619
Диметоксоэтан	235,0	2820,0	434,8	93,3	56,4	3404
Перхлорат лития	101,1	1212,0	186,8	40,0	24,2	1463

¹ НРЦ – напряжение разомкнутой цепи.

² КЗ – короткое замыкание.

В таблице 2.12 показаны литийсодержащие отходы, получаемые при производстве батарей типа МРЛ-400.

Таблица 2.12

Литиевые отходы в расчете на 1000 батарей типа МРЛ-400 (12000 элементов МРЛ-400)

Наименование отходов	Количество отходов на 1000 батарей, кг
Обрезки литиевых заготовок	800
Обрезки литиевой ленты	457
Обрезки анодной сетки с литием	204
Литий в шлаке после переплава	320
Всего	1781

Анализ приведенных выше данных показывает настоятельную необходимость утилизации всех компонентов производства ХИТ с точки зрения экологии и ресурсосбережения.

При переработке отработанных и бракованных первичных элементов типа МРЛ 400 может быть получено отходов:

- нержавеющая сталь – 10,7 т;
- металлический титан – 3,2 т;
- металлический никель – 4,0 т;
- диоксид марганца – 29,5 т;
- полипропилен – 5,8 т;
- полиэтилен – 1,7 т.

Что касается литиевых отходов, то исследования показали, что на всех операциях он концентрируется в водных растворах.

При переработке 1000 шт. батарей МРЛ-400 образуется литийсодержащий раствор, в котором содержится до 2,7 т лития.

Пристальное внимание к литийполимерным системам не снижает интереса разработчиков к системам на основе металлического лития. В работе [1] приведено сравнение удельных характеристик анодов на основе металлического литиевого электрода и традиционных систем на основе углеродных материалов (табл. 2.13).

Таблица 2.13

Удельные характеристики анодных материалов

Удельная энергия	Литиевый металлический анод		Анод на основе LiC_6	
	В теории	На практике	В теории	На практике
Массовая, А·ч/кг	3830	960	372	300
Объемная, А·ч/дц ³	2045	510	820	570

В этом контексте большое будущее у аккумуляторных систем типа литий–сера, обладающих наибольшей удельной энергией среди других литиевых систем. Катод и анод в этой системе покрыты полимерными пленками, что предотвращает образование дендритов на поверхности лития.

Следовательно, системы с металлическим литием будут и дальше совершенствоваться и эксплуатироваться, и экспериментальные работы по их утилизации будут также востребованы, что и отражено в этой монографии.

Литиевые химические источники тока в настоящее время различаются большим разнообразием. В решении проблем их утилизации

много общего, имеются единые подходы, особенно в плане экологии. Ряд работ направлен на утилизацию и переработку литиевых ХИТ, где литий используется только в виде соединений. В связи с достаточно высокой распространенностью литий-ионных систем, их утилизация также является актуальной проблемой. В работе [16] рассмотрены проблемы рекуперации и утилизации литий-ионных ХИТ. Подходы к решению проблем утилизации схожи с теми вопросами, которые обсуждаются в этой монографии. Для иллюстрации на рис. 2.14 приводится схема утилизации использованных аккумуляторов.

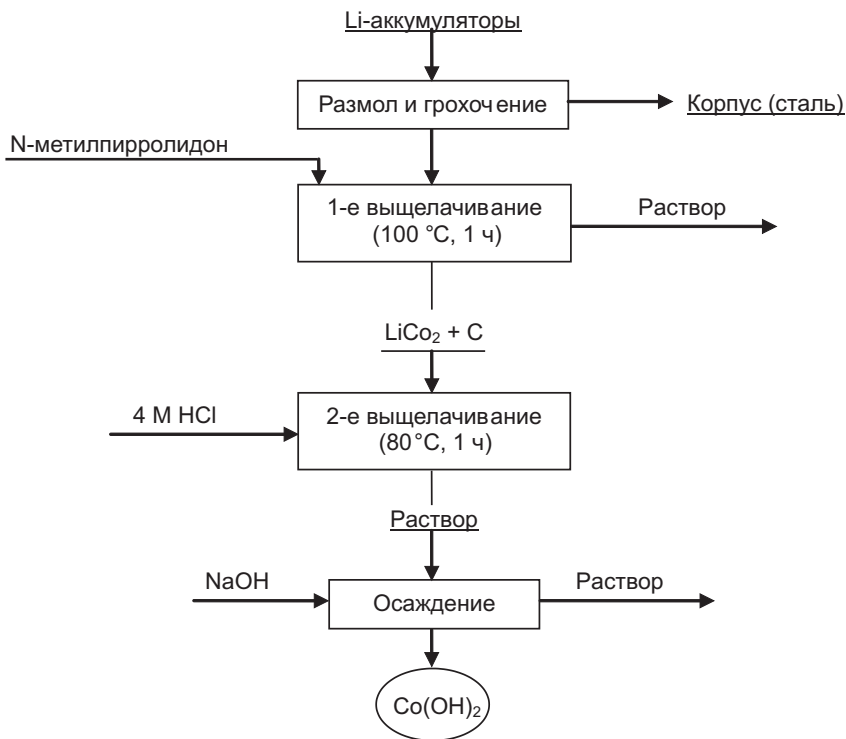


Рис. 2.14. Схема утилизации литиевых аккумуляторов

В заключение следует отметить, что в результате первичной обработки элементов типа ТХЛ и МРЛ литий будет концентрироваться в водных растворах в виде гидроксидных или хлоридных солей, из которых необходимо изготавливать товарные продукты.

Библиографический список

1. Орлов С.Б. Развитие рынка источников тока новых электрохимических систем // Электрохимическая энергетика. 2000. Т. 6. № 3. С. 124–137.
2. Нижниковский Е., Скундин А. Применение химических источников тока для автономного электропитания миниатюрной радиоэлектронной аппаратуры // Электронные компоненты. 2005. № 4. С. 125–130.
3. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.
4. Тарасов В.П., Скрынник А.Б., Масков С.В. Оценка остаточной емкости перспективных источников питания в процессе их разряда // Сб. науч. тр. НИИ приборостроения: Вып. 1. Саратов: СГУ, 2000. С. 124–127.
5. Belanger A., Armand M. et al. // J. Power Sources. 1995. Vol. 54. P. 163–169.
6. Белов О.И. Технический отчет по теме «Исследование способов утилизации литий-тионилхлоридных источников тока». М.: НПП «Квант», 1991.
7. Разработка технологии утилизации литиевых ХИТ и литийсодержащих технологических отходов: Отчет / МИСиС; Рук. В.К. Кулифеев. М., 1992. 120 с.
8. Миклушевский В.В. Научные и технологические основы комплексной утилизации вторичного литийсодержащего сырья совмещенным процессом синтеза и восстановления алюминатов лития: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИСиС, 2003 (ДСП).
9. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: ИПК «Патина», 2002. С. 120.
10. Вредные вещества в промышленности: Справ. в 3-х томах / Под ред. Н.В. Лазарева, Е.И. Левина. Л.: Химия, 1970. Т. 2. Органические соединения. 623 с.
11. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справ. / Под ред. Р.А. Лидина. 3-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2008. 685 с.
12. Миклушевский В.В. Технология утилизации элементов системы Li/MnO₂ типа МРЛ // Цветные металлы. 2003. № 2. С. 74–76.
13. Миклушевский В.В. Физико-химические основы и технология переработки литиевых химических источников тока и литийсодер-

жащих отходов их производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1994 (ДСП).

14. Миклушевский В. В., Ватулин И. И., Кулифеев В. К. Технология комплексной переработки вторичного литийсодержащего сырья: Научно-технологическое обеспечение инновационной деятельности предприятий, институтов и фирм в металлургии: Материалы науч.-практ. семинара. Москва, 17 нояб. 2004. М., 2004.

15. Ikeda H., Saito T., Tamura H. Manganese Dioxide Symp. Cleveland, 1975. Vol.1. P.384.

16. Каневский Л.С. Проблема рекуперации и утилизации литиевых источников тока // Электрохимическая энергетика. 2005. Т. 5. № 3. С. 209–214.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ЛИТИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЕВЫХ ХИТ

После вскрытия и переработки литиевых ХИТ остается решить вопрос о формах утилизации наиболее ценного компонента – лития. На конечных операциях литий концентрируется в растворах либо в виде хлоридных, либо в виде щелочных соединений. Из таких растворов можно выделить любые соединения лития. Основными товарными солями лития в настоящее время являются карбонат лития (Li_2CO_3) и моногидрат лития ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Остальные соединения используются в технологии переработки природного сырья и при получении металлического лития.

Уже отмечалось, что участки по утилизации выработавших ресурс литиевых ХИТ, отбракованных изделий и технологических отходов экономически выгодно располагать на площадках производства литиевых ХИТ. В этом случае целесообразно технологию утилизации литийсодержащих отходов доводить до такой стадии, когда конечный литиевый продукт мог бы быть использован в основном производстве. В тионилхлоридных и диоксидмарганцевых электрохимических системах литий используется в виде металла высокой степени чистоты, и поэтому разрабатываемые технологические схемы утилизации лития должны быть направлены на получение металлического лития.

В настоящее время литий во всем мире получают электролитическим способом, который имеет ряд существенных недостатков:

- использование дорогой и крайне гигроскопичной соли лития LiCl ;
- необходимость улавливания и обезвреживания выделяющегося газообразного хлора;
- агрессивность используемого электролита, что приводит к снижению сроков эксплуатации элементов электролизных ванн;
- необходимость утилизации хлоридного электролита;
- неизбежное загрязнение лития примесями во время эксплуатации электролизных ванн (при электролизе получают только 30 % лития «батарееного» сорта, а 70 % – литий «каталитического» сорта);
- необходимость использования постоянного тока низкого напряжения;
- подбор наиболее стойких материалов в конструкции электролизера.

В НИТУ «МИСиС» в рамках Федерально-целевой программы «Утилизация вооружения и военной техники» была разработана технология утилизации литиевых отходов различных производств, где в той или иной степени используются литийсодержащие материалы. Ориентировочная оценка отходов приведена в табл. 3.1 [1].

Таблица 3.1

Ориентировочная оценка распределения лития по видам отходов

Отрасль	Количество лития в отходах, т/год	Вид отходов
Производство химволокна	40...60	LiCl-твердые
Оргсинтез	60...80	LiCl-растворы
Производство каучука и эластопластов	50...100	LiCl-растворы
Производство Al–Li сплавов	40...50	LiCl-шлаки, металлические отходы
Производство ЛХИТ	30...50	Литий и его соли
Литийтермическое получение РЗМ	10...20 (проект)	LiCl-шлаки, отходы металла

В основу этой технологии положен разработанный в НИТУ «МИСиС» алюминотермический способ получения лития, лишенный отмеченных выше недостатков [1, 2].

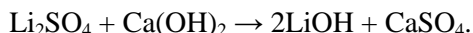
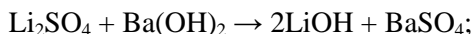
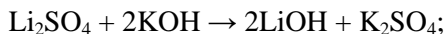
Особенностью алюминотермического получения лития является использование в качестве исходных продуктов оксидных соединений лития, вместо дорогого и крайне гигроскопичного хлорида лития, который применяется в электролитическом процессе. Среди оксидных соединений лития, пригодных для алюминотермического восстановления, наиболее важную роль играют алюминаты лития. Синтез этих соединений возможен с использованием карбонатов, гидроксидов, комплексных соединений лития на основе оксида алюминия. Свойства этих соединений и технология их получения хорошо изучены [3, 4], но растворы после утилизации литиевых ХИТ имеют свои особенности как по и составу, так и по концентрациям, поэтому потребовалось проведение дополнительных исследований.

3.1. Свойства литиевых соединений, выделяемых из первичных растворов

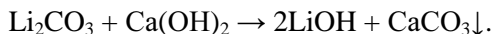
Свойства солей лития даны в справочнике [5]. В монографии описаны только соединения лития, которые необходимы для исследования и понимания вопросов утилизации техногенных литиевых от-

ходов в соответствии с предлагаемой технологией алюминотермического получения лития.

Гидроксид лития образуется при непосредственном растворении лития и его оксида в воде или в результате обменных реакций между сульфатом лития и гидроксидами калия, бария или кальция:



Отделение лития от продуктов реакции основано на меньшей растворимости сульфатов в воде по сравнению с гидроксидом лития. Однако на практике эти реакции не используются, так как возможно образование двойных солей, что увеличивает потери лития с сульфатными кеками. На практике получила распространение реакция между карбонатом лития и гидроксидом кальция:



Температура плавления гидроксида лития колеблется в пределах от 440 до 477 °С.

Гидроксид лития значительно менее растворим в воде, чем гидроксиды остальных щелочных металлов. Растворимость его возрастает с повышением температуры.

Ниже в табл. 3.2 приводится зависимость плотности раствора гидроксида лития от его концентрации.

Таблица 3.2

Зависимость плотности раствора гидроксида лития от его концентрации

Концентрация, %	1	2	4	6	8	10
Плотность, г/см ³	1,01	1,021	1,044	1,065	1,086	1,107

Удельная масса безводного гидроксида лития, по данным Клемма, при 25 °С равна 1,43 г/см³, для моногидрата – 1,83 г/см³.

Из водных растворов гидроксид лития кристаллизуется в виде моногидрата лития LiOH·H₂O. Кристаллизационная вода удаляется при температуре выше 600 °С, но в токе водорода удаление воды происходит при более низкой температуре (100 °С).

При температуре около 1000 °С гидроксид лития полностью диссоциирует на оксид лития и воду.

Данные по теплоемкости безводного гидроксида лития при высоких температурах приведены в табл. 3.3. Как видно из представленных данных, выше температуры плавления значение теплоемкости гидроксида лития достигает постоянной величины.

Таблица 3.3

Зависимость теплоемкости LiOH от температуры [5]

T, K	400	500	600	700	800	900	1000
$C_p, \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$	13,87	15,2	16,3	17,29	20,74	20,74	20,74

Энтальпия образования (ΔH_{298}^0) кристаллического моногидрата гидроксида лития в стандартных условиях составляет $-789,7$ кДж/моль, а энергия Гиббса $\Delta G_{298}^0 = -689,3$ кДж/моль. Стандартная энтропия соединения $S_{298}^0 = 71,4$ Дж/(моль·К). Энтальпия образования (ΔH_{298}^0) моногидрата из гидроксида и воды составляет $15,8$ кДж.

Гидроксид лития и его концентрированные растворы разъедают стекло и фарфор даже при обычной температуре; для предохранения от коррозии стеклянную посуду следует парафинировать. При нагревании гидроксид лития корродирует многие металлы, за исключением никеля и золота, оксидов и силикатов. Ниже приведен химический состав $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ по ГОСТ 8595 (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Химический состав $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 8595)

Массовая доля гидроксида лития (LiOH), %	ЛГО-1	ЛГО-3
	56,7 min	53,0 min
Массовая доля примесей, %:		
CO_3	0,4 max	0,8 max
SO_4	0,01 max	0,1 max
Cl	0,02 max	0,04 max
(K + Na)	0,002 max	1,0 max
Ca	0,001 max	0,06 max
Mg	0,001 max	0,01 max
Fe	0,001 max	0,01 max
Al	0,01 max	0,05 max
Si	0,007 max	0,04 max
Pb	0,0005 max	0,01 max

Карбонат лития представляет собой призматические кристаллы моноклинной сингонии с удельной массой $2,11 \text{ г/см}^3$. Тип решетки – моноклинный, ее параметры, нм: $a = 0,839$, $b = 0,500$, $c = 0,621$,

$\beta = 114,5^\circ$. Карбонат лития плавится при 732°C ; при дальнейшем нагревании начинается термическая диссоциация соли.

Карбонат лития термически менее устойчив, чем углекислые соли других щелочных металлов, вследствие высокого поляризующего действия иона лития. Давление паров углекислого газа при термической диссоциации достигает 0,1 МПа при 1270°C (табл. 3.5).

Таблица 3.4.

Зависимость давления паров углекислого газа от температуры

Температура, $^\circ\text{C}$	610	723	810	888	965	1270
Давление CO_2 , МПа	$0,133 \cdot 10^3$	$0,532 \cdot 10^3$	$0,2 \cdot 10^2$	$0,4 \cdot 10^2$	$0,8 \cdot 10^2$	0,1

Процесс диссоциации карбоната лития значительно легче осуществляется в вакууме (остаточное давление в системе 133 Па), выделение углекислого газа начинается при 600°C и заканчивается при 850°C . Сплавление смеси затрудняет выделение углекислого газа, кроме того, расплав весьма агрессивен – корродирует даже платина; коррозия не происходит в атмосфере водорода.

При действии соды, вследствие малой растворимости, карбонат лития выделяется из водных растворов без кристаллизационной воды. Наиболее полное выделение происходит из растворов азотнокислого и солянокислого лития. Карбонат лития значительно менее растворим, чем соответствующие соли других щелочных металлов. С повышением температуры растворимость Li_2CO_3 падает (табл. 3.6).

Таблица 3.6

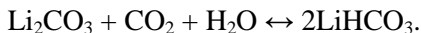
Зависимость растворимости карбоната лития от температуры

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	20	50	75	100
Растворимость Li_2CO_3 , %	1,539	1,406	1,329	1,181	0,866	0,728

В присутствии солей щелочных металлов (кроме карбонатов) и аммония растворимость Li_2CO_3 повышается в связи с образованием двойных и комплексных солей.

Карбонат лития не образует двойных и комплексных солей с карбонатами калия и натрия. Его растворимость понижается в присутствии карбонатов калия и натрия, поэтому они рекомендуются для осаждения карбоната лития в промышленности.

Если через водную суспензию карбоната лития пропускать углекислый газ, то образуется бикарбонат лития, растворимость которого значительно выше:



На графике (рис. 3.1) показана сравнительная растворимость этих солей.

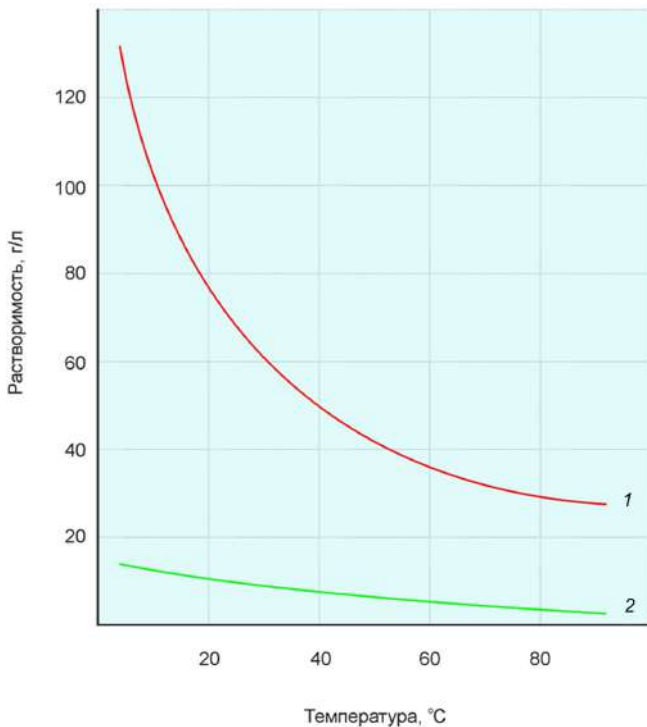
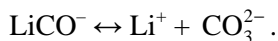


Рис. 3.1. Растворимость карбоната Li_2CO_3 (1) и бикарбоната LiHCO_3 (2) лития

При нагревании раствора бикарбонат лития разлагается и снова выпадает карбонат лития. Различие в растворимости солей используется в промышленности для очистки карбоната лития от примесей и получения продуктов высокого качества.

В водном растворе карбонат лития диссоциирует в две стадии:



При кипячении водных растворов карбоната лития происходит гидролиз. Степень гидролиза, рассчитанная по электролитической диссоциации, равна 42,53 %. Столь высокая степень гидролиза может быть объяснена тенденцией карбоната лития переходить в более растворимый бикарбонат. Константа гидролиза равна $4,347 \cdot 10^{-4}$.

Ниже в табл. 3.7 приводится химический состав карбоната лития по ТУ 95.1951–89.

Таблица 3.7

Химический состав карбоната лития (ТУ 95.1951–89)

Массовая доля углекислого лития (Li_2CO_3), %	ЛУ-1	ЛУ-2
	99,4 min	99,0 min
Массовая доля примесей, %:		
(K+Na)	0,002 max	–
NO_3	0,002 max	0,01 max
Al	0,03 max	–
Fe	0,001 max	–
Cl	0,03 max	0,1 max
SO_4	0,1 max	0,2 max
NH_4	0,005 max	0,1 max

Хлорид лития представляет собой белые кристаллы. Плотность сухой соли равна $2,07 \text{ г/см}^3$. Энтальпия образования по разным данным равна от 407,2 до 414,3 кДж/моль. Хлорид лития плавится при 614°C , кипит при 1352°C ; теплота плавления равна 13,52 кДж/моль; теплота испарения равна 154,78 кДж/моль.

Хлорид лития в настоящее время используется для получения металлического лития по способу электролиза.

В контексте монографии хлорид лития востребован как растворимая соль лития, получаемая при утилизации литиевых отходов и используемая как исходный продукт в виде растворов при осаждении других солей лития.

Хлорид лития хорошо растворим в воде. Растворимость хлорида лития растет с температурой. Теплота растворения в воде при 20°C равна 35,7 кДж/моль. В растворе соль сильно диссоциирована (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Зависимость степени диссоциации хлорида лития от его концентрации в водном растворе

Концентрация хлористого лития, г-экв/л	0,200	0,100	0,050	0,020	0,002
Степень диссоциации, %	80,8	84,1	87,4	91,0	97,0

В отличие от хлористых солей калия и натрия хлорид лития не высаливается из водного раствора при пропускании хлористого водорода или прибавлении концентрированной соляной кислоты. Это является следствием сильной гидратированности ионов лития. В водном растворе хлористого лития аммиак растворяется лучше, чем в воде, что объясняется способностью иона лития образовывать с аммиаком комплексные ионы типа $[\text{Li}(\text{NH}_3)_n]^+$.

Связь в молекуле хлорида лития не является типично ионной, вследствие чего это соединение растворимо во многих органических растворителях. На этом его свойстве основано отделение лития от остальных щелочных металлов в аналитической химии. При нагревании раствора хлорида лития в этиловом спирте образуются бесцветные прозрачные кристаллы состава $\text{LiCl} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, в метиловом спирте – $\text{LiCl} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$. Хлорид лития легко поглощает газообразные амины с образованием соответствующих соединений, реагирует со многими органическими соединениями. На этом основано его применение в оргсинтезе в виде бутилалития ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$).

При взаимодействии гидроксида лития с хлором возможно образование следующих солей: LiClO , LiCl , LiClO_2 , LiClO_3 .

Гипохлорит лития LiClO представляет собой белую соль, похожую на хлорную известь, и является весьма непрочным соединением. При нагревании гипохлорит лития разлагается с выделением кислорода и образованием хлората и хлорида лития – LiClO_3 и LiCl .

По своим отбеливающим свойствам гипохлорит лития сходен с гипохлоритами калия и натрия.

Хлорит лития LiClO_2 может быть также получен в результате обменной реакции между сульфатом лития и хлоритом бария. Кристаллы хлорита лития расплываются на воздухе, под действием содержащегося в воздухе диоксида углерода превращаются в карбонат лития. Хлорит лития не осаждается спиртом или эфиром из водных растворов.

Хлорат лития LiClO_3 получается из карбоната лития действием хлорноватой кислоты. Он существует в виде двух аллотропных модификаций – кристаллической и аморфной (в зависимости от температуры). Кристаллический хлорат лития представляет собой длинные ромбические иглы, сильно гигроскопичные, расплывающиеся на воздухе. Известен кристаллогидрат $\text{LiClO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, который теряет воду при 55°C .

Хлорат лития хорошо растворим в воде, при 18 °С насыщенный раствор содержит 75,8 % безводной соли. Хорошо растворяется в спиртах, образуя легковзрывающиеся смеси. При нагревании хлорат лития разлагается с выделением кислорода.

Перхлорат лития LiClO_4 получается при взаимодействии карбоната лития с хлорной кислотой, при растворении оксида лития в хлорной кислоте или действии хлорной кислоты на хлорид лития. Перхлорат лития существует только в виде одной модификации – кристаллов с двойным преломлением, плавящихся без разложения при 236 °С. Термическое разложение протекает с получением LiCl и с выделением кислорода.

Перхлорат лития хорошо растворим в воде и во многих органических растворителях. Образует кристаллогидрат $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который при температуре 100 °С теряет две молекулы воды, а при 130 °С превращается в безводную соль.

Сульфат лития хорошо растворим в воде, но меньше, чем хлорид или нитрат лития. С повышением температуры растворимость соли заметно падает, что видно из следующих данных (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Зависимость растворимости сульфата лития от температуры

Температура, °С	–20	0	20	40	60	80	100
Растворимость, %	18,4	26,2	25,7	24,5	24,0	23,1	22,8

Степень диссоциации сернокислого лития много ниже, чем хлорида или нитрата лития (табл. 3.10).

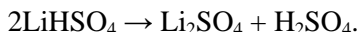
Таблица 3.10

Зависимость степени диссоциации α сульфата лития от концентрации

Концентрация Li_2SO_4 , г-экв/л	3,493	1,744	0,871	0,4301
α , %	20,1	30,2	42,8	51,7

Аналогично сульфатам других щелочных металлов сульфат лития может быть восстановлен до сульфида лития нагреванием в токе водорода или аммиака. В отличие от сульфатов натрия и калия сульфат лития не образует квасцов. Он отличается склонностью к образованию двойных и смешанных солей типа MeLiSO_4 (где $\text{Me} = \text{K}^+$; Na^+ ; NH_4^+); $\text{Na}_3[\text{Li}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Me}_4\text{Li}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} = \text{K}^+$; Na^+) и некоторых других более сложных солей. Сернокислый литий нерастворим в 100%-ном этиловом спирте, ацетоне, метил- и этилацетате, пиридине.

Литий образует кислый сульфат лития LiHSO_4 – бисульфат, но он менее устойчив, чем бисульфаты остальных щелочных металлов. Устойчивость кислых сульфатов щелочных металлов растет с увеличением атомной массы. Бисульфат лития в водном растворе разлагается на сульфат лития и серную кислоту; под давлением разложение идет быстрее; при нагревании до 340°C кислый сульфат лития превращается в нормальный сульфат:



Растворимость Li_2SO_4 приведена в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Растворимость Li_2SO_4 в растворах серной кислоты при 30°C

Состав раствора, % масс.		Твердая фаза
Li_2SO_4	H_2SO_4	
22,74	5,05	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
13,37	32,70	
19,92	54,54	
13,69	55,08	Li_2SO_4
17,97	62,14	
18,89	62,49	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
15,65	83,43	

Двойные оксидные литий-алюминиевые соединения. Эти соединения с общей формулой $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{An} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (An – OH, CO_2 , Cl, SO_4 и др.) в настоящее время приобретают большое значение в технологии лития и особенно в технологиях переработки техногенного литиевого сырья. Особенно возрос интерес к этим соединениям при разработках технологии по выделению лития из рассолов и попутных минерализованных вод нефтяных месторождений [6], из природного минерального сырья [7], а также для синтеза алюминатов лития, пригодных для алюминотермического получения лития [2].

Большое внимание многих исследователей уделено структуре этих соединений и механизму их образования [6–8]. Двойные литий-алюминиевые соединения получают на основе оксидов алюминия – гидксида, байерита. Известно, что триоксид алюминия имеет слоистую структуру, состоящую из плотноупакованных слоев гидроксид-ионов. Ионы алюминия занимают две трети октаэдрических пустот такой упаковки. Одна треть остается свободной.

Согласно данным работы [8], гидроксид алюминия можно рассматривать как эффективный сорбент при извлечении лития из технологических растворов. Предположительно схема взаимодействия $\text{Al}(\text{OH})_3$ с водным раствором LiOH заключается в следующем: ионы лития и молекулы воды внедряются между алюминий-гидроксильными слоями и диффундируют к центру кристалла (рис. 3.2). Образующийся в ходе реакции гидроксодиалюминат лития имеет слоистую структуру и рассматривается как набор чередующихся слоев типа А и В. Слой А содержит молекулы гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, а слой В – молекулы воды. При этом литий входит в оба слоя. Таким образом, «идеальную» форму ГОДАЛа с 11 молекулами воды можно представить в виде $(\text{Li}_{2-x} \cdot 3\text{H}_2\text{O})[\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3]$.

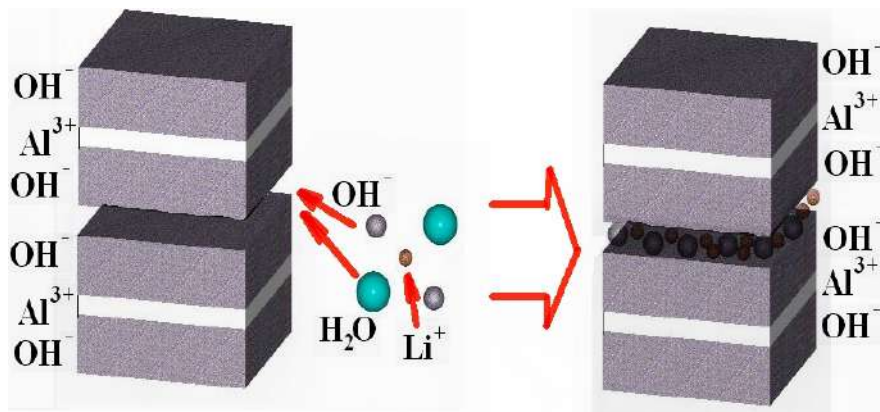


Рис. 3.2. Схема взаимодействия $\text{Al}(\text{OH})_3$ с раствором LiOH и образование ГОДАЛа

При образовании двойных литий-алюминиевых соединений такая слоистая структура сохраняется. Имеется две точки зрения на механизм их образования – ионообмен или интеркаляция. По последним данным с использованием инструментальных методов анализа установлено, что при контакте твердого гидроксида алюминия с водными растворами солей лития (LiAn), ион лития интеркалируется между слоями и располагается в октаэдрических пустотах, а анион соли – между слоями [8]. Установлено, что интеркалироваться могут только ионы, имеющие небольшие размеры, как у иона лития. Следовательно, слоистая структура гидроксида алюминия обладает ситовыми

свойствами. Используя эти свойства литий-алюминиевых соединений в Институте химии твердого тела и механохимии РАН (г. Новосибирск) предложено на этой основе разделять изотопы лития. Меньший по размерам ион лития-6 более легко интеркалируется в октаэдрические пустоты [9].

Анион Al^- может быть любым в зависимости от pH раствора. В щелочном растворе образуется соединение типа $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Это первое соединение из двойных литий-алюминиевых солей, которое было получено еще в начале прошлого века и послужило родоначальником большого семейства подобных соединений. При таком написании, используя номенклатуру химии, его необходимо назвать как гидроксодиалюминат лития (ГОДАЛ).

В научной литературе существует большое разнообразие в транскрипции таких соединений исходя из их структуры, механизма образования и предпочтения авторов. Лучше всего с современных позиций характеристики этих соединений приводятся в монографии [6]. В работе [10] сделана попытка классификации этих соединений и различной их транскрипции (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Классификация двойных оксидных литий-алюминиевых соединений типа $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{An} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Оксидная формула	Двойная соль	Структурная формула	Аббревиатура, название
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	ГОДАЛ-ОН
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2 \times 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$	ГОДАЛ- CO_3
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2 \times 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$	ГОДАЛ-Cl
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2 \times 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$	ГОДАЛ- SO_4

Наиболее распространенное и используемое соединение – ГОДАЛ-ОН. Его растворимость не более 5 мг/л. Поэтому использование в технологии этого соединения позволяет решать как экономические, так и экологические проблемы как при переработке техногенных литиевых отходов, так и во многих технологических схемах переработки природного минерального сырья.

3.2. Осаждение солей лития из растворов вскрытия литиевых ХИТ

Выделение солей лития из растворов достаточно отработано и широко применяется в промышленности [2–4, 6].

В монографии освещаются только те исследования, которые дают общую картину технологических процессов утилизации лития из отходов производства, и, в частности, при утилизации литиевых химических источников тока, и те вопросы, которые необходимы для понимания разрабатываемых схем алюминотермического получения лития.

Изначально, работы, проводимые в НИТУ «МИСиС» в рамках программы вторичной металлургии лития, были ориентированы на замену электролитического способа получения лития на вакуумный алюминотермический способ [1, 2, 11, 12]. По этому способу в качестве исходных литиевых соединений можно было использовать только алюминаты лития. Это практически единственный класс литиевых соединений, имеющих незначительную упругость паров, а следовательно, не загрязняющих получаемый металлический литий при реализации вакуумного алюминотермического процесса восстановления.

Многочисленные исследования по синтезу алюминатов лития привели к однозначному выводу, что наиболее приемлемая технология синтеза должна базироваться практически на двух литиевых соединениях – карбонате лития и двойных оксидных литий-алюминиевых соединениях типа $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{An} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (An – OH, CO_2). Таким образом, при выделении литиевых соединений из первичных растворов, полученных после вскрытия литиевых ХИТ, внимание уделяется этим соединениям.

3.2.1. Осаждение карбоната лития из гидроксидных и хлоридных растворов лития

В технологии получения лития чисто гидроксидные растворы являются:

- после операций разделения изотопов лития;
- при щелочном вскрытии минеральных концентратов;
- при утилизации отходов металлического лития;
- при конверсии товарной соли лития – $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в другие литиевые соединения;
- при переработке анодных блоков ЛХИТ типа МРЛ.

При щелочном способе вскрытия природного литиевого сырья, разбавленные гидроксидные растворы перерабатываются по стандартной технологии с одной или двумя упарками, очисткой от примесей и получения товарных солей: или одноводного гидроксида лития, или карбоната лития. При утилизации литиевых ХИТ получают смешанные растворы, содержащие хлориды или сульфаты лития, загрязненные алюминием, марганцем и другими примесями [12–14].

Гидроксидные литиевые растворы. Из исходных растворов карбонат лития обычно осаждают до значений, соответствующих его пределу растворимости. В качестве осадителя используют Na_2CO_3 или K_2CO_3 . Карбонат аммония не используется, так как при этом образуются растворимые двойные соли, и выход карбоната лития не превышает 50 %. Чистота получаемого продукта обычно не превышает 99 %. В технологии получения лития из минерального сырья маточные растворы после осаждения карбоната лития отправляются для выделения соединений калия, натрия, рубидия и цезия, а в технологии утилизации литиевых ХИТ литий осаждают в виде соединения ГОДАЛ- CO_3 . Комплексные соединения лития типа ГОДАЛ-ОН или ГОДАЛ- CO_3 совместно с карбонатом лития наиболее пригодны для синтеза алюминатов лития.

В работах [14, 15] исследовалось влияние концентрации LiOH и температуры на выход карбоната лития. Работа проводилась с использованием соды в качестве осадителя в термостате марки ИТ-2. Анализы осуществлялись на атомно-адсорбционном спектрофотометре ААС-1N. Результаты представлены на рис. 3.3.

Осаждение из щелочных растворов происходит при pH порядка 12...13. Увеличение концентрации соды до 250 г/л ускоряет процесс осаждения и повышает выход осадка, но при повышенных температурах возможно выпадение в осадок Li_2CO_3 и $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, что подтверждается результатами весового анализа (рис. 3.3, кривые 5 и 6).

Из этих данных можно сделать два вывода. Во-первых, содержание моногидрата лития LiOH в исходных растворах при осаждении карбоната лития не должно превышать 100 г/л и, во-вторых, наличие LiOH в исходном растворе снижает концентрацию карбоната лития Li_2CO_3 в маточнике до ~0,1 %. Осаждение при высокой температуре не только повышает выход карбоната лития, но дает возможность получать крупнозернистый осадок, который лучше фильтруется и промывается.

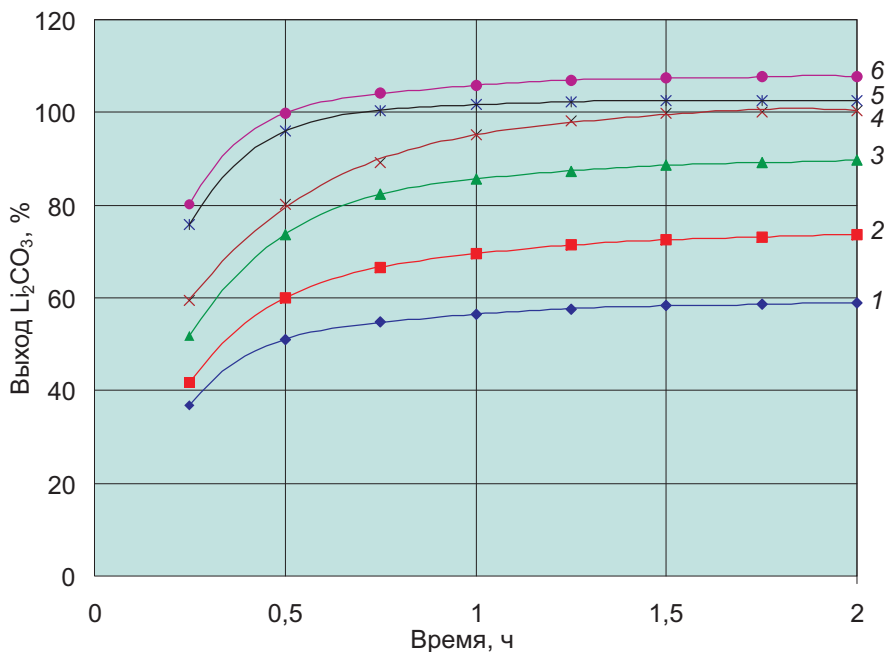


Рис 3.3. Зависимость выхода Li_2CO_3 от концентрации Na_2CO_3 и температуры:
 LiOH , г/л: 1, 4 – 75; 2, 5 – 100; 3, 6 – 125; T , °C:
 1, 2, 3 – 25; 4, 5, 6 – 75; Na_2CO_3 – 250 г/л

В табл. 3.13 приводятся данные по растворимости Li_2CO_3 в присутствии LiOH при 20 °C [5].

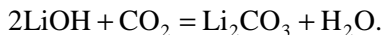
Таблица 3.13

Растворимость Li_2CO_3 в присутствии LiOH при 20 °C

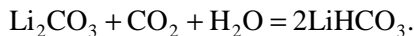
Массовая доля, %			Твердая фаза
Li_2CO_3	LiOH	H_2O	
1,00	0,04	98,6	Li_2CO_3
0,08	10,45	89,47	Li_2CO_3
0,05	10,98	88,97	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

После промывки в зависимости от чистоты растворов получали осадки с содержанием карбоната лития 98,5...99,6 %. При очистке по методу Труста удастся получить продукт высокого качества, пригодный для алуминотермического процесса.

При использовании углекислого газа по методу Труста карбонат лития осаждается согласно реакции



Однако при пропускании через суспензию карбоната углекислого газа идет реакция образования бикарбоната лития:



Растворимость бикарбоната лития значительно выше растворимости карбоната лития (см. рис. 3.1), поэтому при очистке после фильтрации раствор необходимо прокипятить для разрушения бикарбоната лития [3].

На рис. 3.4 представлены результаты очистки карбоната лития. Технологическая схема очистки карбоната лития приведена на рис. 3.5.

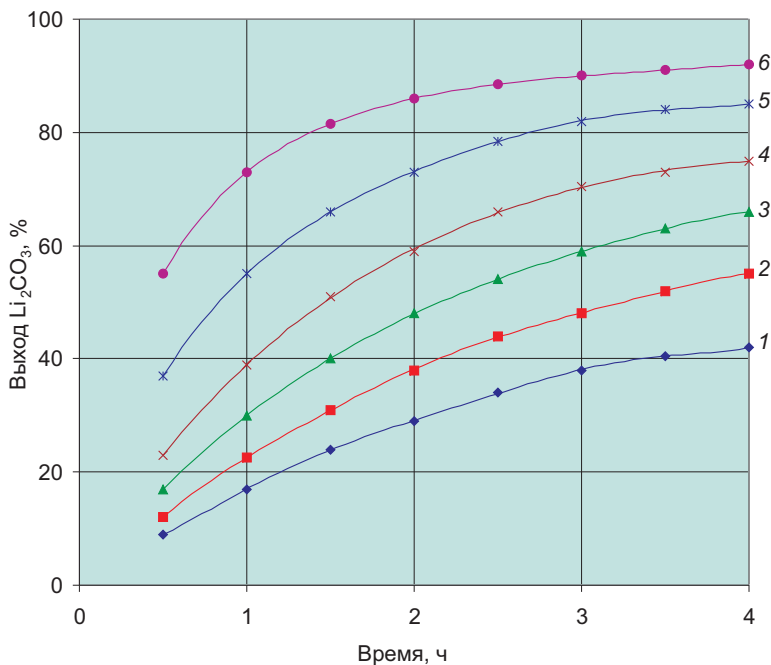


Рис. 3.4. Выход карбоната лития в условиях очистки:
LiOH, г/л: 1, 4 – 75; 2, 5 – 100; 3, 6 – 125; T, °C: 1, 2, 3 – 25; 4, 5, 6 – 85

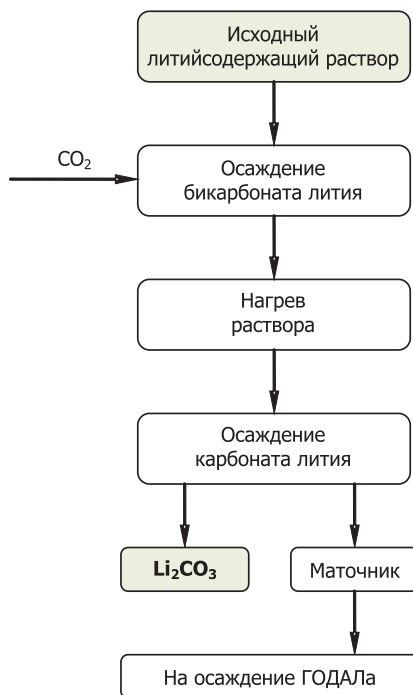


Рис. 3.5. Схема бикарбонатной очистки карбоната лития

Этот метод, например, был успешно опробован для перечистки черного карбоната лития, полученного из сульфатных литиевых растворов и содержащего 85...90 % основного вещества [7].

Чистота карбоната лития после перечистки повышается до 99,7...99,85 %, что соответствует кондициям, установленным требованиями ТУ 95.1951–89. Такой карбонат лития был использован в алюминотермическом процессе для получения металлического лития батарейного типа.

На рис. 3.6 приведена рентгенограмма карбоната лития, полученного из растворов утилизации литиевых ХИТ [14].

Хлоридные литиевые растворы. В технологии лития хлоридные растворы появляются:

- при конверсии карбоната или гидроксида лития в хлорид лития в технологических схемах производства безводного LiCl для электролитического получения лития;

- при выделении лития из нефтяных вод и минерализованных природных рассолов;
- при переработке литиевых ХИТ, в которых используются органические электролиты с растворенными в них хлоридными солями лития;
- при утилизации лития из отходов производства искусственных волокон;
- при утилизации лития из отходов производства искусственного каучука и термоэластопластов.

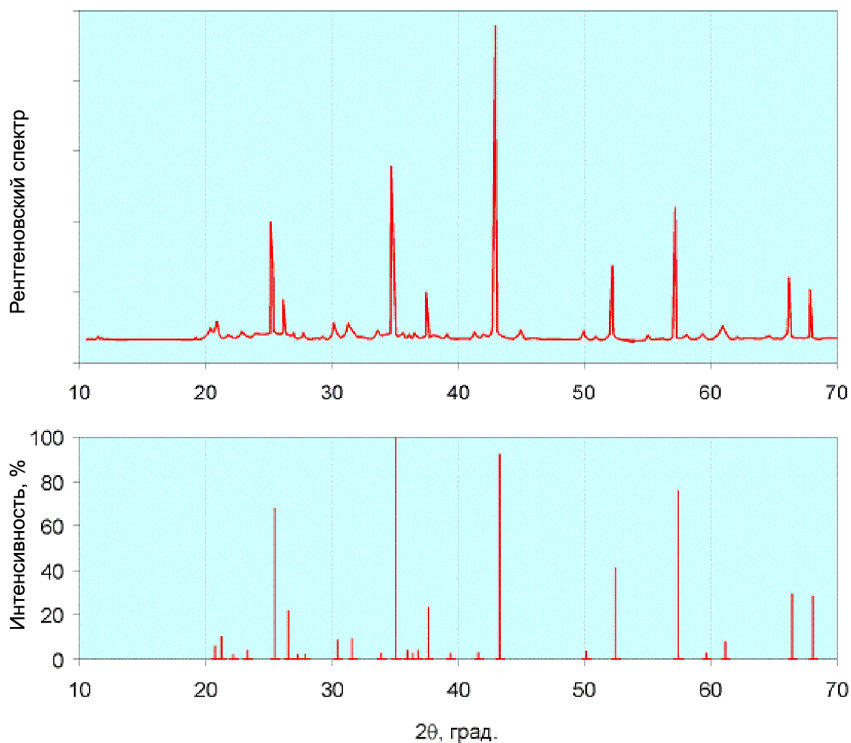
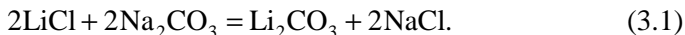


Рис 3.6. Рентгенограмма Li_2CO_3 (излучение $\text{CuK}\alpha$)

При переработке отходов органического синтеза синтетических каучуков получают концентрированные хлоридные растворы с концентрацией 100...200 г/л по LiCl и разбавленные растворы после промывки эластопластов с концентрацией 30...50 мг/л. Выделение карбо-

ната лития из хлоридных растворов высокой концентрации имеет свои особенности. Осаждение карбоната лития идет по реакции



В работах [1, 16, 17] было исследовано осаждение карбоната лития из таких растворов. Растворимость карбоната лития при температуре около 100 °С снижается до 0,72 г/100 г H₂O.

Но в процессах утилизации лития алуминотермическим способом нет необходимости добиваться полноты осаждения карбоната лития, так как из маточных растворов осаждаются комплексные соли лития (ГОДАЛ-An), пригодные для синтеза алуминатов лития. При синтезе можно получать либо моноалюминат лития, либо пятилитиевый алюминат, в зависимости от этого карбонат лития осаждается либо на 50 %, либо на 90 %. Поэтому осаждение карбоната лития исследовалось при температуре 20 °С. Результаты представлены на рис. 3.7.

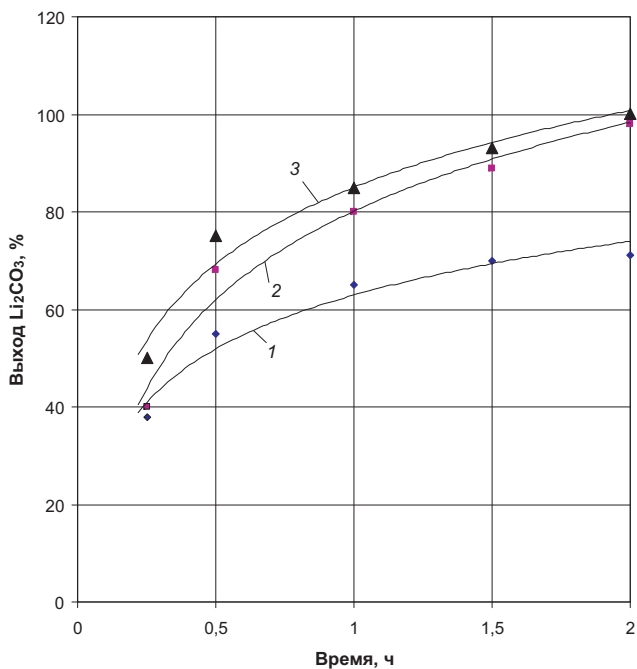


Рис. 3.7. Зависимость выхода Li_2CO_3 от концентрации LiCl в растворе:
 LiCl , г/л: 1 – 100; 2 – 150; 3 – 200; Na_2CO_3 – 200 г/л; T – 20 °С

Как видно из экспериментальных данных, хлорид лития обладает высаливающим действием, ускоряет осаждение карбоната лития, а также снижает его концентрацию в маточнике. Это положение подтверждается в работах [5, 18] и данными табл. 3.14.

Таблица 3.14

Растворимость Li_2CO_3 в зависимости от концентрации LiCl в растворе при 20 °С

Содержание LiCl , % масс.	0	2	5	10	20	30
Содержание Li_2CO_3 , % масс.	13,4	3,8	1,36	0,37	0,06	0,03

Следовательно, при частичном осаждении карбоната лития остающийся в растворе хлорид лития будет оказывать высаливающее действие. При полном осаждении карбоната лития это действие ослабевает. Поэтому в работах [16, 17] исследовалось влияние изменяющихся количеств NaCl и LiCl на выход карбоната лития в соответствии с реакцией (3.1).

По данным справочника [5], хлорид натрия незначительно увеличивает растворимость Li_2CO_3 (рис. 3.8).

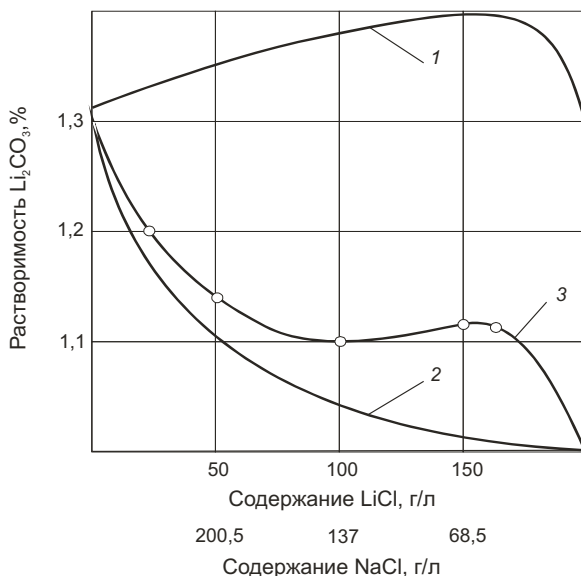


Рис. 3.8. Растворимость Li_2CO_3 в растворах LiCl – NaCl в присутствии LiCl (1) [18], NaCl (2) [18], $\text{LiCl} + \text{NaCl}$ (3) [16, 17]

В случае полного прохождения реакции (3.1) на растворимость карбоната лития будет влиять только NaCl. Максимум растворимости наблюдается при содержании NaCl 55 г/л. При этом растворимость Li_2CO_3 повышается до 1,4 % масс. Хлорид же лития высаливает карбонат лития из раствора. Минимальная растворимость при совместном воздействии NaCl и LiCl наблюдается при концентрации 120...130 г/л LiCl и 80...90 г/л NaCl. Согласно экспериментальным данным, осадок карбоната лития загрязняется хлоридом натрия за счет высаливающего действия LiCl.

В дальнейшем из маточников после осаждения карбоната лития или при его частичном выделении литий выделяется в виде солей типа ГОДАЛ- CO_3 или ГОДАЛ-ОН, пригодных для реализации процесса синтеза алюминатов лития. Однако в маточниках накапливается до 100 г/л NaCl. Осаждение из таких растворов объемистых осадков комплексных солей лития (ГОДАЛ-An) приводит к их значительному загрязнению NaCl, отмывка от которого затруднительна. В работах [19, 20] было изучено высаливающее действие LiCl на выделение NaCl в осадок при упаривании маточных растворов. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.15.

Таблица 3.15

Высаливание хлорида натрия в зависимости от кратности упарки

Кратность упарки	2	3	3,5	4
Высаливание, %	31,0	82,6	90,6	96,7

Как видно из табл. 3.15, при кратности упарки равной 3...4, достигается высаливание в осадок NaCl. Влажность хлорида натрия составляет 6...8 %, при этом с осадком теряется около 1 % LiCl. Полученный продукт может быть использован в производстве синтетических каучуков и термоэластопластов в качестве коагулянта. Незначительное количество солей лития в хлориде натрия не может служить препятствием, так как в производстве используются соли лития [16].

В результате работ по выделению карбоната лития из хлоридных растворов была предложена принципиальная технологическая схема (рис. 3.9) осаждения карбоната лития из концентрированных растворов с использованием оборотов, что обеспечивает ее экологическую чистоту. Извлечение лития составляет более 99 %.

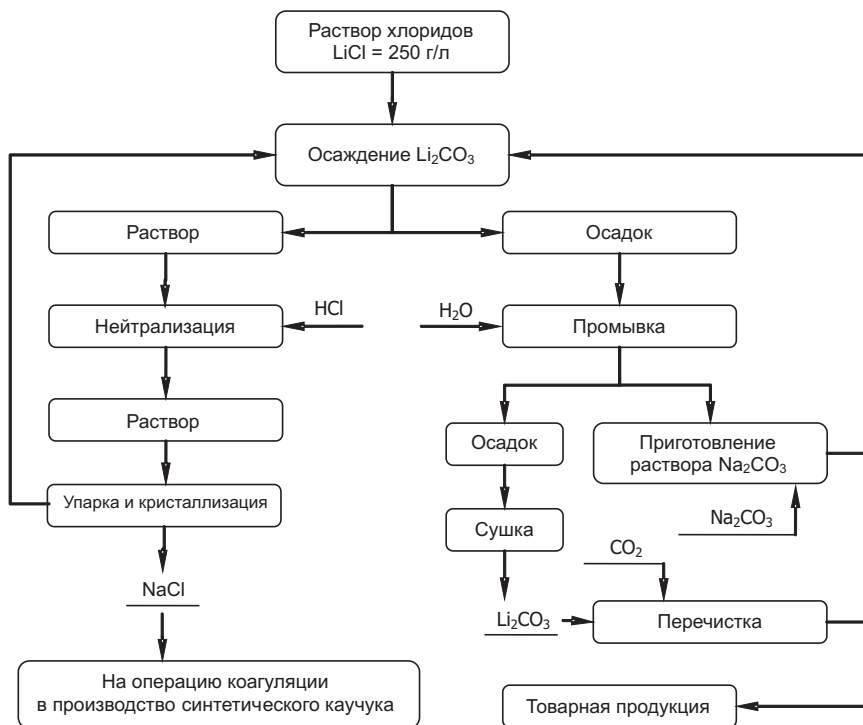


Рис. 3.9. Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития из концентрированных растворов

Хлоридно-гидроксильные литиевые растворы. В большинстве случаев хлоридные растворы при утилизации литиевых ХИТ до 2...3 % содержат гидроксид лития. Примерно такие же растворы получают при переработке отходов органического синтеза синтетических каучуков. Как уже отмечалось, растворимость моногидрата лития LiOH меньше растворимости хлорида лития LiCl , а последний обладает высаливающим действием; в насыщенных или близких к ним растворах LiOH растворимость карбоната лития Li_2CO_3 падает до 0,8 % масс. при 20 °С и понижается до 0,1 % масс. при 80 °С. При повышении концентрации LiCl в растворе Li_2CO_3 будет выпадать в осадок. Это обстоятельство создает определенные трудности при проведении технологических операций. Вопрос в большинстве случаев может быть решен простым подкислением растворов соляной кислотой [20].

Экспериментальными данными по влиянию LiOH на выход карбоната лития приведены на рис. 3.10. Видно, что при наличии LiOH выход карбоната лития повышается, но, как и в работах [14, 15], было установлено, что в осадок выпадает и моногидрат лития (рис. 3.10, кривая 3).

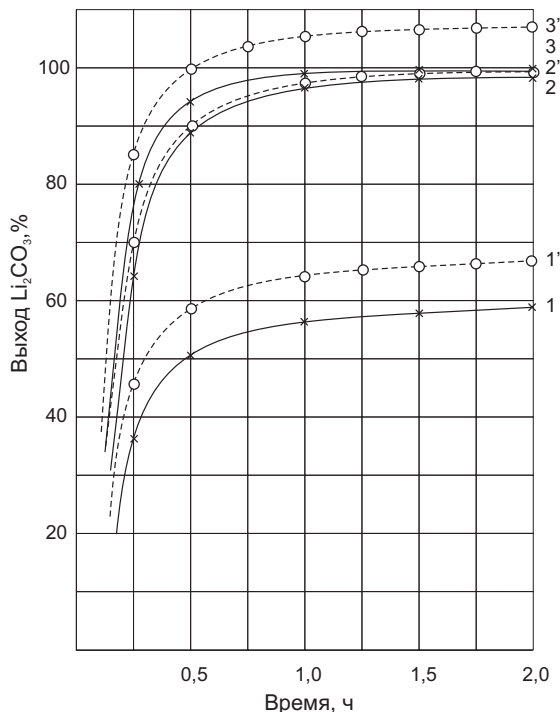


Рис. 3.10. Зависимость выхода Li_2CO_3 от концентрации в растворе: $[\text{LiCl}]$, г/л: 1 – 100; 2 – 150; 3 – 200; $[\text{LiOH}]$, г/л: 1' – 10; 2' – 15; 3' – 20; $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ – 200 г/л; T – 20 °C

Растворы хлоридов лития и алюминия. При утилизации тионилхлоридных ЛХИТ в растворах появляется ион алюминия. Остаточное количество лития (металлическая или окисленная форма) переходит в раствор в виде гидроксида. При этом возможно выпадение в осадок гидроксида алюминия. Поэтому при утилизации тионилхлоридных элементов после дегазации водную обработку необходимо проводить с подкислением соляной кислотой. Состав таких растворов приведен в табл. 3.16.

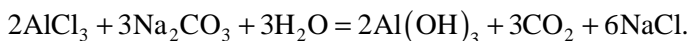
Таблица 3.16

Содержание солей в растворе при выщелачивании, г/л

Т:Ж	LiCl	LiCl из LiOH	AlCl ₃
1:1	178,5	22,4	41,9
1:2	89,2	12,1	20,9
1:3	59,5	8,1	13,9

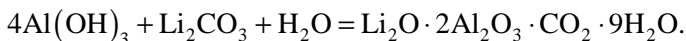
В работе [20] были проведены исследования совместного осаждения из таких растворов карбоната лития и гидроксида алюминия. В этом случае рассматривался вопрос утилизации алюминия с возможностью получения ГОДАЛ-An и смеси для синтеза алюминатов лития.

При осаждении карбоната лития в карбонатной среде при температуре 85...90 °С хлорид алюминия взаимодействует с карбонатом натрия по следующей реакции:



Известно, что начало осаждения гидроксида алюминия начинается при pH 3,3.

Выделяющийся CO₂ взаимодействует с осаждаемым Li₂CO₃ с получением хорошо растворимого LiHCO₃. Для снижения растворимых потерь лития проводилось перемешивание пульпы в течение 1,5 ч при температуре осаждения. Известно, что в щелочной среде свежеосажденный гидроксид алюминия сорбирует ион лития с образованием карбоксигидродиалюмината лития – ГОДАЛ-CO₃ (Li₂O·2Al₂O₃·CO₂·9H₂O) по реакции



В работе [6] отмечается, что в хлоридной среде образуется ГОДАЛ-Cl.

В работе [21] экспериментально установлено, что в этих условиях молекула CO₂ внедряется в межслоевое пространство ГОДАЛ-OH и вытесняет одну молекулу воды и одну OH-группу. Эта группа взаимодействует с H⁺ иона Li⁺ и образует вторую молекулу воды. Аналогично такой же процесс наблюдается при анионном обмене двух ионов OH⁻ в ГОДАЛ-OH на ион CO₃²⁻ в жидкой фазе [22].

Такой прием при обработке растворов выщелачивания литиевых ХИТ типа ТХЛ при температуре 80 °С позволяет получить твердую фазу, состоящую из карбоната лития и ГОДАЛ-СО₃. Эта смесь пригодна для получения алюминатов лития при алюминотермическом получении лития.

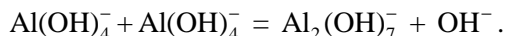
3.2.2. Выделение двойных оксидных литиево-алюминиевых соединений из литиевых растворов с использованием алюмината натрия

В литературе имеются многочисленные исследования процессов получения ГОДАЛа из различных растворов, что оттеняет важную роль этих соединений в гидрометаллургии лития.

В многочисленных источниках [2, 4, 6, 7] рассматриваются различные аспекты извлечения лития из технологических растворов и природных минеральных источников и нефтяных вод с использованием гидроксида алюминия, обладающего селективными свойствами по отношению к ионам лития. Наибольшими сорбционными свойствами обладают аморфные разновидности гидроксида алюминия.

Гидроксид алюминия может быть осажден из кислых растворов его солей с использованием гидроксидов щелочных или щелочно-земельных металлов, или при гидролизе щелочных растворов алюминатов натрия и калия. В водных растворах при рН более 3 алюминий находится в виде акваиона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который при понижении кислотности растворов полимеризуется с образованием димеров [23].

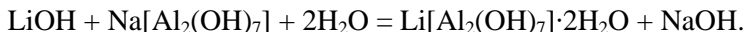
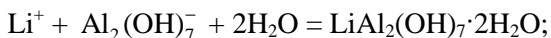
В щелочных растворах при концентрации щелочи не выше 300 г/л алюминий присутствует в виде аниона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и также полимеризуется с образованием аморфного осадка $\text{Al}(\text{OH})_n$ [12, 24, 25]. Но в присутствии ионов лития в растворе полимеризация алюминатных ионов идет уже с образованием димера $\text{Al}_2(\text{OH})_7^-$ по реакции



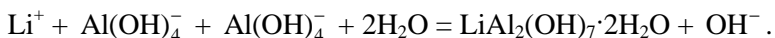
В общем виде



При каустическом модуле $\alpha_k < 4$ димер $\text{Al}_2(\text{OH})_7^-$ взаимодействует с ионом лития с образованием ГОДАЛ-ОН по реакциям

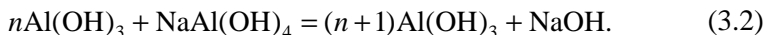


Если в растворах снижена концентрация димерных алюминатных ионов (например при $\alpha_k > 4$), то скорость образования ГОДАЛа резко замедляется, так как в этом случае одновременно должны взаимодействовать уже три иона:



В работе [26] отмечается, что при pH 12 происходит разложение алюминатных растворов с выделением $\text{Al}(\text{OH})_3$. Такой процесс реализован в глиноземном производстве.

Устойчивость и разложение алюминатных растворов хорошо иллюстрируется графиком, приведенным на рис. 3.11. В основе разложения алюминатных растворов лежит реакция



Чтобы такая реакция имела место, состав раствора должен соответствовать полю 1 системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$ (см. рис. 3.11). Но эти растворы перенасыщены по гидроксиду алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и определенное время могут существовать без разложения. Способом «выкрутки» из таких растворов при добавлении затравки получают $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Во всех случаях степень разложения не превышает 50...55 %, так как конечная концентрация определяется изотермой (точка С). В присутствии солей лития степень разложения увеличивается, так как в осадок при этом переходит не $\text{Al}(\text{OH})_3$, а двойная литиево-алюминиевая соль – ГОДАЛ-ОН ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$). При этом, чем большее развитие получает реакция (3.2), тем больше повышается концентрация свободной щелочи и увеличивается каустический модуль. Реакция обратима и может быть сдвинута в ту или иную сторону. Увеличение концентрации Li_2O и Al_2O_3 способствует прохождению реакции (3.2). Избыток Al_2O_3 в растворе против стехиометрически необходимого количества (ЧНК) по реакции может привести к завышению молярного отношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Li}_2\text{O}$ в осадке. Это объясняется недостаточным количеством NaOH в системе, что будет способствовать разложению алюминатного раствора и выделению $\text{Al}(\text{OH})_3$. При соблюдении молярных отношений в растворе $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 < 4$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Li}_2\text{O} = 2,2...2,4$ выделяется только ГОДАЛ-ОН [27].

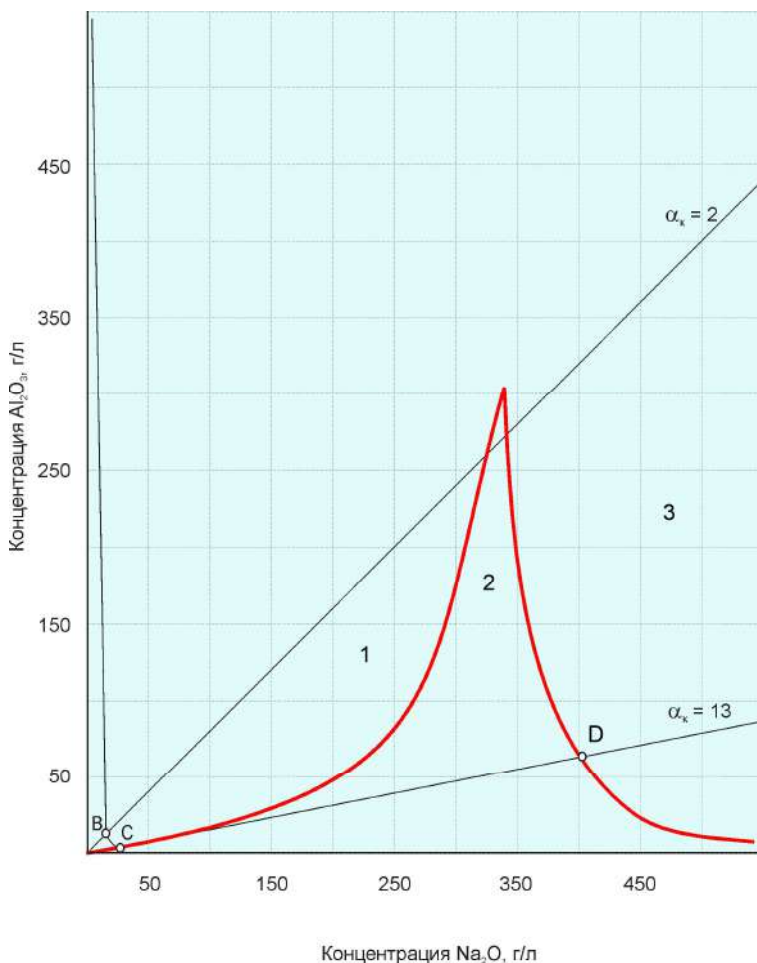


Рис. 3.11. Изотерма растворимости системы Al_2O_3 – Na_2O – H_2O ($T = 30^\circ\text{C}$)

Процесс осаждения ГОДАЛ-ОН должен проводиться в сильно щелочной среде. При этом необходимо учитывать растворимость соединения в избытке щелочи. С увеличением концентрации щелочи в растворе увеличивается каустический модуль. Это, в свою очередь, приводит к снижению выхода ГОДАЛа за счет его растворения в избытке щелочи. Двойные литиево-алюминиевые соли можно выделить из растворов либо с использованием растворов алюминатов натрия, либо с использованием твердых гидроксидов алюминия. С точ-

ки зрения теории механизм образования двойных литиево-алюминиевых солей остается один и тот же. Авторы монографии [6] вводят понятие «гидроксид алюминия, полученный вне зоны реакции», и «гидроксид алюминия, полученный непосредственно в зоне реакции».

Промышленные литиевые растворы, из которых возможно выделение двойных литиево-алюминиевых солей, можно классифицировать следующим образом:

- гидроксидные растворы, получаемые при щелочном вскрытии минерального сырья и в процессах разделения изотопов лития;
- сульфатные растворы, получаемые при кислотном вскрытии минерального сырья или при спекании с сульфатными солями;
- хлоридные растворы, получаемые при переработке минеральных рассолов или при переработке литиевых отходов (например, литиевых ХИТ);
- карбонатно-сульфатные растворы, получаемые при получении карбоната лития из сульфатных растворов;
- карбонатно-гидроксидные растворы, получаемые при получении карбоната лития из растворов щелочного вскрытия минерального сырья.

Многие исследования посвящены получению двойных литиево-алюминиевых соединений из различных растворов. И хотя механизм осаждения остается одинаков, при этом имеют место некоторые технологические нюансы.

С технологических позиций осаждение ГОДАЛа необходимо проводить из растворов с концентрацией иона лития не более 10 г/л (до 50 г/л по LiCl и до 30 г/л по LiOH). При более высоких концентрациях происходит загустевание пульп, которые трудно фильтруются, а осадки плохо отмываются.

В работе [25] исследовалось осаждение ГОДАЛ-ОН из чисто гидроксидных литиевых растворов с использованием растворов алюмината натрия с каустическим модулем $\alpha_k = 2...2,5$. Так как при осаждении ГОДАЛа происходит обмен между ионами лития и натрия, щелочность раствора не меняется, а следовательно, не изменяется и α_k .

В качестве исходных материалов использовали: моногидрат лития – LiOH·H₂O марки «х.ч.», ТУ-6-09-3767; гидроксид натрия – NaOH марки «ч.д.а.», ГОСТ 11841–86; гидроксид алюминия – Al(OH)₃ марки «ч.д.а.», ГОСТ 11841–86, содержащий основного ве-

щества 97 %, хлоридов – 0,002 %, сульфатов – 0,001, железа – 0,002 %, щелочно-земельных металлов в виде сульфатов – 0,2 %, кремневой кислоты – 0,05 %. Рентгенофазовый анализ осадков ГОДАЛа проводился на приборе BRUKER D8 Advance с норматизированным CuK_α излучением. Химический анализ проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре ААС-1N.

Осадок ГОДАЛа промывали при соотношении Т:Ж = 2:3. Остаточное содержание натрия на фильтре после трехкратной промывки составило 1,62...2,1 %. Далее промывку осадка осуществляли этиловым спиртом до отрицательной реакции на содержание ионов натрия. Промывка спиртом проводилась для того, чтобы свести к минимуму гидролиз полученного осадка. Осадок после сушки и доведения до постоянного веса анализировали на содержание Li_2O и Al_2O_3 по стандартным методикам.

Все эксперименты по выделению литиевых солей из различного типа растворов проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 3.12.

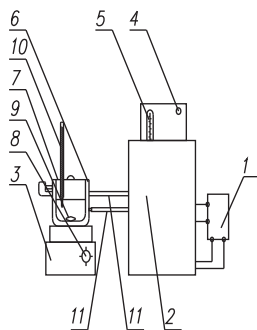


Рис. 3.12. Схема экспериментальной установки по выделению солей лития из растворов:

- 1 – источник питания; 2 – термостат; 3 – магнитная мешалка;
4 – контрольная лампа; 5 – термометр; 6 – термостатируемый сосуд;
7 – крышка; 8 – регулятор скорости вращения мешалки; 9 – мешалка;
10 – контрольный термометр; 11 – шланг

Растворы гидроксида лития готовились с концентрацией 30 г/л по LiOH . Растворы алюмината натрия с концентрацией 200 г/л по Na_2O и 170 г/л по Al_2O_3 ($\alpha_k = 2$) были получены растворением металлического алюминия квалификации «ч.д.а.» в растворе химически чисто-

го гидроксида натрия. Менее концентрированные растворы до 50 г/л по Na_2O и до 42 г/л по Al_2O_3 получали из исходных концентрированных растворов разбавлением их дистиллированной водой.

Изучено влияние избытка алюмината натрия и температуры на выход ГОДАЛ-ОН. Установлено, что с увеличением концентрации оксида алюминия в алюминатном растворе степень осаждения ГОДАЛа растет и достигает своего максимального значения (93 %) при концентрации Al_2O_3 в исходном алюминатном растворе 170 г/л. В табл. 3.17 представлены данные обработки кинетических кривых (зависимости $\lg(da/dt)$ от $\lg C_{0\text{Al}_2\text{O}_3}$).

Таблица 3.17

Данные обработки кинетических кривых осаждения ГОДАЛа в зависимости от температуры и концентрации Al_2O_3 при $\tau = 5$ мин

№ п/п	$C_{0\text{Al}_2\text{O}_3}$, г/л	$\lg C_{0\text{Al}_2\text{O}_3}$	da/dt	$\lg(da/dt)$	$n = \text{tg } \alpha$
1	42,0	2,23	0,08	-1,06	1,14
2	67,0	1,94	0,12	-0,92	
3	87,0	1,83	0,35	-0,46	
4	170,0	1,52	0,54	-0,25	

Исходя из зависимости $\lg(da/dt) = n \lg C_0$ при $\tau = 5$ мин по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg(da/dt) - \lg C$ определен порядок по реагенту (n), который равен 1,14.

С целью определения энергии активации процесса кинетические кривые были обработаны для начального периода (5 мин). Данные расчетов представлены в табл. 3.18. Энергию активации определяли графически по тангенсу наклона прямой в координатах $\lg(da/dt)$ от $1/(T \cdot 10^3)$.

Таблица 3.18

Данные обработки кинетических кривых осаждения ГОДАЛа в зависимости от температуры при $\tau = 5$ мин

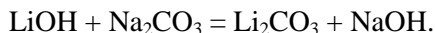
№ п/п	T , К	$1/(T \cdot 10^3)$	da/dt	$\lg(da/dt)$	$\text{tg } \alpha$	E , кДж/моль
1	293	3,41	0,08	-1,06	1,22	23,3
2	323	3,09	0,22	-0,66		
3	343	2,91	0,28	-0,55		
4	363	2,75	0,56	-0,25		

Значение энергии активации в 23,3 кДж/моль свидетельствует о протекании процесса в промежуточной области.

Установлены технологические показатели осаждения ГОДАЛа из щелочных литиевых растворов:

- время процесса – 1,0...1,5 ч;
- температура процесса – 65 °С;
- концентрация Al_2O_3 в исходном растворе – 170 г/л при $\alpha_k = 2$;
- степень осаждения ГОДАЛа 95 %.

В работах [14, 28] исследовано осаждение ГОДАЛ-ОН из маточных растворов после осаждения 90 % лития в виде карбоната лития. Такие растворы содержат остаточное количество гидроксида лития до 10 г/л и гидроксид натрия, который получается по реакции



Осаждение проводилось раствором алюмината натрия с концентрацией 160 г/л NaAlO_2 и 80 г/л NaOH (100 г/л Al_2O_3 и 121 г/л Na_2O) с $\alpha_k = 2,0; 2,5; 3,0; 4,0$.

Количество алюминатного раствора добавлялось из расчета создания в растворе соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Li}_2\text{O} = 2,0...2,05$. Осадок промывался различным количеством воды и сушился при 60...90 °С до постоянной массы. Фильтрат и промыводы анализировались на содержание ионов лития и натрия (анализом на атомно-абсорбционном спектрофотометре). Данные по осаждению ГОДАЛ-ОН представлены на рис. 3.13.

Рекомендованы следующие условия выделения ГОДАЛ-ОН, при которых литий количественно осаждается из маточных растворов после осаждения карбоната лития:

- исходные растворы должны быть разбавлены до содержания LiOH не более 30 г/л;
- избыток алюминатного раствора – 30 % от СНК.

Технологическая схема получения ГОДАЛ-ОН приведена на рис. 3.14.

Как уже отмечалось, способ алюминотермического получения лития, разработанный в НИТУ «МИСиС», более технологичен по сравнению с используемым в настоящее время электролитическим способом. Исходные оксидные соединения лития инертны, транспортабельны и удобны в обращении. Процесс идет без выделения газов, а шлаки восстановления, содержащие оксиды алюминия, избыток алюминия и незначительное количество оксида лития, могут быть утилизированы в электролизных ваннах в производстве алюминия.

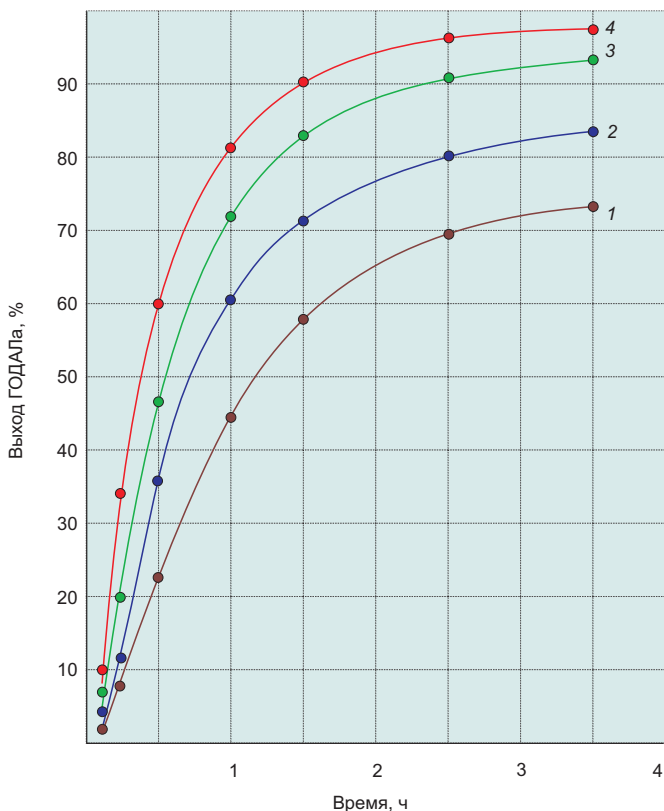


Рис. 3.13. Влияние избытка NaAlO_2 на выход ГОДАЛа:
[Al_2O_3] = 100 г/л, [LiOH] = 10 г/л, [Na_2O] = 120 г/л;
1 – без избытка NaAlO_2 ; 2 – 10 % избытка NaAlO_2 ;
3 – 20 % избытка NaAlO_2 ; 4 – 30 % избытка NaAlO_2

В высокотемпературных процессах синтеза алюминатов лития, пригодных для аллюминотермического получения лития, могут быть использованы ГОДАЛ-ОН или ГОДАЛ- CO_3 . При нагреве они теряют воду и диоксид углерода, образуя высокоактивные формы оксидов лития и алюминия, что в значительной степени позволяет интенсифицировать процесс синтеза алюминатов.

При реализации аллюминотермического способа получения лития необходимо решить вопрос о сырьевых источниках, пригодных для производства ГОДАЛ-ОН или ГОДАЛ- CO_3 . Здесь можно отметить:

– карбонат лития, закупаемый по импорту;

– гидроксидные или сульфатные литиевые растворы, получаемые при вскрытии минеральных концентратов [2] или при использовании минеральных рассолов и нефтяных вод [6, 7];

– растворы, получаемые при переработке техногенных литиевых отходов [11].

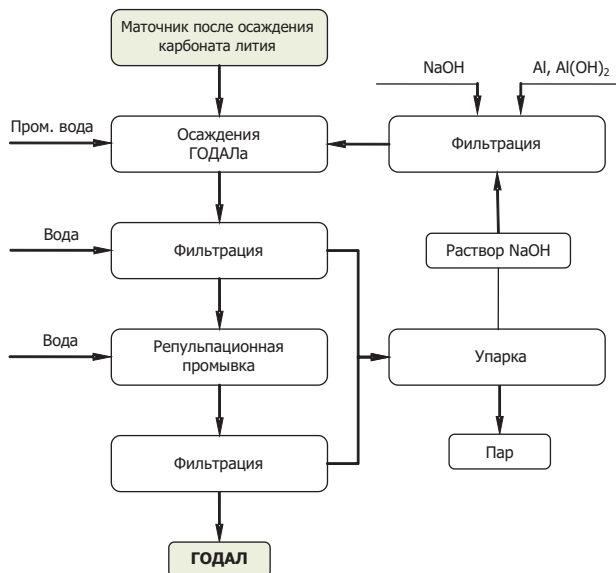


Рис. 3.14. Технологическая схема получения ГОДАЛа

Все эти растворы могут быть различной концентрации по литию, но особенно интересны с точки зрения осаждения двойных литиевых солей (ГОДАЛа-An) разбавленные растворы.

Разбавленные литиевые растворы. ГОДАЛ-ОН – одна из наименее растворимых солей лития. Остаточная концентрация лития при осаждении ГОДАЛ-ОН составляет 5...6 мг/л. Во многих случаях получают разбавленные литиевые растворы, переработка которых должна быть экономически выгодна и экологически необходима.

Такие исследования были проведены в работе [29]. ГОДАЛ-ОН осаждался из разбавленных или сбросных литиевых растворов производства синтетического каучука и термоэластопластов. При полимеризации используется бутилат лития (C₄H₉Li). Часть лития задерживается в готовом продукте. При промывке полученных продуктов литий вымыва-

ется и переходит в промывные растворы. Объем таких промывок значителен. При содержании в них лития в среднем более 30 мг/л с ними теряется много лития. Эти растворы подлежат обезвреживанию, так как ПДК по литию в водоемах не должна превышать 0,03 мг/л. Извлечение лития из таких разбавленных растворов представляет достаточно сложную задачу. На заводах растворы должны упариваться до содержания лития 900 мг/л с последующим осаждением лития в виде Li_3PO_4 . При этом решаются вопросы обезвреживания литийсодержащих растворов, но не решаются вопросы утилизации лития, так как фосфат лития практически не востребован в промышленности.

По содержанию лития к разбавленным техногенным растворам близко примыкают природные минеральные растворы, так называемое литиеносное гидроминеральное сырье (ЛГМС). Разброс по содержанию лития для различных природных источников значителен (г/л): 0,2...0,48 для России; 0,2...0,5 для Чили (Атакама); 0,49...0,96 для Китая (Цинхай); 0,44 для США (Невада). Это сырье обладает значительным солевым фоном в пределах 200...500 г/л по сумме солей. Чем выше солевой фон, тем сложнее процессы выделения лития из таких растворов. Разработкой технологии извлечения лития из ЛГМС с использованием свежесозданного гидроксида алюминия и двойных литийалюминиевых солей типа ГОДАЛ-Ап в России успешно занимается коллектив под руководством Н.П. Коцупало [6]. Представляют интерес схемы выделения лития из таких разбавленных растворов с использованием сорбентов типа ГОДАЛ-С1.

Разбавленные техногенные литиевые растворы имеют значительно меньший солевой фон. Так, упаренные растворы промывки искусственных каучуков и термоэластопластов содержат 3 г/л LiOH и только 0,34 г/л КОН. В НИТУ «МИСиС» была разработана технология выделения лития из таких разбавленных растворов в виде ГОДАЛ-ОН с использованием затравки [17]. Для осаждения использовался алюминатный раствор состава 100 г/л Al_2O_3 и 121,5 г/л Na_2O (каустический модуль $\alpha_k = 2$).

Кинетика осаждения ГОДАЛ-ОН из разбавленных промывных вод при различных условиях показана на рис. 3.15.

При стехиометрическом количестве алюмината натрия возрастает продолжительность процесса. Даже при продолжительности 5 ч в фильтрах в последующем наблюдается помутнение и выпадение осадка. При избытке в 37 % растворы оставались стабильными, но выход осадка не превышал 65 %.

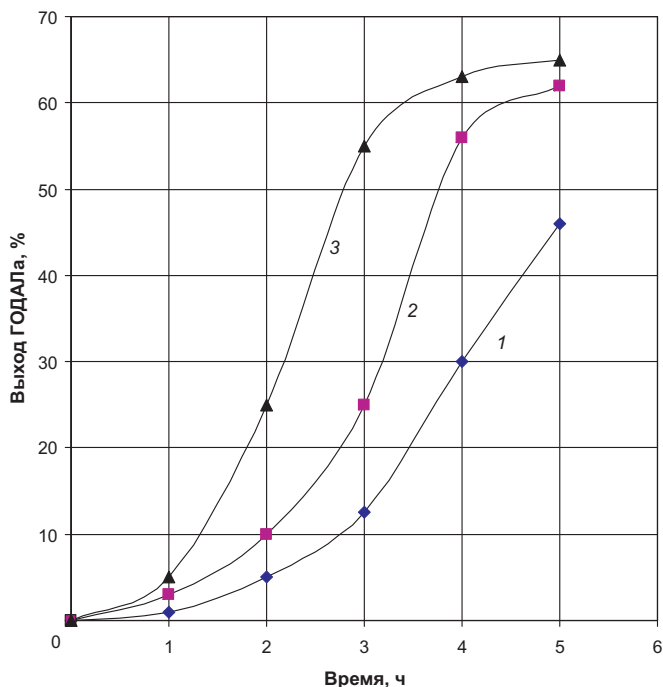


Рис. 3.15. Влияние избытка NaAlO_2 на выход ГОДАЛ-ОН:
1 – без избытка; 2 – 20 % избытка; 3 – 37 % избытка

Выход осадка значительно увеличивается при использовании затравки в виде свежесозданного ГОДАЛ-ОН. На рис. 3.16 показано влияние массы затравки (в процентах от массы ГОДАЛ-ОН) на выход осадка. При избытке осадителя и максимальной величине затравки извлечение лития в ГОДАЛ составляет около 90 %.

В работе [29] извлечение лития из разбавленных растворов было совмещено с вопросами утилизации щелочи из этих растворов, которые содержат до 10...14 г/л КОН. Маточники после осаждения ГОДАЛ-ОН упаривали и использовали для получения новых порций раствора алюмината калия. В этом случае литий маточного раствора поступает на осаждение и возвращается в цикл. Использование сбросной щелочи улучшает экономику и экологию переработки разбавленных литиевых растворов. Предложенная технологическая схема (рис. 3.17) была опробована на реальных растворах, полученных после промывки эластопластов и упаренных до содержания в них 3 г/л LiOH .

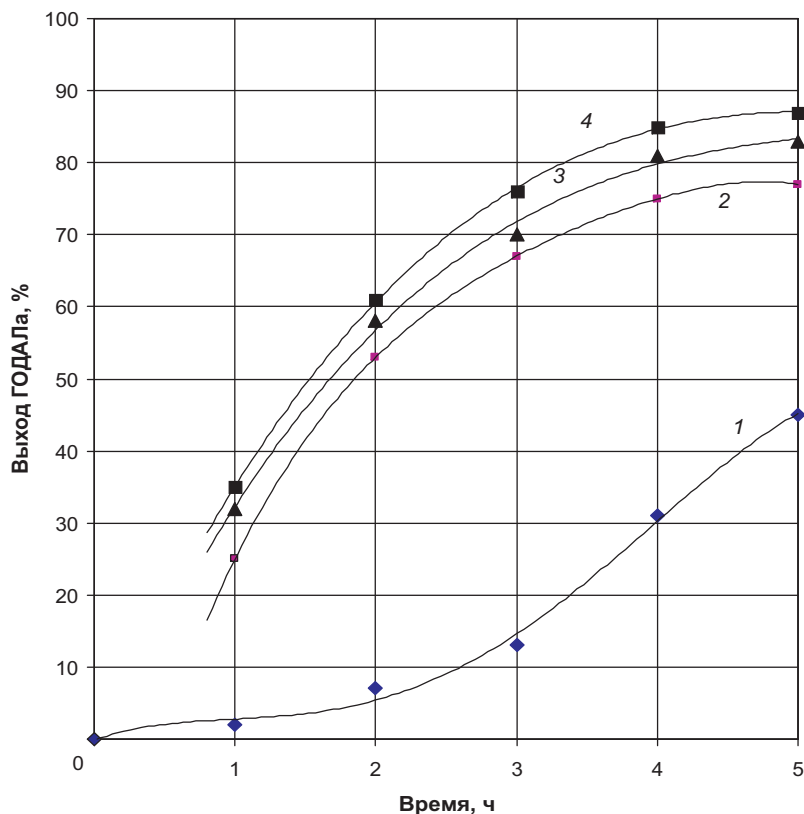


Рис. 3.16. Влияние массы затравки на выход ГОДАЛ-ОН:
1 – без затравки; 2 – 7 % затравки; 3 – 17 % затравки;
4 – избыток осадителя в 37 % и 17 % затравки

Схема с применением затравки может вполне быть использована для выделения лития из технологических растворов щелочного вскрытия сподуменовых концентратов. Концентрация гидроксида лития в таких растворах составляет около 10 г/л. В этом случае вообще можно обойтись без упарки растворов и концентрировать литий ГОДАЛ-ОН с выходом более 95 %.

Эта же схема была опробована для выделения лития из маточных растворов после выделения карбоната лития [28, 30]. Смесь солей затем использовалась в процессах синтеза алюминатов лития в алюминотермическом процессе получения металлического лития.

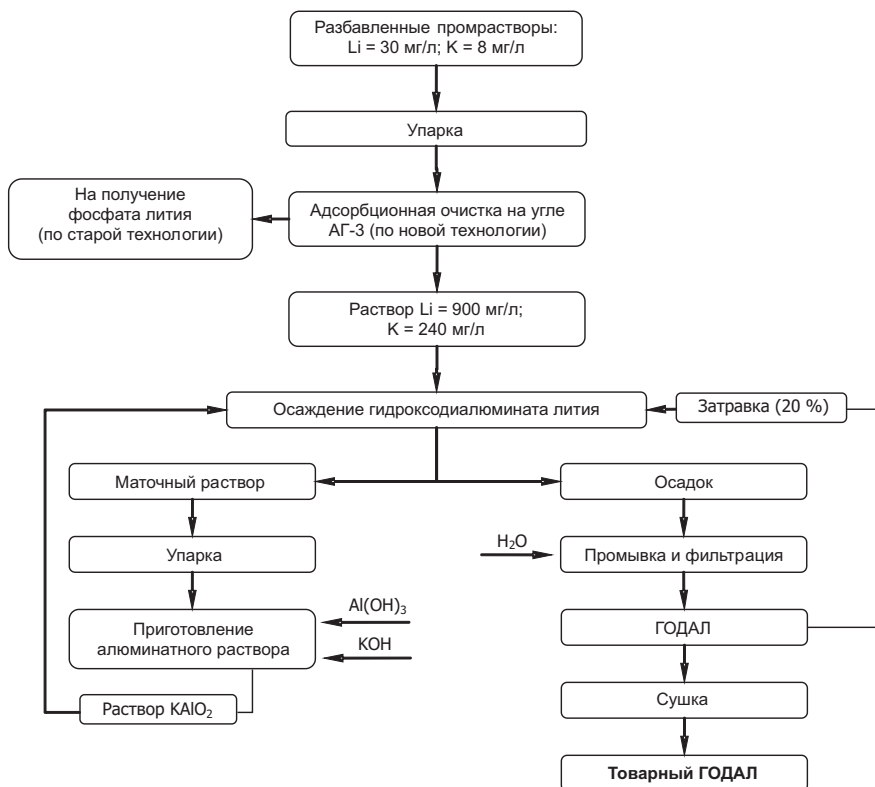
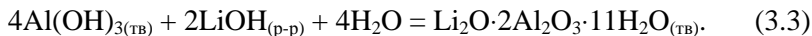


Рис. 3.17. Принципиальная технологическая схема утилизации лития из разбавленных растворов промывки эластопластов

3.2.3. Выделение двойных оксидных литиево-алюминиевых соединений из литиевых растворов с использованием гидроксида алюминия

При выделении ГОДАЛ-ОН или ГОДАЛ-СО₃ из щелочных литиевых растворов с использованием алюмината натрия [6, 25] осадок значительно загрязняется натрием. Даже многократная водная промывка не дает возможности получать литий, свободный от натрия. Во многих случаях это ограничивает его применение, например, для получения лития «батарейного» сорта в производстве литиевых ХИТ или в производстве легких сплавов.

В работе [10] проведены исследования по получению ГОДАЛ-ОН с использованием гидроксида алюминия, полученного вне зоны реакции. В этом случае в системе отсутствует ион натрия и получаемый продукт не загрязняется натрием. Способ основан на взаимодействии гидроксида алюминия с водным раствором гидроксида лития по реакции



Кристаллический триоксид алюминия (гиббсит) может быть достаточно чистым по натрию. В хорошо отмытом продукте содержание натрия (по Na_2O) составляет 0,2...0,25 % [31].

В экспериментальном варианте использовался свежесозаженный гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также моногидрат лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.». Рентгенофазовый анализ осадков ГОДАЛа проводился на приборе BRUKER D8 Advance с норматизированным CuK_α излучением. Химический анализ проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре AAS-1N. Осадок после сушки и доведения до постоянного веса анализировали на содержание Li_2O и Al_2O_3 по стандартным методикам. Использовалась экспериментальная установка, описанная в работе [25].

В термостатированный стакан с раствором солей лития вводилось фиксированное количество гидроксида алюминия. Через определенные промежутки времени из раствора отбирали пробу. Полученный после фильтрации раствор анализировали на содержание в нем лития по стандартной методике, а осадок многократно промывали холодной водой, высушивали при $T = 80^\circ\text{C}$ до постоянной массы и проводили РФ-анализ.

Концентрация LiOH изменялась от стехиометрического необходимого для получения ГОДАЛ-ОН (по массе гидроксида алюминия) до 200-процентного избытка по реакции (3.3).

На рис. 3.18 представлена зависимость степени осаждения ГОДАЛа от концентрации гидроксида лития в исходном растворе при максимальной температуре $T = 90^\circ\text{C}$.

Установлено, что максимальное извлечение ГОДАЛа (98,6 %) при исходной концентрации гидроксида лития в растворе 88 г/л достигается за 4 ч. При дальнейшем увеличении времени степень осаждения изменяется незначительно.

Далее были получены кинетические кривые зависимости степени осаждения от температуры при постоянной концентрации LiOH 88 г/л. Экспериментальные данные представлены на рис. 3.19.

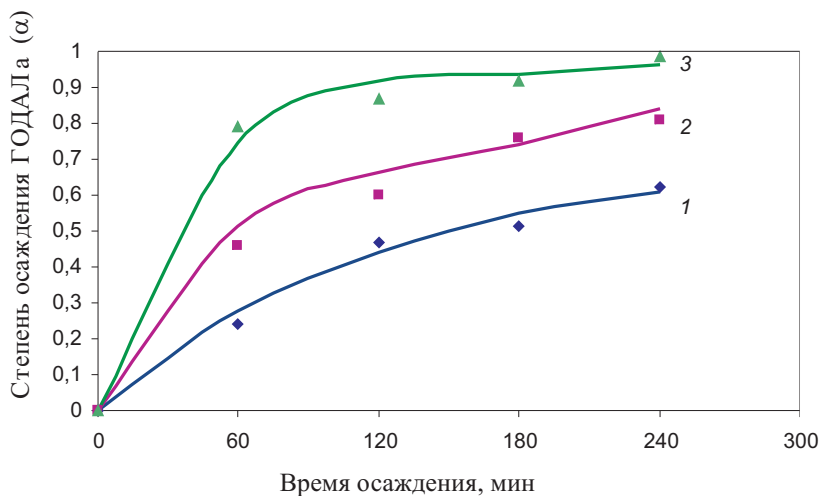


Рис. 3.18. Зависимость степени осаждения ГОДАЛа (α) от концентрации LiOH в исходном растворе, г/л:
1 – 29,3; 2 – 58,6; 3 – 88; $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$

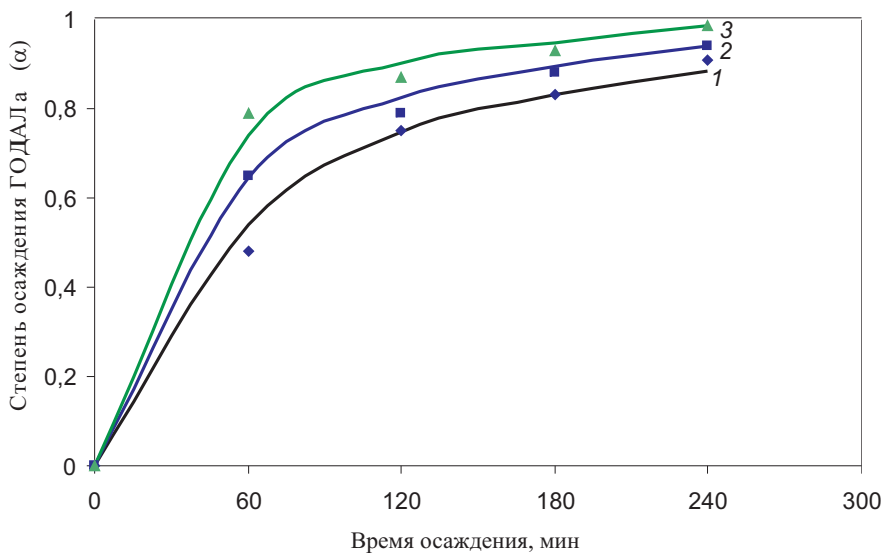


Рис. 3.19. Зависимость степени осаждения ГОДАЛ-ОН от температуры, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 90; $C_{\text{LiOH}} = 88\text{ г/л}$

С увеличением температуры степень извлечения ГОДАЛ-ОН растет с 91,2 % при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 98,6 % при $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кинетические кривые были обработаны для начального периода (30 мин) с целью определения энергии активации процесса. Энергию активации определяли графически по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg(da/dt)$ от $1/(T \cdot 10^3)$. Энергия активации составила 33,5 кДж/моль, что сопоставимо с энергией активации, установленной в работе [32]. Следует отметить, что при использовании кристаллического гиббсита энергия активации возрастает до 55 кДж/моль [32]. При осаждении ГОДАЛа с использованием алюминатных растворов, т.е. получением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в зоне реакции, энергия активации составляет 22,3 кДж/моль [25].

Эти величины вполне укладываются в интеркаляционный механизм образования ГОДАЛа, при котором катионы лития диффундируют и размещаются в октаэдрических пустотах гидроксидного слоя триоксида алюминия, а анионы и молекулы воды в межслоевом пространстве. Отмечается [32], что размер этих пустот сопоставим с размерами иона лития. Поэтому соединения типа ГОДАЛа могут образовываться только на основе лития, как имеющего наименьший ионный радиус среди щелочных металлов.

Гидроксидные литиевые растворы получают при щелочном вскрытии сподуменовых концентратов [2, 33] и при утилизации литиевых ХИТ и переработке отходов их производства [3]. В первом случае растворы содержат примерно 10 г/л LiOH , но после упарки концентрация соли повышается до 100...160 г/л. Во втором случае при выщелачивании литийсодержащих отходов с использованием оборотных растворов концентрация гидроксида лития также может быть доведена до 60...80 г/л.

Следовательно, растворы щелочного вскрытия сподуменовых концентратов и растворы от переработки отходов могут быть исходными продуктами для получения ГОДАЛа в цикле алюминотермического получения лития. Следует отметить, что исходные литиевые растворы для получения ГОДАЛа могут содержать и другие анионы, например, хлорид- или сульфат-ион. Как отмечалось выше, в этом случае образуются соответствующие анионные разновидности ГОДАЛа: ГОДАЛ-Cl и ГОДАЛ- SO_4 .

Если интеркаляция связана с диффузионными процессами, интересно сравнить ионные радиусы анионов, диффундирующих в

межслоевое пространство слоистой структуры гиббсита: $r_{\text{OH}} = 1,4$ нм, $r_{\text{Cl}} = 1,81$ нм, $r_{\text{SO}_4} = 2,2$ нм. Действительно, экспериментальное исследование кинетики образования ГОДАЛ-Ап из таких растворов показало, что скорость процесса убывает в ряду гидроксидные, хлоридные и сульфатные растворы. Так как для синтеза алюминатов в алюминотермическом процессе восстановления лития необходимо получать ГОДАЛ-ОН или ГОДАЛ- CO_3 , лучше использовать исходные гидроксидные литиевые растворы. В том случае, если приходится использовать хлоридные или сульфатные растворы, полученные соединения необходимо конвертировать в соли, пригодные для технологии алюминотермического получения лития.

Выделение лития в виде ГОДАЛ-ОН с использованием твердого гидроксида алюминия из разбавленных гидротермальных растворов было исследовано в работах, приведенных в монографии [6].

Обзор экспериментальных работ по выделению солей лития показал, что имеются достаточно обширные исследования получения соединений лития из растворов переработки техногенных литиевых отходов, в том числе и из растворов утилизации литиевых ХИТ. Выделение таких литиевых солей позволяет решать задачи экологического плана, а также решать вопросы утилизации основных ценных составляющих литиевых ХИТ, и, в частности, металлического лития в рамках инновационной работы по созданию алюминотермического получения лития.

Библиографический список

1. Кулифеев В.К. Вторичная металлургия лития // Цветная металлургия. 1991. № 5. С. 15–18. (Изв. высш. учеб. заведений.)
2. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Литий. М.: •МИСиС•, 2006. 240 с.
3. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 407 с.
4. Литий, его химия и технология / Ю.И. Остроушко, П.И. Бучихин, В.В. Алексеева и др. М.: Атомиздат, 1960. 198 с.
5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справ. / Под ред. Р.А. Лидина. 3-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2008. 685 с.

6. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2008. 291 с.

7. Самойлов В.И. Экспериментальная разработка перспективных химических методов извлечения бериллия и лития из минерального сырья. Усть-Каменогорск: Медия-Альянс, 2006. 551 с.

8. Исупов В.П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия // Журн. структурной химии. 1999. Т. 40. № 5. С. 832–848.

9. Способ разделения изотопов лития: Пат. 2218205 Россия, МПК⁷ В 01 D, 59/26, В 01 J 20/08 / В.П. Исупов, Р.П. Митрофанова, Л.Э. Чупахина и др. Ин-т химии тверд. тела и механохимии СО РАН, АООТ Новосиб. з-д хим. концентратов. № 2001122005/12; Заявл. 06.08.2001; Опубл. 10.12.2003.

10. Исследование процесса выделения гидроксодиалюминатов лития с использованием гидроксида алюминия / В.К. Кулифеев, Е.Н. Кропачева, А.П. Бидыло, С.В. Подрезов // Технология металлов. 2010. № 3. С. 2–5.

11. Миклушевский В.В., Ватулин И.И., Тарасов В.П. Определение технологических параметров процесса алюминотермического восстановления пенталитиевого алюмината в вакууме // Цветные металлы. 2003. № 3. С. 55–59.

12. Miklushevsky V.V., Vatulin I.I., Kulifeev V. K. Scientific and Technological Basis for Lithium Extraction from technogenic Raw Material // Proceedings Russian-Japanese Seminar «Material Research and Metallurgy. Advanced Technologies and Equipment», Moscow, March 25, 2003. P. 252–268.

13. Утилизация литиевых химических источников тока и продуктов их производства / В.К. Кулифеев, В.П. Тарасов, О.Н. Криволапова, Е.Н. Кропачева // Сб. статей АтомЭко-2009. М., 2009. С. 13.

14. Миклушевский В.В. Технология утилизации элементов системы Li/MnO₂ типа МРЛ // Цветные металлы. 2003. № 2. С. 74–76.

15. Миклушевский В.В. Исследование кинетических закономерностей процесса термического разложения гидроксодиалюмината лития // Цветная металлургия. 2003. № 2. С. 17–20. (Изв. высш. учеб. заведений.)

16. Разработка технологии регенерации лития из отходов производства литиевых полимеров: Отчет/ МИСиС; Рук. работы В.К. Кулифеев. М., 1990. 65 с.

17. Кулифеев В.К., Колесников Ю.В. Извлечение лития из разбавленных растворов производства синтетического каучука // Цветная металлургия. 1991. № 6. С. 64–69. (Изв. высш. учеб. заведений.)

18. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости солей. Л.: Наука, 1970. Т. 31. 218 с.

19. Исследование выделения лития из шлаков литийтермического получения РЗМ: Отчет / МИСиС; Рук. работы В.К. Кулифеев. М., 1988. 24 с.

20. Тарасов В.П. Физико-химические основы и технология утилизации химических источников тока военного применения: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИСиС, 2002 (ДСП).

21. О карбонатогидроксоалюминате лития / Е.Т. Девяткина, Н.П. Коцупало, Н.П. Томилов, А.С. Бергер // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28. Вып. 6. С. 1420–1425.

22. Исупов В.П., Чупахина Л.Э., Коцупало Н.П. Анионообменный синтез основных солей алюминия и лития // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. Вып. 4. С. 37–40.

23. Федотов М.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А. Исследование гидролитической поликонденсации акваионов $Al(III)$ как промежуточного этапа формирования гидрогелей $Al(III)$ методом ЯМР на различных ядрах // Журн. неорг. химии. 1987. Т. 43. Вып. 9. С. 2326–2331.

24. Еремин Н.И., Волхов Ю.А., Миронов В.Е. Некоторые вопросы структуры и поведения алюминатных растворов // Успехи химии. 1974. Т. 43. Вып. 2. С. 224–253.

25. Исследование процесса выделения гидроксоалюмината лития из щелочных растворов // В.К. Кулифеев, Е.Н. Кропачева, Л.В. Мякишева, И.И. Ватулин // Цветные металлы. 2008. № 11. С. 78–81.

26. Маценко Л.А., Игнатьев О.С. О взаимодействии натриево-литиевых и калиево-литиевых алюминатных растворов // Тр. МИСиС. 1985. № 11. С. 55–59.

27. Коцупало Н.П., Гусева И.В., Евтеева О.Г. Свойства гидроалюмината лития // Редкие щелочные элементы. Новосибирск, 1967. С. 343–349.

28. Миклушевский В.В. Научные и технологические основы комплексной утилизации вторичного литийсодержащего сырья совмещенным процессом синтеза и восстановления алюминатов лития: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИСиС, 2003 (ДСП).

29. Кулифеев В.К. Физико-химические основы, разработка технологии и аппаратного оформления алюминотермического получения лития из отходов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИСиС, 1995 (ДСП).

30. Миклушевский В.В. Новые разработки по утилизации ЛХИТ и получению солей лития, пригодных для алюминотермического восстановления // Цветная металлургия. 2003. № 2. С. 17–20. (Изв. высш. учеб. заведений.)

31. Ханамирова А.А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР. 1983. С. 243.

32. Юсупов В.П., Чупахина Л.Э., Коцупало Н.П., Болдырев В.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 5. С. 1144–1146.

33. Абрамов В.Я., Стельнов Г.Д., Николаев И.В. Физико-химические основы комплексной переработки сырья. М.: Металлургия, 1985. 287 с.

4. СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ

4.1. Обзор способов получения алюминатов лития

Как уже отмечалось, для алюминотермического получения металлического лития наиболее пригодны алюминаты лития, так как они имеют высокие температуры плавления и не плавятся в процессе восстановления. В табл. 4.1 приведено содержание лития в некоторых его оксидных соединениях.

Таблица 4.1

Содержание лития в некоторых оксидных соединениях

Соединения лития	Содержание, %	
	Li ₂ O	Li
Li ₂ O·5Al ₂ O ₃	5,6	2,62
Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	16,85	7,86
Li ₂ O·Al ₂ O ₃	22,39	10,45
5Li ₂ O·Al ₂ O ₃	59,5	27,78
Li ₂ O	100,0	46,67
Li ₂ CO ₃	40,5	18,93

Исследования металлотермического способа получения лития показали, что все эти соединения, кроме пентаалюмината лития, содержащего всего 2,62 % лития, могут быть использованы в качестве исходных продуктов для восстановления. Наибольший интерес представляют соединения с высоким содержанием лития. Следует отметить, что этим классом литиевых соединений впервые заинтересовались исследователи, работающие в области термоядерной энергии. Тритий, сверхтяжелый изотоп водорода, может быть получен в ядерном реакторе при нейтронном облучении легкого изотопа лития Li-6. Для этого необходимо было использовать какое-то инертное соединение. Алюминаты лития как нельзя лучше подходили для этой цели.

Была исследована равновесная диаграмма состояния Li₂O–Al₂O₃, приведенная на рис. 4.1 [1,2].

Установлено образование трех соединений: моноалюмината лития – LiAlO₂, пентаалюмината лития – LiAl₅O₈ и пятилитиевого алюмината – Li₅AlO₄.

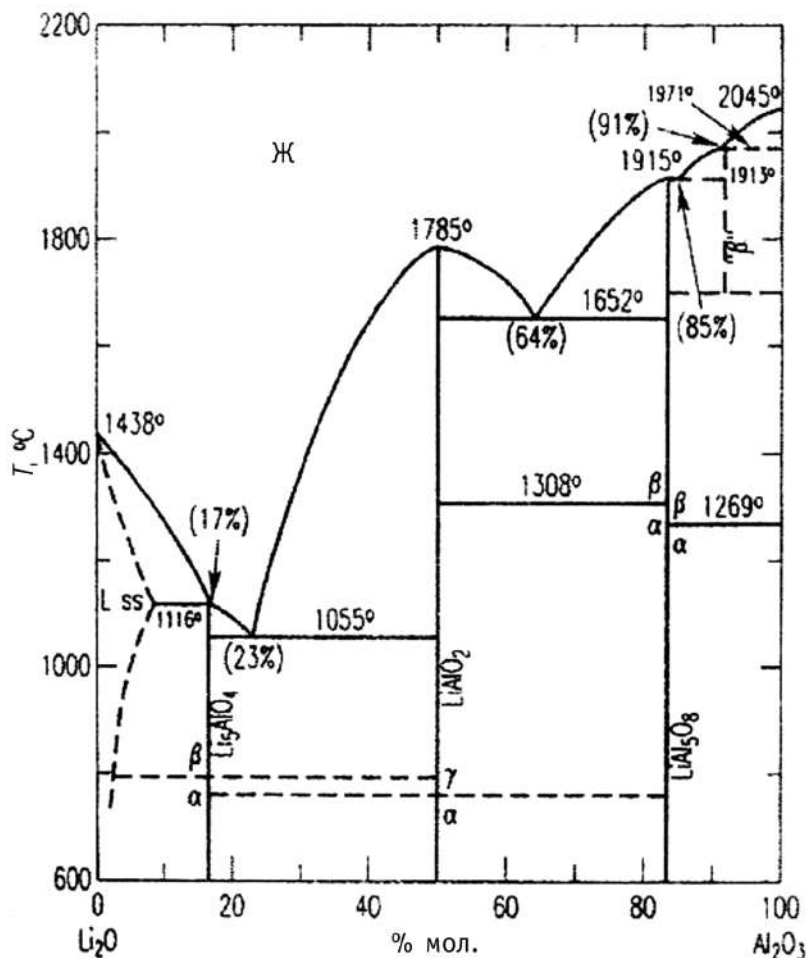


Рис. 4.1. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Пятилитиевый алюминат ($\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$) образуется при нагреве эквимолярной смеси Li_2CO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 650°C . При температуре выше 800°C начинается процесс полиморфного превращения $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ в $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Ромбоэдрическая ячейка $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ имеет параметры решетки $a = 2,714 \text{ \AA}$, $c = 8,676 \text{ \AA}$. Плотность $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ равна $2,229 \text{ г/см}^3$. Тетрагональная ячейка $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ имеет параметры решетки $a = 5,468 \text{ \AA}$, $c = 7,432 \text{ \AA}$. Плотность $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ равна $2,112 \text{ г/см}^3$ [2, 3].

При полиморфном превращении пятилитиевого алюмината координационное число алюминия по отношению к кислороду меняется с 6 на 4 [3]. Фаза α - LiAlO_2 образуется при нагреве эквимольной смеси Li_2CO_3 и γ - Al_2O_3 при 600 °С. Выше этой температуры начинается процесс полиморфного превращения α - LiAlO_2 в γ - LiAlO_2 . Пентаалюминат лития LiAl_5O_8 образует октаэдрические кристаллы и относится к классу шпинелей.

В работах [1,2] рассматриваются две возможные структуры пентаалюмината лития: $\text{Al}_8(\text{Li}_4\text{Al}_{12})\text{O}_8$ и $(\text{Li}_4\text{Al}_4)\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$. В работах [3,4] отмечается, что LiAl_5O_8 существует в двух полиморфных модификациях: упорядоченной и неупорядоченной. Упорядоченная модификация LiAl_5O_8 кристаллизуется в кубической системе. Неупорядоченная модификация имеет кубическую гранецентрированную структуру типа шпинели.

В работе [2] описана высокоглиноземистая фаза θ , для которой приведена формула $\text{Li}_2\text{O} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3$.

Способы получения моноалюминатов лития изучались в основном с точки зрения получения монофаз высокой степени идентичности и для технологических целей [3, 5–8].

Наиболее распространенным и хорошо изученным является способ получения LiAlO_2 спеканием карбоната лития с оксидом алюминия [6]:



Отмечается, что спекание при 600 °С в течение 86...100 ч приводит к образованию α - LiAlO_2 . При температуре спекания 730 °С время спекания составляет 14...16 ч.

В работе [9] в качестве исходного продукта для синтеза моноалюмината лития использовали гидроксид и нитрат лития. Известны способы синтеза моноалюминатов в расплаве солей, когда предъявляются повышенные требования к его фазовому и гранулометрическому составу. В патенте [10] моноалюминат лития получают спеканием карбоната (гидроксида или нитрата) лития с оксидом (гидроксидом) алюминия в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия или калия с последующей отмывкой и сушкой. При использовании гидроксида лития при температуре ниже 725 °С образуется β -фаза. Замена гидроксида на карбонат лития приводит к образованию α -фазы. При температуре выше 725 °С во всех случаях образуется γ -фаза.

Известен способ получения пятилитиевого алюмината путем спекания при 500 °С в течение 14 ч смеси оксида лития (Li_2O_3) и γ - Al_2O_3 сте-

хиометрического состава 5:1 [3]. Недостатками способа являются длительность процесса, низкий выход продукта, использование химически активного и крайне неустойчивого соединения – пероксида лития.

В работе [7] описан способ получения пятилитиевого алюмината спеканием в атмосфере аргона в никелевом цилиндре при температуре 750 °С смеси Li_2O и Al_2O_3 , взятой в соотношении 5:1. Недостатками этого способа являются длительность спекания, использование для синтеза оксида лития, что требует защитной атмосферы при проведении операций составления и смешивания исходной шихты, необходимость регенерации аргона в системе и его очистки от влаги и углекислого газа. Кроме того, выход конечного продукта составляет не более 60 %, следовательно, пятилитиевый алюминат загрязнен компонентами исходной шихты. Указанные недостатки делают способ непригодным для промышленного получения пятилитиевого алюмината.

Авторами работы [8] описан способ получения пятилитиевого алюмината, включающий смешивание карбоната лития и оксида алюминия и двустадийное спекание в вакууме. Предложенный способ позволяет сократить время получения пятилитиевого алюмината до 5 ч за счет использования карбоната лития и двустадийного спекания. После обжига при температуре 750...800 °С полученный продукт измельчают, затем отправляют на вторую стадию синтеза при температуре 800...850 °С.

Однако использование малоактивной γ -модификации Al_2O_3 не позволяет сократить время передела до технологически приемлемых значений. Кроме того, проведение операции спекания в две стадии требует значительных затрат на технологическое оборудование и электроэнергию, что увеличивает себестоимость металлического лития.

Недостатком всех вышеперечисленных способов является значительное время синтеза, достигающее до нескольких десятков часов, и расход дорогостоящих и нетехнологичных реагентов. Кроме того, гидроксид лития при высоких температурах очень агрессивное соединение. Товарная форма гидроксида лития – моногидрат $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, который плавится в своей гидратной влаге. Нитрат лития не является товарным соединением, выпускается в виде реактивного продукта и не может служить исходным материалом для промышленного производства алюминатов лития.

Проведенный анализ способов получения алюминатов лития показывает, что для целей алюминотермического процесса необходимо искать новые пути синтеза алюминатов лития.

4.2. Экспериментальные работы по синтезу алюминатов лития

На первых стадиях разработки алюминотермического способа получения были проведены исследования по получению моноалюмината лития. Это соединение хотя и содержит всего 10,45 % лития, имеет высокую температуру плавления, что принципиально важно для процесса восстановления.

В работах [11–16] было установлено, что при термическом разложении ГОДАЛ-ОН в определенном температурном интервале образуется рентгеноаморфная форма Al_2O_3 . Термический анализ ГОДАЛ-ОН проводили на дериватографе системы Паулик OD-102 при атмосферном давлении. Скорость нагрева 10 град/мин. На рис. 4.2 показана дериватограмма ГОДАЛ-ОН.

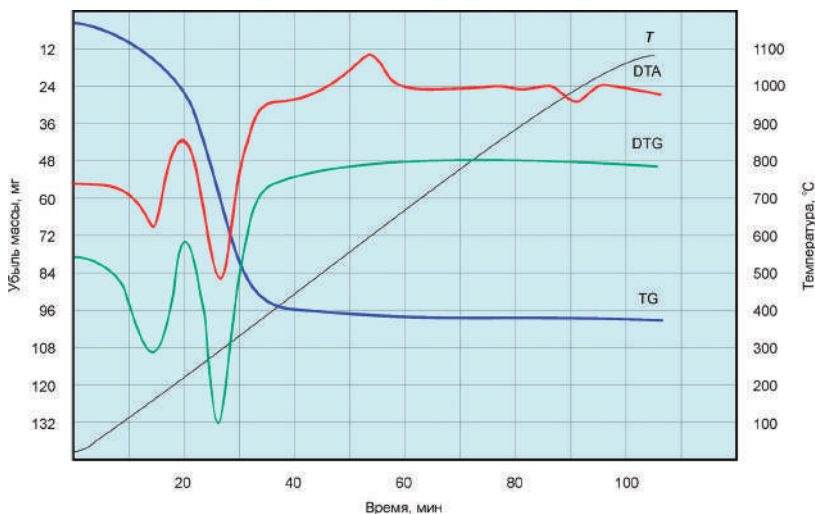
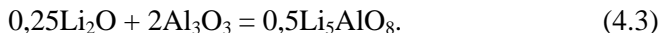


Рис. 4.2. Дериватограмма ГОДАЛ-ОН

В интервале температур 50...250 °C теряются три молекулы воды (28 % масс.) при незначительном эндотермическом эффекте с максимумом при 200 °C. Полное удаление воды из структуры ГОДАЛ-ОН происходит в интервале 250...400 °C и сопровождается значительным эндоэффектом. Продукты термического анализа представляют рентгеноаморфную смесь оксидов лития и алюминия, соответствующую валовому составу $\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

При дальнейшем повышении температуры наблюдается слабо выраженный эндозэффект при 900 °С. При этом происходит синтез низкотемпературной α -LiAlO₂ и пентаалюмината лития LiAl₅O₈ из смеси одной молекулы оксида лития и двух молекул оксида алюминия:



Суммарная реакция:



В интервале температур 975...1145 °С наблюдается еще один эндозэффект, связанный с полиморфным превращением α -модификации моноалюмината лития в γ -модификацию.

Исследования ГОДАЛ-ОН и продуктов его термического разложения (прокалка при 100...1100 °С в течение 90 мин) подвергались рентгенофазовому анализу. Анализ рентгенограмм указывает на ряд последовательных превращений. Изменение дифракционной картины начинается уже со 100 °С. Для продуктов, прокаленных при 100 и 200 °С, хотя и сохраняются некоторые межплоскостные расстояния, характерные для ГОДАЛа, но пики их размыты и слабы, что свидетельствует об изменении формы кристаллов в процессе их дегидратации. В интервале температур 300...400 °С продукты прокаливания рентгеноаморфны. Выдержка образца при 500 °С в течение 90 мин приводит к образованию LiAl₅O₈ и α -LiAlO₂.

Повышение температуры прокаливания приводит к переходу α -фазы моноалюмината в γ -фазу. В продуктах, прокаленных при 1000 и 1100 °С, идентифицируются только γ -LiAlO₂ и LiAl₅O₈.

На рис. 4.3 показано изменение высоты характеристических пиков на рентгенограммах в процессе полиморфного превращения моноалюмината лития. В качестве дифракционных максимумов, по которым велось количественное определение фаз, были выбраны достаточно интенсивные и близкорасположенные пики 4,72 для α -LiAlO₂ и 3,98 для γ -LiAlO₂. Инфракрасные спектры продуктов синтеза записывали на ИК-спектрометре SPECORD-75JR в диапазоне волновых чисел от 1600 до 400 см⁻¹ (6,5...25 мкм). Образцы для снятия ИК-спектров готовили смешиванием навески с бромидом калия. В качестве эталона использовали таблетку из чистого бромида калия. ИК-спектры продуктов, прокаленных при 600 и 1100 °С, представлены на рис. 4.4.

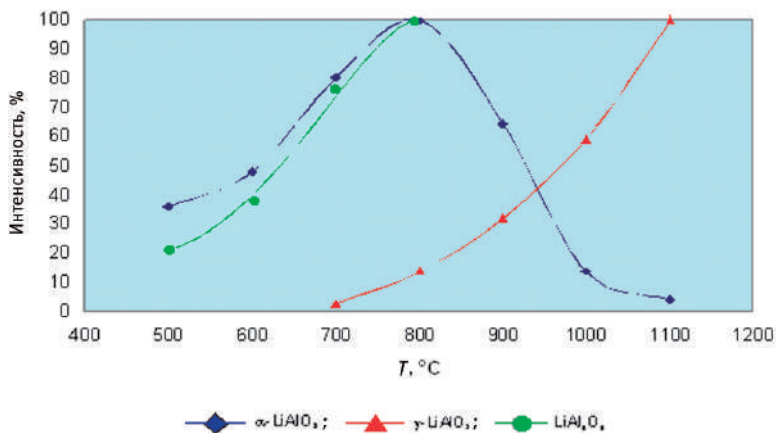


Рис. 4.3. Температурные зависимости высоты характеристических пиков на рентгенограммах продуктов термического разложения ГОДАЛа

Представляет интерес поведение алюминия, входящего в кристаллическую решетку моноалюмината лития, в процессе полиморфного превращения. В результате полиморфного превращения моноалюмината лития происходит полная перестройка кристаллической решетки с изменением координационного числа алюминия по отношению к кислороду с 6 на 4 [4]. Анионный каркас α -LiAlO₂, построенный из октаэдров AlO₆, дает в спектре характерную полосу поглощения в области 760 см⁻¹, тогда как анионный каркас γ -LiAlO₂, построенный из тетраэдров AlO₄, характеризуется полосами поглощения в области 800...900 см⁻¹. Увеличение частоты колебания связи Al–O в каркасе AlO₄ по сравнению с AlO₆ связано, главным образом, с уменьшением расстояния связи между алюминием и кислородом в тетраэдрах AlO₄ по сравнению с октаэдрами AlO₆.

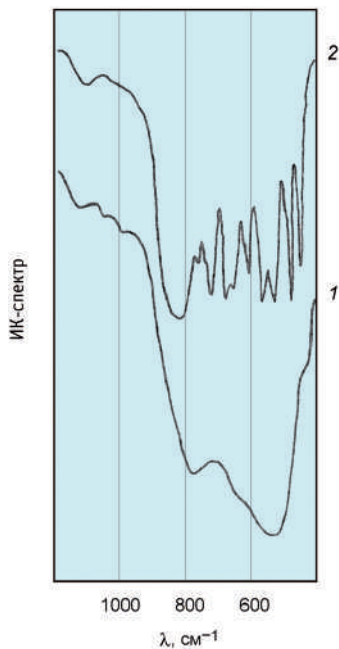


Рис. 4.4. ИК-спектры продуктов термического разложения ГОДАЛа: 1 – 600 °С; 2 – 1100 °С

Кристаллооптическому анализу подвергались иммерсионные препараты продуктов термического разложения ГОДАЛа в проходящем поляризованном свете без анализатора. Результаты представлены на рис. 4.5.

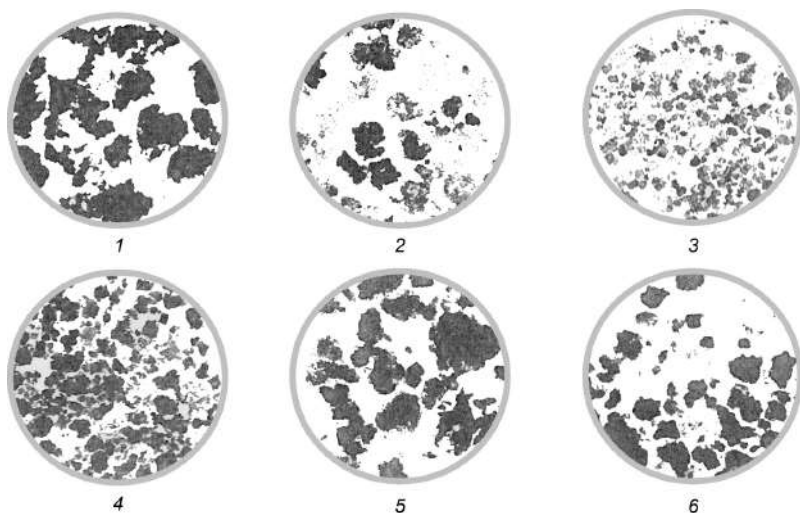


Рис. 4.5. Микрофотографии продуктов прокаливания ГОДАЛа:
1 – исходный ГОДАЛ; 2 – 100 °С; 3 – 300 °С; 4 – 500 °С; 5 – 900 °С; 6 – 1100 °С

Исходный ГОДАЛ представляет собой оптически непрозрачный тонкоагрегативный, криптокристаллический продукт. В скрещенных николях ГОДАЛ оптически изотропен. Средний показатель преломления $N_e = 1,55$. В процессе прокаливания и потери молекул воды происходит диспергирование исходных гексагональных пластинчатых кристаллов. По краям исходной оптически непрозрачной фазы появляется новая, оптически прозрачная. В продукте, прокаленном при 300 °С, исходная фаза полностью отсутствует. Наблюдаются две фазы: изотропная и анизотропная.

С повышением температуры прокаливании до 300 °С происходит уменьшение размеров кристаллов. Дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением размеров кристаллов. В продукте, прокаленном при 500 °С, наблюдаются две фазы в различной степени раскристаллизации: светлая и темная. По количественному соотношению фаз можно сделать вывод, что светлая фаза – это LiAl_5O_8 , а темная – $\alpha\text{-LiAlO}_2$.

Обезвоженные продукты термического разложения ГОДАЛа могут быть использованы как исходный продукт для получения алюми-

натов лития: моноалюмината лития и пятилитиевого алюмината. Представляют интерес кинетические характеристики процесса термического разложения ГОДАЛа.

Кинетику процесса термического разложения ГОДАЛа изучали на высокотемпературной установке с непрерывной записью убыли массы образца (рис. 4.6). Для измерения убыли массы образца использовали механоэлектрический преобразователь Э-2Д-1, позволяющий осуществлять запись хода процесса в координатах время–убыль массы. Использование подъемного механизма позволило вводить исследуемый образец в заранее нагретую до заданной температуры печь. Точность поддержания заданной температуры $\pm 2,5$ °С. Навеску ГОДАЛа помещали в контейнер из нержавеющей жести толщиной 0,1 мм и взвешивали на аналитических весах с точностью до $\pm 0,5$ мг до и после опыта. Навеска ГОДАЛа во всех случаях составляла $750 \pm 0,5$ мг.

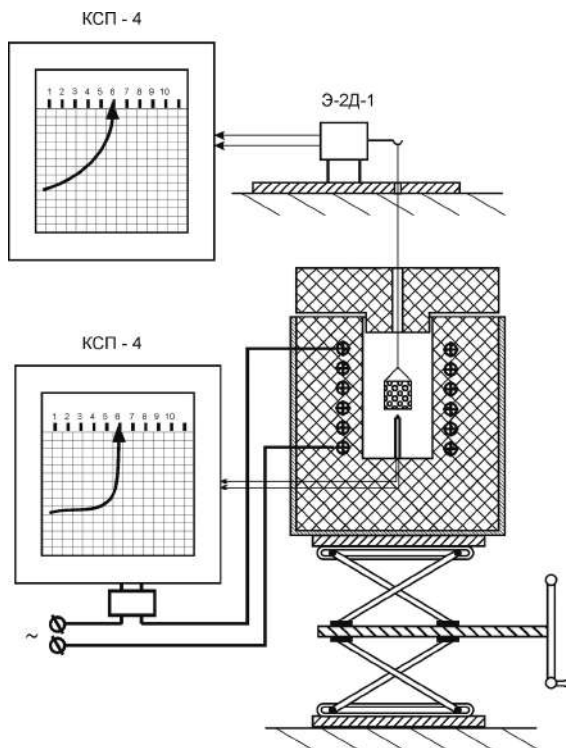


Рис. 4.6. Схема экспериментальной установки

Результаты экспериментов по изучению кинетики процесса термического разложения ГОДАЛа приведены на рис. 4.7.

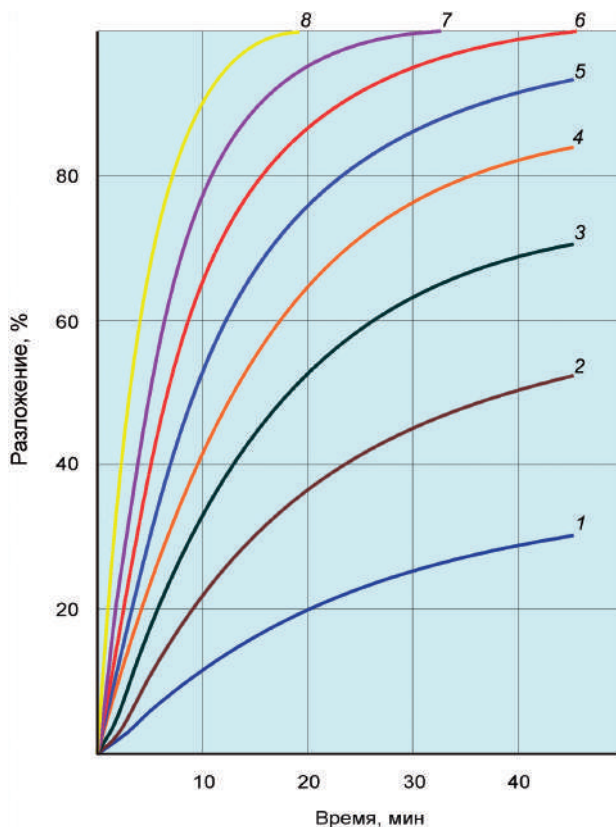
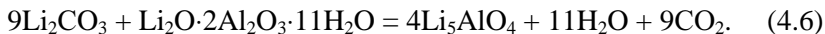
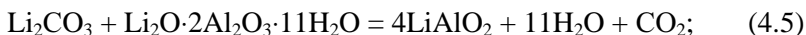


Рис. 4.7. Кинетические кривые процесса термического разложения ГОДАЛа при температурах, °C: 1 – 225; 2 – 250; 3 – 275; 4 – 300; 5 – 325; 6 – 350; 7 – 375; 8 – 400

Процесс термического разложения ГОДАЛ-ОН может быть описан уравнением Ерофеева–Колмогорова. Кажущаяся энергия активации равна 42,7 кДж/моль.

Приведенные эксперименты позволили сделать вывод о возможности синтеза алюминатов лития с использованием ГОДАЛа. Рентгеноаморфные продукты его термической диссоциации позволяют значительно ускорить процессы синтеза в твердых фазах.

Поэтому был исследован способ синтеза моноалюмината лития и пятилитиевого алюмината из стехиометрических смесей ГОДАЛ-ОН и карбоната лития [17–19]. Были исследованы следующие реакции:



В цикле работ по синтезу алюминатов лития было исследовано два способа смешивания шихты для синтеза:

- сухое смешивание исходных продуктов [13, 15];
- репульпационное смешивание исходных продуктов [14, 15].

Репульпационное смешивание в насыщенном растворе карбоната лития препятствует переходу в раствор сухого карбоната лития из шихтовой смеси. Кроме того, смешивание сухих продуктов в жидкостях из-за уменьшения электростатического взаимодействия между частицами происходит более интенсивно [20].

Кроме того, под действием капиллярных сил в тонких щелях частиц создается повышенное давление, которое способствует разъединению агрегатных частиц, что приводит к доизмельчению исходных продуктов компонентов. При смешивании возрастает подвижность смешиваемых компонентов, что также способствует более интенсивному перемешиванию.

Следует так же отметить, что при репульпационном смешивании исходных продуктов, при последующих фильтрации пульпы и сушки, каждая частица ГОДАЛ-ОН покрывается пленкой карбоната лития, т.е. создается более тесный контакт на границах частиц. В связи с этим резко увеличивается реакционная поверхность.

Дериватограммы сухой и репульпационной смесей представлены на рис. 4.8 и 4.9.

В процессе линейно программируемого нагрева исходных смесей происходит ряд последовательных твердофазных химических превращений, которые фиксируются на кривых дифференциально-термического анализа. В интервале температур 100...190 °С в сухой и репульпационной смесях фиксируется небольшой эндотермический эффект, сопровождающийся тремя молекулами воды и частичным разрушением структуры ГОДАЛ-ОН. В дальнейшем при 210...295 °С происходит потеря оставшихся молекул воды.

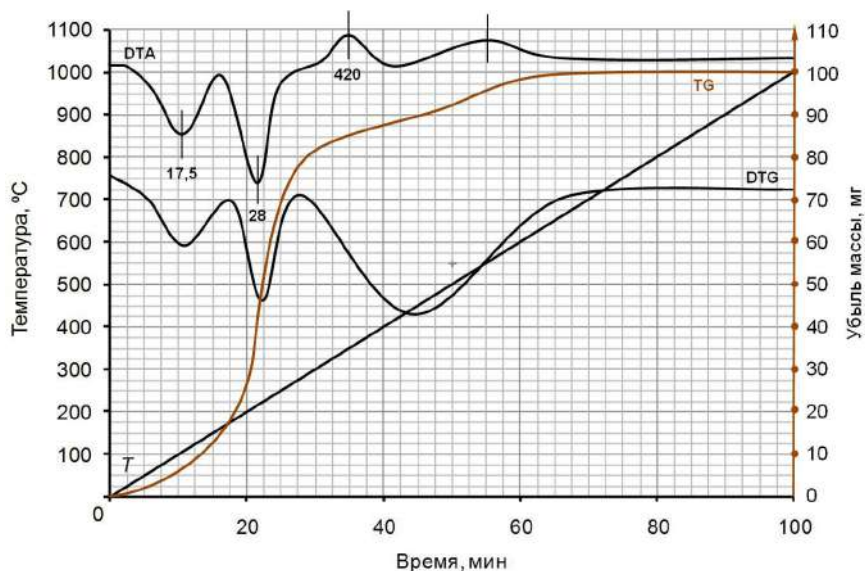


Рис. 4.8. Дериватограмма сухой смеси ГОДАЛ-ОН и Li_2CO_3

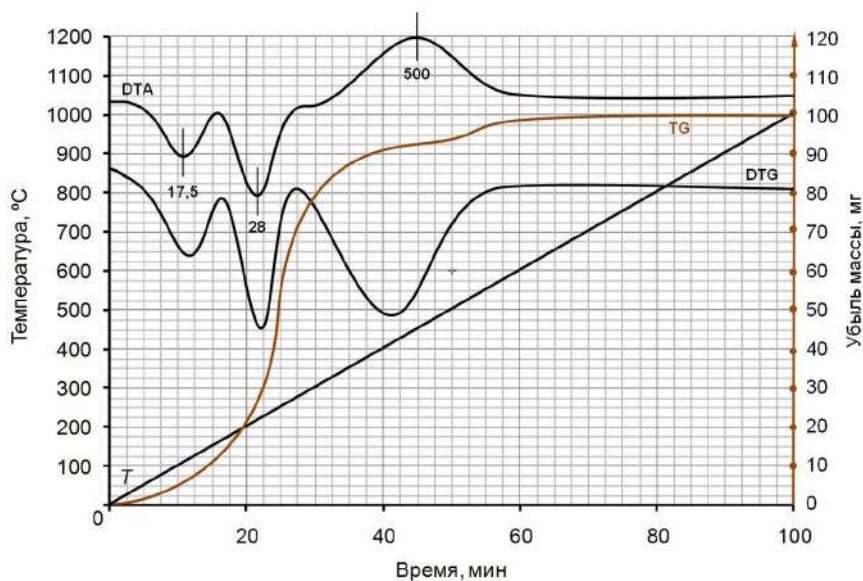


Рис. 4.9. Дериватограмма репульвационной смеси ГОДАЛ-ОН и Li_2CO_3

В интервале температур 310...470 °С и 470...700 °С на кривой ДТА нагрева сухой смеси (см. рис. 4.8) фиксируется два неравнозначных экзотермических эффекта. Первый эффект с максимумом при 420 °С обусловлен рекристаллизацией рентгеноаморфных составляющих ГОДАЛ-ОН и синтезом моноалюмината лития из продуктов разложения ГОДАЛ-ОН. Одновременно на кривой ДТА фиксируется убыль массы, соответствующая потере CO_2 . Это свидетельствует о протекании твердофазного химического взаимодействия Li_2CO_3 с обезвоженным ГОДАЛ-ОН. При увеличении температуры фиксируется второй экзотермический эффект, связанный с дальнейшей реакцией синтеза моноалюмината. Процесс кристаллизации из сухой смеси заканчивается при 700 °С.

На кривой ДТА нагрева репульпационной смеси (см. рис. 4.9) в интервале температур 310...635 °С фиксируется один эндотермический эффект, сопровождающийся полным удалением CO_2 .

По результатам ДТА можно сделать вывод, что синтез моноалюмината лития из сухой смеси идет в интервале температур 310...700 °С, а из репульпационной – 310...635 °С.

Таким образом, репульпационное смешивание Li_2CO_3 и ГОДАЛ-ОН в значительной степени активизирует твердофазное химическое взаимодействие: увеличивается скорость протекания процесса, снижается температура синтеза.

Такие же результаты получены при синтезе пятилитиевого алюмината [15, 16, 18]. На рис. 4.10 показаны сравнительные кинетические кривые синтеза пятилитиевого алюмината из ГОДАЛ-ОН и оксида алюминия.

Анализ кривых 1–4 на рис. 4.10 показывает, что выход пятилитиевого алюмината из Li_2O и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ за 2 ч не превышает 60 %. Кривые 5–8 показывают кинетику синтеза пятилитиевого алюмината из ГОДАЛа и карбоната лития. При 700...750 °С реакция заканчивается практически за 1 ч. Это еще раз подтверждает тот факт, что при разложении ГОДАЛа образуется активная форма Al_2O_3 , что ускоряет твердофазную реакцию синтеза.

Следует отметить, что используемая методика не позволяет различить два процесса, протекающие при взаимодействии ГОДАЛа и карбоната лития: термическое разложение ГОДАЛа и собственно синтез. Полученные данные позволяют судить о технологических преимуществах синтеза пятилитиевого алюмината по предложенному способу.

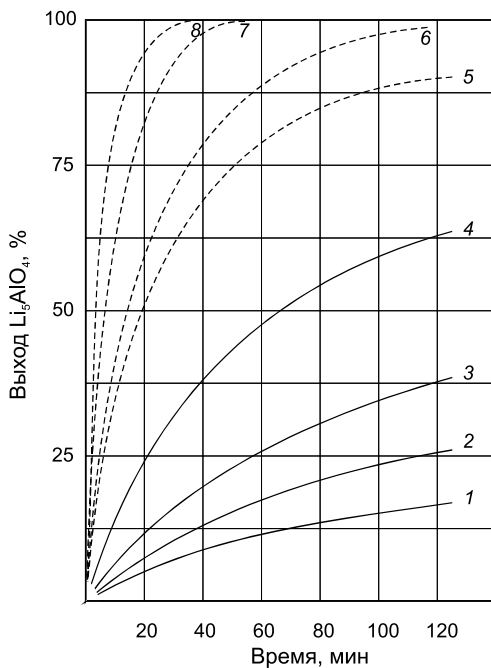


Рис. 4.10. Сравнительные кинетические кривые синтеза
пятилитиевого алюмината из ГОДАЛ-ОН и Al_2O_3 :
— $\text{Li}_2\text{O} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 – 600 °C; 2 – 650 °C; 3 – 700 °C; 4 – 750 °C;
--- $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ГОДАЛ}$: 5 – 600 °C; 6 – 650 °C; 7 – 700 °C; 8 – 750 °C

Термогравиметрический анализ смеси ГОДАЛа и карбоната лития, взятых в молярном соотношении 9:1 (реакция (4.6)), проведен на установке «DU PONT-1090» при атмосферном давлении. Скорость нагрева составила 10 град/с. Тигель изготовлен из платины. Результаты термического анализа приведены на рис. 4.11.

Дериватограмма смеси ГОДАЛ-ОН и Li_2CO_3 зашихтованной в соответствии с реакцией (4.6), практически идентична дериватограмме смеси для синтеза моноалюмината. Исключение составляют дополнительные эффекты, связанные с полиморфными превращениями пятилитиевого алюмината. Повышение температуры выше 700 °C приводит к появлению на кривой ДТА еще одного эффекта в интервале температур 980...1000 °C. Этот эффект не сопровождается убылью массы и может быть объяснен полиморфным превращением $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ в его высокотемпературную форму $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

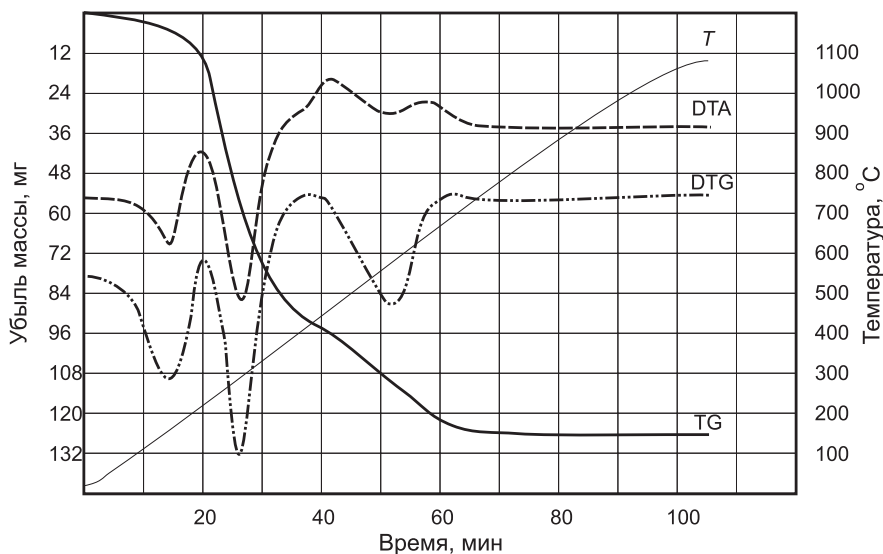


Рис. 4.11. Дериватограмма смеси ГОДАЛ – Li_2CO_3

Шихтовые смеси, подготовленные для синтеза алюминатов лития, после спекания в шахтной печи сопротивления в интервале температур 500...900 °C с шагом в 100 °C подвергались рентгенофазовому анализу. Время выдержки при каждой температуре составляло 2 ч. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «Geigerflex D-1C». Съемку осуществляли на отфильтрованном медном излучении (Ni-фильтр) в интервале углов $2\theta = 18...160^\circ$. Скорость вращения датчика – 1 град/мин. Наличие фаз определялось автоматически с помощью компьютера «Rigaku Multi-CPU» сравнением полученных рентгенограмм с данными картотеки, находящихся в базе данных компьютера. Об изменении количественных соотношений фаз судили по интенсивности соответствующих характеристических пиков. Чувствительность метода – 2 %. Типичная рентгенограмма представлена на рис. 4.12.

Продукты синтеза при 500 и 600 °C содержат фазу $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ и остаточное количество карбоната лития; также отмечено содержание незначительного количества моноалюмината лития. Кристаллизация фазы $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ из реакционной смеси заканчивается при 700 °C. Дальнейшее повышение температуры синтеза сопровождается полиморфным превращением $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ в $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Следует отметить, что в продуктах,

синтезированных выше 700 °С, моноалюминат лития, карбонат лития и свободные оксиды лития и алюминия обнаружены не были. Образцы, полученные спеканием реакционной смеси в диапазоне температур 100...900 °С, подвергались кристаллооптической микроскопии. Кристаллооптический анализ продуктов взаимодействия карбоната лития с ГОДАЛ-ОН проводили на микроскопе ПОЛАМ С-112.

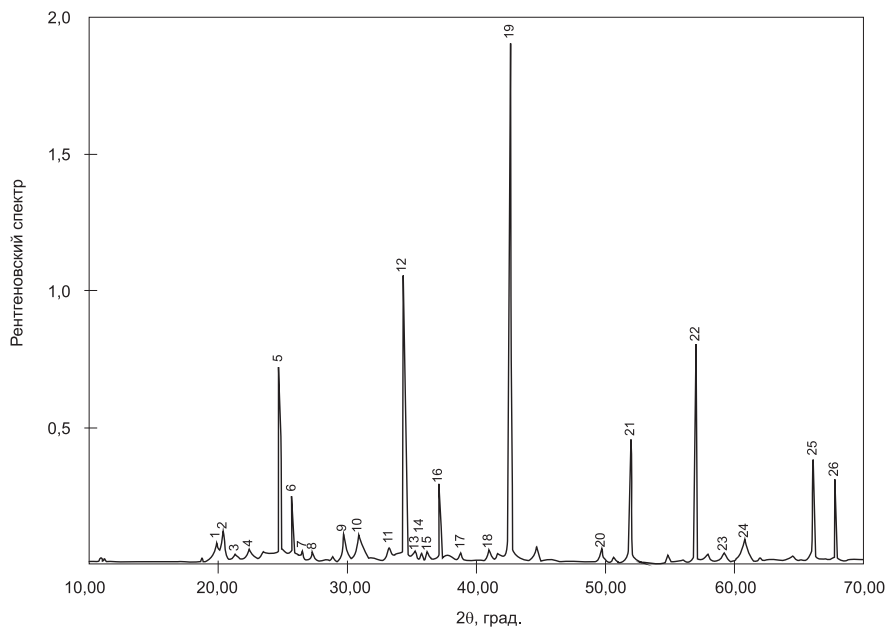


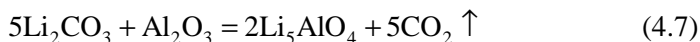
Рис. 4.12. Рентгенограмма продуктов спекания

Исходная порошковая смесь карбоната лития и ГОДАЛ-ОН представлена крупными кристаллами Li_2CO_3 , имеющими звездчатое строение и собранными в друзы, и тонкоагрегативными кристаллами ГОДАЛ-ОН. Показатель преломления ГОДАЛа $N = 1,55$, для Li_2CO_3 $N = 1,567$. В интервале температур 100...200 °С происходит термическое разложение ГОДАЛа. Эти изменения проявляются в заметном уменьшении показателя преломления ГОДАЛа и повышении рельефа его частиц. Полное удаление воды сопровождается разрушением кристаллического ГОДАЛ-ОН и разупорядоченностью в строении. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают, что продукты термического разложения ГОДАЛа в интервале температур

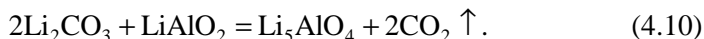
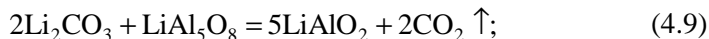
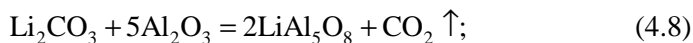
300...500 °С рентгеноаморфны. Разупорядоченное состояние обезвоженного ГОДАЛа повышает его реакционную способность. При микроскопическом исследовании иммерсионного препарата продукта, полученного при 400 °С, отчетливо наблюдается разрушение кристаллов карбоната лития с образованием частиц фазы α - Li_5AlO_4 . Частицы α -фазы пятилитиевого алюмината образуются в результате замещения кристаллов обезвоженного ГОДАЛа и на начальной стадии наследуют его формы и размеры. Разрушение кристаллов карбоната лития сопровождается координированием поверхности его частиц.

Кристаллизация α -фазы пятилитиевого алюмината заканчивается при 700 °С, что подтверждается данными и рентгенофазового анализа. Показатель преломления продукта, синтезированного при 800 °С, равен $N = 1,714$. Дальнейшие твердофазные химические превращения при синтезе Li_5AlO_4 происходят в интервале температур 700...900 °С и сопровождаются полиморфным превращением α - Li_5AlO_4 в β - Li_5AlO_4 , что фиксируется как уменьшение показателя преломления продукта. Полиморфное превращение α - Li_5AlO_4 в β - Li_5AlO_4 заканчивается при 900 °С, это подтверждается данными рентгенофазового анализа. Показатель преломления продукта, синтезированного при 900 °С, $N = 1,639$.

Анализ диаграммы состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ показывает, что, согласно принципу последовательности превращений А.А. Байкова, реакцию синтеза пятилитиевого алюмината спеканием карбоната лития с оксидом алюминия, взятых в молярном соотношении 5:1,



можно разделить на следующий ряд последовательных реакций:



Следовательно, в качестве исходных соединений для синтеза пятилитиевого алюмината спеканием с карбонатом лития могут быть использованы, кроме оксида алюминия, пента- и моноалюминат лития.

Для этих реакций синтеза с использованием экспериментальных значений равновесного давления диоксида углерода в интервале

температур 300...950 °С были рассчитаны температурные изменения энергии Гиббса (кДж/моль):

$$\begin{aligned} -\Delta G_{T(\text{эксп})} &= 111,328 - 0,185T \text{ для реакции (4.8);} \\ -\Delta G_{T(\text{расч})} &= 113,685 - 0,188T \text{ для реакции (4.8);} \\ -\Delta G_{T(\text{эксп})} &= 121,08 - 0,162T \text{ для реакции (4.9);} \\ -\Delta G_{T(\text{расч})} &= 122,85 - 0,164T \text{ для реакции (4.9);} \\ -\Delta G_{T(\text{эксп})} &= 127,89 - 0,128T \text{ для реакции (4.10);} \\ -\Delta G_{T(\text{расч})} &= 140,739 - 0,136T \text{ для реакции (4.10).} \end{aligned}$$

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о достоверности полученных результатов. На основе экспериментальных данных были рассчитаны стандартные значения энтальпии и энтропии пентаалюмината лития и сравнены с расчетными величинами (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Сравнительные термодинамические характеристики LiAl_4O_8

Термодинамические характеристики	Расчетные	Экспериментальные
ΔG , кДж/моль	4746,3	$4560 \pm 7,5$
ΔH , Дж/(моль·град)	200,7 (Латтимер) 191,3 (Келли) 212,1 (Герц)	$201,4 \pm 1,3$

На основании полученных данных был проведен анализ фазового состава продуктов взаимодействия Li_2CO_3 и Al_2O_3 при температурах синтеза. При расчетах был использован пакет программного обеспечения «TermoDyn v.3.5», позволяющий моделировать взаимодействие в многокомпонентных системах при различных внешних условиях. Расчеты проводились при молярном соотношении $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 5:1$. Результаты расчетов приведены на рис. 4.13. Как видно из графика, синтез пятилитиевого алюмината происходит в интервале температур 700...800 °С, что выше температуры синтеза с использованием ГОДАЛ-ОН.

Способ «синтез-восстановление» проводится в вакууме. В условиях вакуума диссоциация карбоната лития будет проходить при более низкой температуре, чем при атмосферном давлении. Проведенные термодинамические расчеты для процесса синтеза в условиях вакуума (103,1 Па) показали, что процесс идет при более низкой температуре (рис. 4.14).

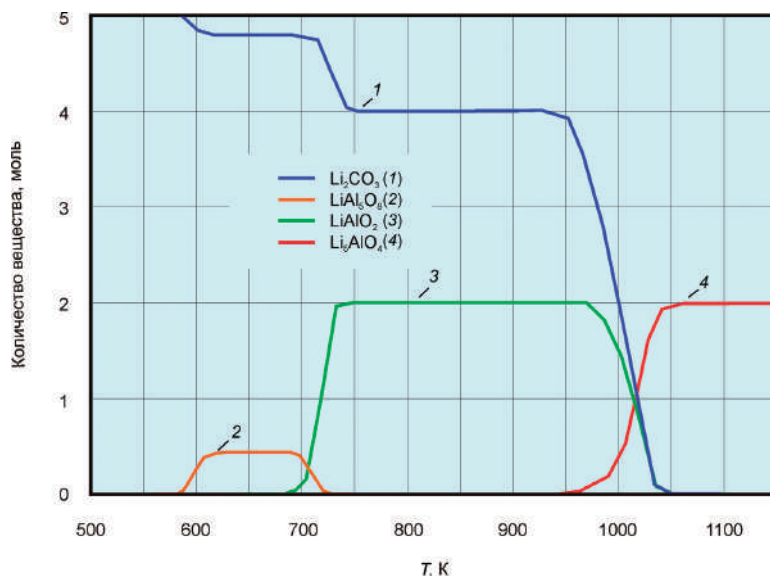


Рис. 4.13. Зависимость равновесного количества фаз от температуры для системы $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ при давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па

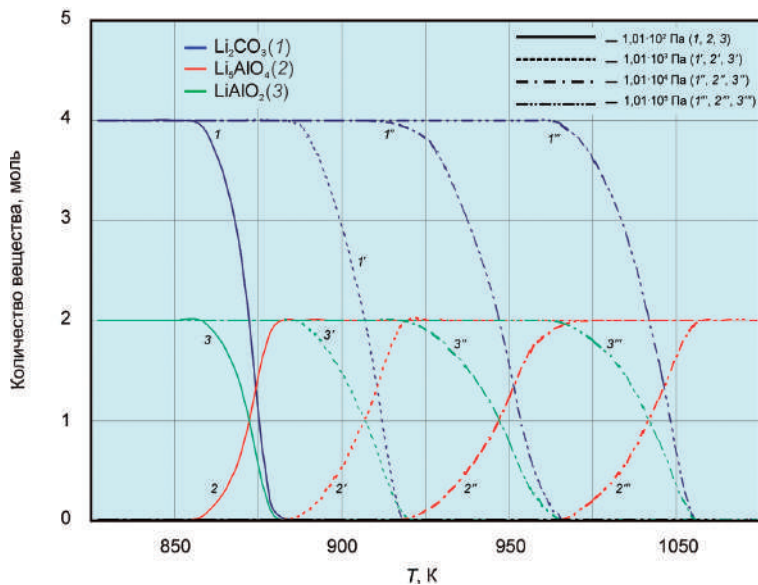


Рис. 4.14. Зависимость равновесного количества фаз от температуры для системы $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ при давлении 101,3 Па

Реакция взаимодействия карбоната лития с обезвоженным в результате термического разложения ГОДАЛ-ОН сопровождается выделением одного газообразного продукта – диоксида углерода. Поэтому о скорости протекания синтеза пятилитиевого алюмината можно судить по изменению концентрации CO_2 в газовой фазе.

В работе [19] проведен сравнительный анализ кинетики синтеза пятилитиевого алюмината с использованием газовой хроматографии. Работа выполнялась на установке, схема которой представлена на рис. 4.15. Анализ газовой фазы осуществляли на газовом хроматографе марки ЛХМ-8МД.

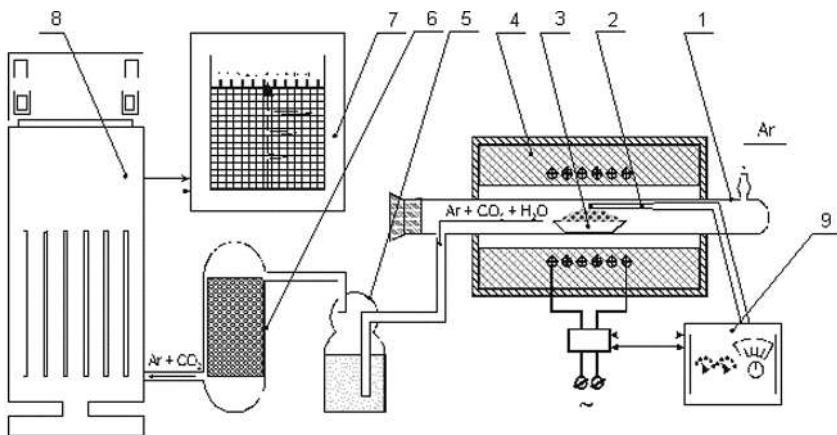


Рис. 4.15. Установка хроматографического анализа:

1 – кварцевый реактор; 2 – термопара; 3 – лодочка с шихтой; 4 – печь;
5, 6 – осушительные колонки; 7 – потенциометр КСП-4; 8 – хроматограф ЛХМ-8МД;
9 – регулятор температуры

Через кварцевый реактор, внутри которого находится алундовая лодочка с шихтой, с определенной скоростью пропускали инертный газ-носитель – аргон. Реактор нагревался в трубчатой печи сопротивления. Контроль и регулирование температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары. После достижения заданной температуры печь передвигали вдоль кварцевого реактора в зону расположения лодочки с шихтой и начинали отбор проб. Отбор проб проводился через 3 мин. Анализируемая газовая смесь после сушки исследовалась на содержание CO_2 . Результаты хроматографического анализа на CO_2 в виде сигнала постоянного тока записывались на самописце.

Поскольку площадь под кривой, соответствующей диоксиду углерода, пропорциональна концентрации CO_2 в газовой фазе в данный момент, можно считать, что

$$\frac{dS}{d\tau} \sim \frac{dx}{d\tau}. \quad (4.11)$$

Кинетические кривые процесса синтеза пятилитиевого алюмината, построенные по результатам хроматографического анализа, приведены на рис. 4.16.

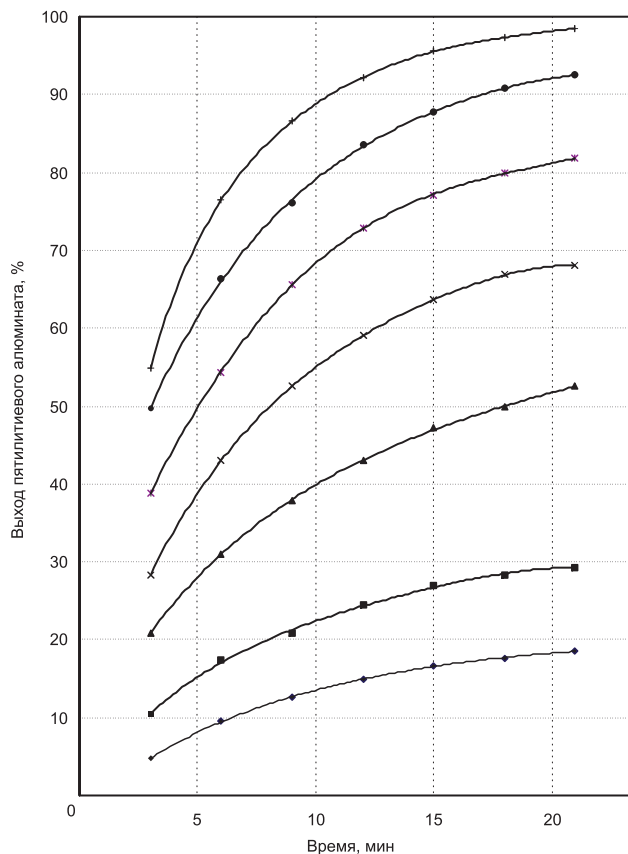


Рис. 4.16. Кинетика синтеза Li_5AlO_4 по данным хроматографического анализа:

◆ 550 °C; ■ 600 °C; ▲ 650 °C; × 700 °C; ✱ 750 °C; ● 800 °C; + 950 °C

Кривые синтеза Li_5AlO_4 описываются уравнением Гистлинга–Броунштейна [22, 23]:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = K\tau, \quad (4.12)$$

где α – степень протекания реакции синтеза пятилитиевого алюмината;
 K – константа скорости реакции;
 τ – время.

Применимость уравнения (4.12) проверялась графическим методом (рис. 4.17).

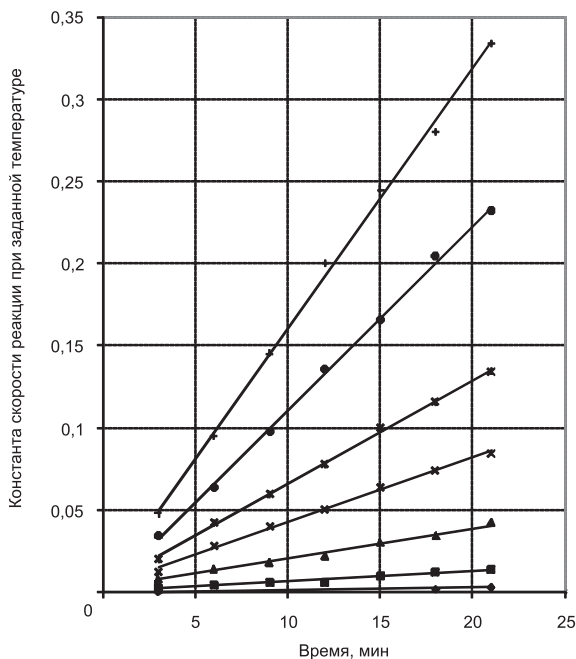


Рис. 4.17. Зависимость $K\tau$ от продолжительности в уравнении Гистлинга – Броунштейна для синтеза Li_5AlO_4 . Условные обозначения те же, что и на рис. 4.16

Используя зависимость

$$\ln \frac{\tau(T_1, \alpha_i)}{\tau(T_2, \alpha_i)} = \ln \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.13)$$

или

$$\Delta \ln \tau(\alpha_i) = \left(\frac{E}{R} \right) \Delta \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4.14)$$

где τ – время достижения одинаковой степени превращения;

K – константа скорости реакции при заданной температуре;

E – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная,

была рассчитана энергия активации процесса синтеза пятилитиевого алюмината.

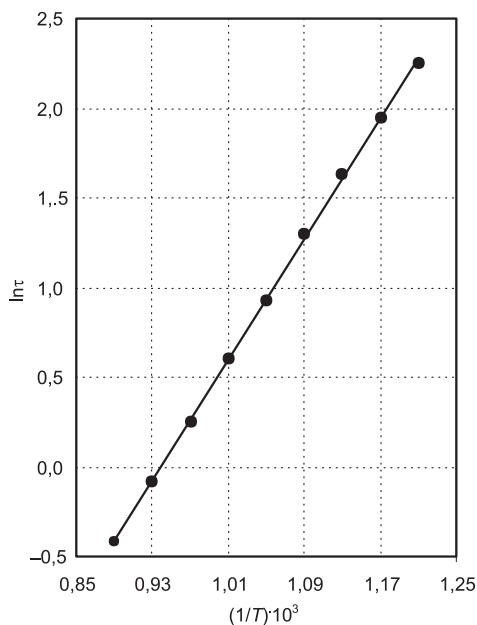


Рис. 4.18. К расчету энергии активации процесса синтеза Li_5AlO_4

Уравнение (4.14) – уравнение прямой в координатах $\ln \tau - 1/T$ (рис. 4.18). Энергия активации, определенная из уравнения (4.14) для процесса синтеза пятилитиевого алюмината, оказалась равной 104,8 кДж/моль.

С использованием дериватограмм смеси ГОДАЛа и карбоната лития определен порядок реакции синтеза пятилитиевого алюмината из продуктов термического разложения ГОДАЛа $n = 1$. Обработка на ПК дан-

ных дериватографического анализа позволила определить кажущуюся энергию активации процесса синтеза пятилитиевого алюмината без учета процесса дегидратации ГОДАЛа. Кажущаяся энергия активации, определенная по этому методу, равна $E = 108,9$ кДж/моль.

Исследования твердых продуктов химических реакций, полученных на различных стадиях спекания карбоната с ГОДАЛом, с использованием данных дифференциально-термического, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, изучения кинетики синтеза Li_5AlO_4 и анализа реакций в твердых смесях, описанных в [24], позволили установить возможный механизм протекания твердофазного химического взаимодействия.

При 300°C ГОДАЛ теряет 11 молекул воды и в каждой частице ГОДАЛа образуются рентгеноаморфные соли. При температуре выше 400°C начинается разложение Li_2CO_3 на $\text{Li}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ и $\text{CO}_{2(\text{г})}$. Молекула Li_2O из ГОДАЛа и 4 молекулы Li_2O , освобождающиеся при диссоциации Li_2CO_3 , взаимодействуют с молекулой $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ам})}$ из ГОДАЛа с образованием $\alpha\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Эта реакция ускоряет процесс диссоциации карбоната лития. При обычных условиях заметная скорость диссоциации Li_2CO_3 наблюдается при температуре выше 500°C .

Таким образом, на местах соприкосновения частиц Li_2CO_3 и продуктов термического разложения ГОДАЛа образуется фаза $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, т.е. наблюдается последовательность слоев $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Li}_5\text{AlO}_4 / \text{Li}_2\text{CO}_3$. Дальнейший рост фазы пятилитиевого алюмината происходит в результате твердофазных химических реакций, протекающих на границах фаз $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Li}_5\text{AlO}_4$ и $\text{Li}_5\text{AlO}_4 / \text{Li}_2\text{CO}_3$, что подтверждается экспериментальными данными.

Были поставлены опыты по спеканию таблеток из Li_2CO_3 и обезвоженного ГОДАЛа, между которыми помещалась таблетка из Li_5AlO_4 . Спекание проводили при 500°C в течение 60 ч. В результате спекания спрессованных таблеток происходит разрастание фазы Li_5AlO_4 в обе стороны от поверхности раздела фаз. Можно предположить, что дальнейший рост β -фазы пятилитиевого алюмината происходит путем диффузионной миграции ионов алюминия и лития в противоположных направлениях, в то время как ионы кислорода могут оставаться неподвижными. В пользу этого предположения говорит отношение размеров ионов – указанные катионы обладают значительно меньшими радиусами, чем ионы кислорода ($r_{\text{Li}^+} = 0,68 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$). Кроме того, направление диффузии ио-

нов алюминия и лития через продукт реакции обусловлен градиентом концентраций на границах фаз. Это подтверждается и данными по кинетике синтеза пятилитиевого алюмината. Рассчитанное значение кажущейся энергии активации ($E = 104,8$ кДж/моль) указывает на протекание реакции в диффузионной области.

Таким образом, проведенные исследования показали, что выявлены условия и найдены технологические параметры, при которых можно синтезировать моноалюминат лития и пятилитиевый алюминат, пригодные для их использования при алюминотермическом получении лития.

Библиографический список

1. Robert S. Roth ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams. Oxides // J. American Ceramic Society. 2001. V. X111. Fig. 10335.
2. Топоров Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем: Справ. Л.: Наука, 1969. 822 с.
3. Ginestra L.A., Jacono M.L., Porta P. The preparation characterization and thermal behavior of some lithium aluminium oxides Li_3AlO_3 and Li_5AlO_4 // J. Therm. Anal. 1972. Vol. 4, No 1. P. 5–17.
4. Колесова В.А. Спектроскопический критерий координации алюминия в анионных каркасах // Изв. АН СССР, Отд-ние хим. наук, 1962. № 11. С. 2082–2084.
5. Strickler D.W., Roy R. Studies in the System $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1961. Vol. 44. № 5. P. 225–230.
6. Маслова Е.И., Лилеев И.С. О взаимодействии между Li_2O , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 при температурах спекания // Изв. СО АН СССР. 1958. Вып. 1. С. 63–70.
7. Stewner F., Hoppe R. Zur Kristallstruktur Li_5AlO_4 // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1971. Vol. 380. № 3. S. 241–243.
8. Change C.H., Magrave J.L. Direct Syntheses of New Pressure Forms of LiAlO_2 and LiGaO_2 and Polymorphism // J. American Chemical Society. 1968. Vol. 90. No 8. P. 2020–2022.
9. Семенов Н.Н., Меркулов А.Г., Фомин А.П. О низкотемпературной модификации моноалюмината лития // Редкие щелочные элементы. Новосибирск, 1987. С.100–109.
10. Пат. 4201760 США, МКИ 2 С 22 В. Molten salt sintesis of lithium meta-aluminate powder / R.H. Arend, J. Mattheew. Заявл. 03.04.1979. Оpubл. 06.05.1980.
11. Тарасов В.П., Миклушевский В.В., Капитонов Р.С. Исследование процесса термического разложения гидроксидоалюмината ли-

тия и изучение физико-химических свойств получаемых продуктов // Тр. 22-й ЦНИИ Минобороны России. № 27. М., 1997. С. 45–51. (Сер. «Материалы электронной техники и электротехники».)

12. Кулифеев В.К., Игнатьев О.С., Смолин Ю.М. Исследование процесса термического разложения гидроксодиоксида алюмината лития (ГОДАЛ-ОН) // Тр. / МИСиС, 1987. С. 77–81.

13. А.с. 1284169 СССР, МКИ С 22 В, СО 1 Г 7/04. Способ получения монооксида алюмината лития / В.К. Кулифеев, О.С. Игнатьев, И.И. Ватулин и др. (СССР) № 3846774/22-02. Заявл. 22.01.85. Опубл. 15.09.86. Бюл. № 6. 2 с.

14. А.с. 1586062 СССР. Способ получения монооксида алюмината лития / В.К. Кулифеев, С.Ю. Степанов и др. Опубл. 15.04.1990. Бюл. № 6.

15. Миклушевский В.В. Исследование кинетики синтеза Li_5AlO_4 с использованием сухого и репульпационного способов смешивания шихты // Цветные металлы. 2003. № 2. С. 77–79.

16. Тарасов В.П., Кулифеев В.К. Механизм взаимодействия гидроксодиоксида алюмината лития–карбонат лития // Спецэлектроника. 1989. Вып. 1. С. 68–70.

17. Тарасов В.П., Кулифеев В.К., Ватулин И.И. Влияние температуры и остаточного давления на механизм взаимодействия в системе ГОДАЛ– LiOH // Материалы 18-й науч.-техн. конф. в/ч 67947. Черноголовка: Ин-т физической химии АН СССР. 1989. С. 145–148.

18. Исследование процесса синтеза пятилитиевого алюмината / В.П. Тарасов, В.В. Миклушевский, В.К. Кулифеев, И.И. Ватулин // Цветная металлургия. 1991. № 6. С. 78–83. (Изв. высш. учеб. заведений.)

19. Тарасов В.П., Кулифеев В.К., Ватулин И.И. Кинетика взаимодействия в системе ГОДАЛ– Li_2CO_3 // Спецэлектроника. 1988. Вып. 2. С. 51–53.

20. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1987. 208 с.

21. А.с. 1622288 СССР, МКИ С 22 В, СО 1 Г 7/04. Способ получения пятилитиевого алюмината / В.К. Кулифеев, В.П. Тарасов, С.В. Спасеенников и др. (СССР). № 4632825. Заявл. 6.01.89. Опубл. 22.09.90. Бюл. № 10. 2 с.

22. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1965. 474 с.

23. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.

24. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: ИЛ, 1963. Ч. II. 275 с.

5. АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. Обзор способов получения металлического лития

Промышленное производство лития основано в настоящее время на электролитическом способе его получения из LiCl [1, 2]. Для снижения температуры плавления электролита используют эквимольную смесь LiCl-KCl (352 °C), что обеспечивает проведение электролиза при 420...430 °C.

Отечественная промышленность выпускает литий в виде слитков марок ЛЭ-1 и ЛЭ-2 по ГОСТ 8774.

Недостатки электролитического способа получения лития были отмечены ранее. В частности, рассматривался вопрос замены LiCl на LiF в смесях LiF (80 %) – CaF (20 %); LiF (26 %) – Li_2CO_3 (74 %) [3, 4].

Кроме электролитического способа получения лития исследован ряд металлотермических способов. Были опробованы различные соединения лития – галогениды, оксид, карбонат, гидроксид, сульфат и т.д. В качестве восстановителей применяли магний, кальций, барий, алюминий, железо, кремний, углерод и даже титан. Так как пары лития при температуре восстановления обладают заметной упругостью, изменение давления в системе существенно влияет на скорость реакции и ее направление. Поэтому целесообразно проводить восстановление лития в вакууме с отгонкой и последующей конденсацией паров лития.

В работе [5] изучалась система LiCl-Al(Si) . Восстановление проводили в атмосфере гелия. Отмечается, что LiCl почти полностью переходит в конденсат.

Лучшие результаты получены при использовании LiF , упругость давления паров которого значительно ниже, чем LiCl . В этом случае конденсат содержал 90 % лития и 10 % LiF . Степень восстановления не превышала 45 %, при использовании кремния – 25 %.

Ряд исследователей использовали сподумен для получения лития [6]. Степень восстановления при 1150 °C составила 87...92,2 %.

Содержание лития в конденсате не превышало 85...90 %. В литии, полученном из сподумена, основными примесями являются калий, натрий и др.

По способам [7, 8] восстановление сподумена проводили карбидом кальция в присутствии CaO . Отмечается, что при восстановлении сподуменовых концентратов углеродом в конденсате обнаруживается до 30 % Li_2O .

Значительное количество работ посвящено использованию Li_2O в качестве исходного соединения для металлотермического восстановления. Однако получение оксида лития само по себе представляет сложную задачу. При термической диссоциации Li_2CO_3 возможно плавление исходного Li_2CO_3 . Аналогичные трудности возникают при термической диссоциации гидроксида лития [9].

В качестве восстановителей использовали алюминий или кремний. При использовании магния получали сплав, содержащий примерно по 50 % магния и лития [5] с выходом лития не более 75 %.

На ранних этапах исследований в шихту добавляли CaO , что термодинамически более благоприятно, так как CaO связывает оксиды алюминия или кремния в прочные алюминаты или силикаты кальция [8, 9].

При восстановлении оксида лития алюминием возможно образование LiAlO_2 и тогда выход лития соответствует 75 %. При добавлении в шихту CaO образуется CaAl_2O_4 [9]. В последнем случае выход лития на единицу массы шихты снижается, а конденсат загрязняется примесями из CaO .

В одной из работ [10] исследовали процесс углетермического восстановления лития из его оксида. При 1200...1300 °C получили металл, свободный от карбидов лития. Процесс проводился в вакууме (20...200 Па). При этом выделялось значительное количество газообразного оксида углерода, что затрудняет проведение процесса.

На ранних стадиях в ряде работ [9, 11] изучали алюминотермическое восстановление лития из моноалюмината лития. При 1000...1200 °C и высоком вакууме степень восстановления достигает 95...97 % [9]. Авторы работы [11] отмечают, что литий может быть получен более высокого качества, чем при электролитическом способе.

При реализации вакуумных металлотермических процессов возможно получение сплавов лития прежде всего с магнием. Известен способ восстановления лития из его оксида магниево-алюминиевым

сплавом [12]. По этому способу сначала литий восстанавливается магнием при 850...900 °С, а затем при повышении температуры до 1000...1050 °С алюминий восстанавливает магний из его оксида, получаемого при восстановлении лития.

Несмотря на ряд преимуществ вакуум-термических процессов восстановления, они не могли быть реализованы в 1990-х годах в силу ряда причин. Во-первых, вакуумные процессы не были достаточно освоены промышленностью; во-вторых, лучшие результаты были получены при использовании моноалюмината лития, производство которого в те годы представляло значительные трудности. Поэтому в промышленности был освоен электролитический способ. Вакуум-термическое восстановление в промышленном масштабе было освоено на одном японском предприятии. На заводе «Хондзе» фирмы «Хондзе-аэн» литий получали силикотермическим восстановлением оксида с добавлением в шихту оксида кальция. Степень восстановления при 1200 °С не превышала 92 % [13].

Обзор работ по получению металлического лития показал, что в те годы в промышленное производство был внедрен электролитический способ, хотя он и имеет существенные недостатки. На более поздних этапах развития литиевой промышленности в связи с достижениями в области вакуумной техники и использовании вакуумных способов получения многих металлов вновь возрос интерес к вакуумным металлотермическим способам получения лития.

В НИТУ «МИСиС» в рамках ФЦП «Утилизация лития из отходов различных производств» были начаты исследования по алюминотермическому способу получения лития. Было установлено, что в качестве исходных материалов для разработки металлотермического способа получения лития могут быть использованы алюминаты лития, в качестве металла восстановителя – алюминий.

5.2. Алюминотермическое получение лития из моноалюмината лития

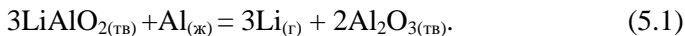
В диаграмме состояния $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 4.1) имеются три соединения с различным содержанием лития (см. табл. 4.1) и температурами плавления:

- LiAl_5O_8 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), $T_{\text{пл}} = 1915$ °С, сод. Li – 2,62 %;
- LiAlO_2 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), $T_{\text{пл}} = 1785$ °С, сод. Li – 10,45 %;
- Li_5AlO_4 ($5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), $T_{\text{пер. р-ии}} = 1116$ °С, сод. Li – 27,78 %.

Пенталюминат лития имеет высокую температуру плавления, но очень низкое содержание лития. Удельная производительность аппаратов восстановления при его использовании будет очень мала, и поэтому экспериментальных работ по его использованию не проводилось.

Пятилитиевый алюминат разлагается по перетектической реакции при 1116 °С, образуя затем эвтектику с температурой плавления 1055 °С, что ниже температуры алюминотермического восстановления лития. Поэтому на ранних стадиях по исследованию алюминотермического процесса был выбран моноалюминат лития.

Восстановление лития из моноалюмината лития может быть описано следующей реакцией:



Эта реакция была изучена в работах [14, 15]. Изучаемая система является гетерогенной и содержит при температурах восстановления твердую фазу – алюминат лития, жидкую фазу – алюминий и газообразную – в основном атомарный литий. Система моновариантна и изучение равновесия может быть сведено к измерению давления насыщенного пара. В качестве метода определения давления в системе применен интегральный вариант эффузионного метода Кнудсена [16].

При условии, что свойства газа в реальной эффузионной камере аналогичны свойствам газа в случае идеальной замкнутой изотермической оболочки, может быть получено уравнение Кнудсена, которое отражает зависимость между давлением внутри эффузионной камеры и количеством испарившегося вещества, т.е. той характеристикой, которая определяется в эффузионных экспериментах:

$$P = qS_{\text{эф}}^{-1}t^{-1}(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.2)$$

где P – давление насыщенного пара;

q – количество молей испарившегося вещества;

$S_{\text{эф}}$ – эффективная площадь эффузионного отверстия;

t – время испарения;

M – молекулярная масса пара;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

Измерения проводились на высокотемпературной вакуумной установке с автоматической записью времени и изменения массы образца (рис. 5.1).

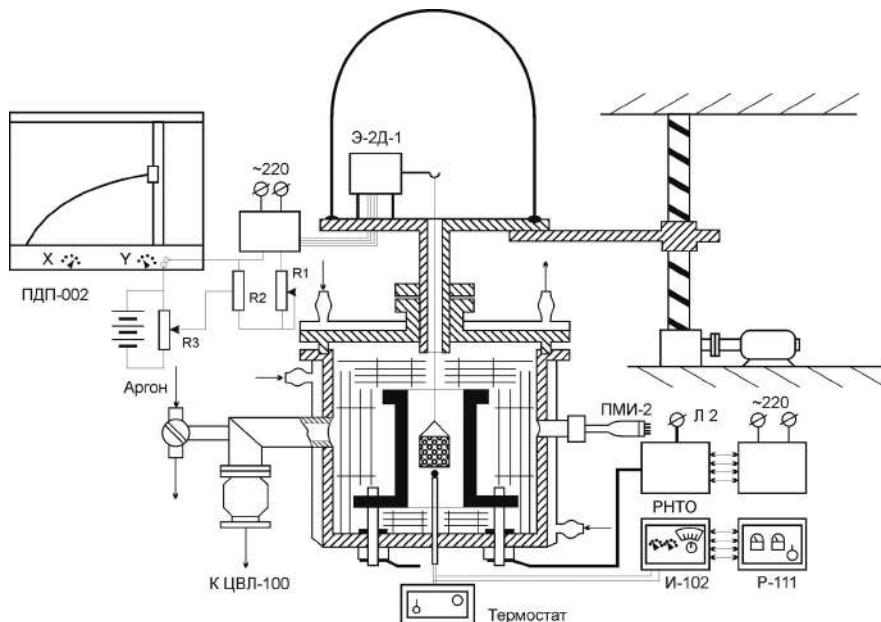


Рис. 5.1. Высокотемпературная вакуумная установка

Шихту состава LiAlO_2 (83 %) и алюминиевый порошок марки ПА-4 (17 %) (что соответствует 50%-ному избытку сверх СНК) тщательно перемешивали и брикетировали под давлением 200 МПа. Брикет диаметром 15 мм и высотой 10 мм помещали в ячейку из арможелеза с внутренним диаметром 16 мм. Эффузионное отверстие в танталовой крышке калибровали под микроскопом ПМТ-3. Диаметр отверстия в опытах изменялся в пределах 0,6...0,62 мм. Ячейка помещалась в высокотемпературную установку. При одной температуре проводили не менее пяти замеров.

При расчете принимали, что молекулярная масса паров лития равна массе лития в атомарном состоянии [17]. Анализ литературных данных показывает, что при температурах 1200 °С давлением паров алюминия и его субоксидов можно пренебречь. Была проведена

оценка погрешностей всех измерений и рассчитано среднее квадратичное отклонение.

При обработке экспериментальных данных получено следующее уравнение, описывающее зависимость давления пара лития от температуры:

$$\lg P_{\text{Li}} = -\frac{11980 \pm 60}{T} + 10,15 \pm 0,06, \text{ Па.} \quad (5.3)$$

Поскольку в исследуемом интервале температур нет взаимодействия между конденсированными фазами, а их активность можно принять за единицу, константа скорости реакции (5.1) может быть выражена уравнением

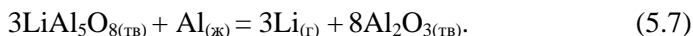
$$K_p = P_{\text{Li}}^3. \quad (5.4)$$

Используя известные термодинамические зависимости, были рассчитаны значения энергии Гиббса и равновесное давление пара лития для реакции (5.1):

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p = -RT \ln P_{\text{Li}}^3. \quad (5.5)$$

Расчетные данные значительно отличаются от экспериментальных данных, а также от значений, приведенных в работах [8, 16]. Поскольку при расчетах использовались справочные термодинамические данные, следует предположить, что уравнение (5.1) недостаточно корректно описывает процесс алюминотермического восстановления моноалюмината лития.

Согласно правилу последовательности превращений, по А.А. Байкову, процесс алюминотермического восстановления моноалюмината лития можно описать уравнениями



Такая интерпретация процесса восстановления моноалюмината позволила внести коррективку в уравнение (5.5), что было учтено в дальнейших работах.

На установке (см. рис. 5.1) были исследованы кинетические закономерности алюминотермического восстановления моноалюмината

лития. В начале процесс протекает с максимальной для заданной температуры скоростью, которая некоторое время остается постоянной, а затем убывает по мере увеличения степени восстановления. Можно предположить, что в начальной стадии процесс лимитируется скоростью испарения лития из образовавшегося сплава Al–Li, а затем начинается процесс диффузионных ограничений. Далее были определены технологические показатели процесса: зависимости извлечения лития из моноалюмината от избытка алюминия в шихте восстановления, от давления прессования при брикетировании шихты и др. На основании проделанной работы предложены следующие оптимальные условия получения лития из его моноалюмината:

- состав шихты – 83 % моноалюмината и 17 % алюминия;
- избыток алюминия – 50 % сверх СНК;
- давление прессования – 170...180 МПа;
- температура процесса – 1150...1200 °С;
- остаточное давление – 1...5 Па;
- время процесса – 4 ч;
- выход лития – 90...97 %.

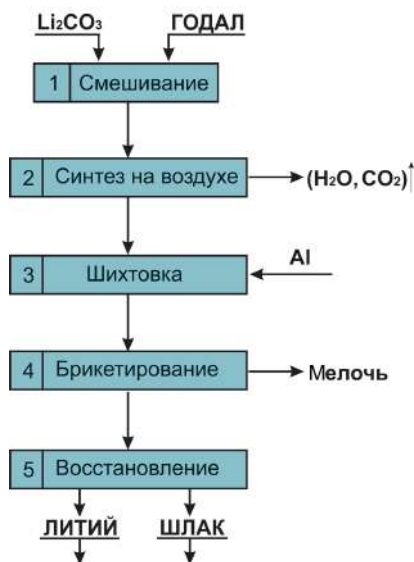


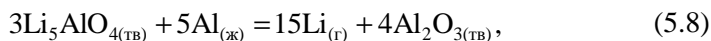
Рис. 5.2. Технологическая схема получения металлического лития алюминотермическим восстановлением моноалюмината лития

Наряду с неоспоримыми достоинствами по сравнению с электролитическим получением лития, технология извлечения лития из моноалюмината лития (рис. 5.2) имеет существенный недостаток – низкая удельная производительность аппаратов восстановления. Выход лития от массы шихты составляет не более 12 %. Этот недостаток обусловлен невысоким (10,45 %) содержанием лития в моноалюминате.

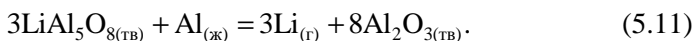
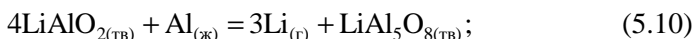
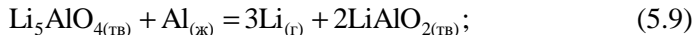
Поэтому дальнейшие работы в области исследования алюминиотермического получения лития проводились уже с пенталитиевым алюминатом, содержание лития в котором составляет уже 27,78 %.

5.3. Алюминиотермическое получение лития из пенталитиевого алюмината лития

Реакция алюминиотермического восстановления пенталитиевого алюмината может быть представлена суммарной реакцией:



которая, согласно правилу последовательности превращений А.А. Байкова, складывается из следующих реакций:



Реакция (5.6) была изучена с использованием эффузионного метода Кнудсена [16, 18]. Была применена та же методика и формула для расчетов (5.2), но использовалась более современная установка, показанная на рис. 5.3 и 5.4.

Блок испарения (см. рис. 5.4) состоит из эффузионной камеры, нагревателя, тепловых экранов и корпуса. Эффузионная камера с конусным уплотнителем выполнена из молибдена. Диаметр камеры 12 мм, высота 18 мм. Верхняя крышка выполнена из танталовой жести толщиной 0,1 мм и приварена к ячейке контактной сваркой. В центре верхней крышки просверлено отверстие диаметром 0,3 мм. Эффузионная камера вставлена в фиксатор из оксида циркония. Нагрев ячейки осуществляется с помощью ленточного танталового нагревателя, уложенного в винтовой паз фиксатора. Нагреватель экраниру-

ется набором молибденовых экранов. Вся конструкция размещена в цилиндрическом корпусе диаметром 50 мм и высотой 60 мм и закреплена на нижнем фланце вакуумной камеры.

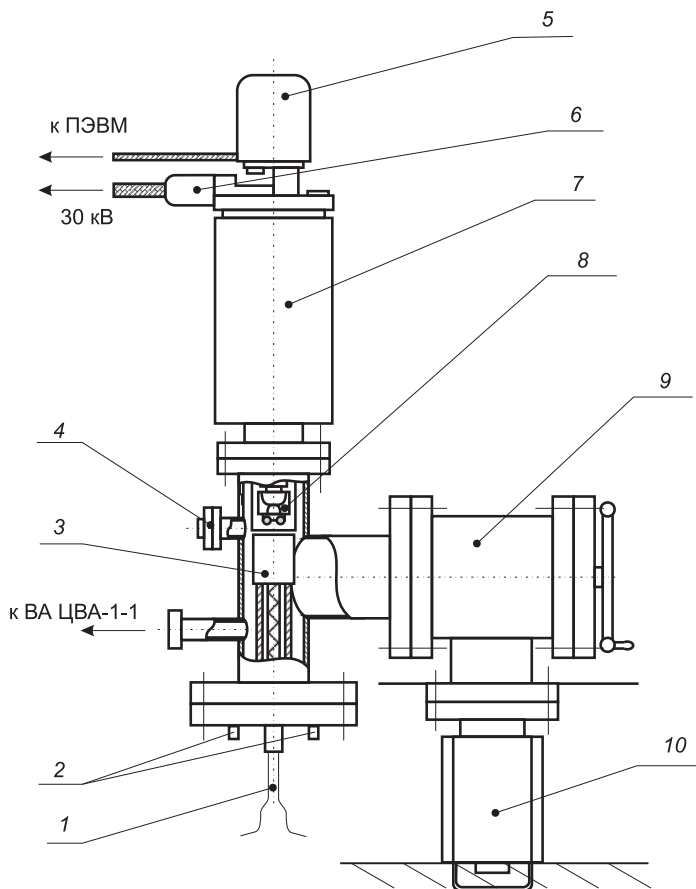


Рис. 5.3. Схема установки для высокотемпературной масс-спектропии:
1 – термопара; 2 – токовводы; 3 – испарительный узел; 4 – датчик ПМИ-27;
5 – катушка выходная; 6 – каскад выносной; 7 – РОМС-2; 8 – блок ионизации;
9 – вакуумный клапан; 10 – насос НМДО-01-100

Электропитание нагревателя осуществляли с помощью тиристорного регулятора напряжения. Для прецизионного регулирования температуры использовали автоматический регулятор температуры.

Регулятор позволяет автоматически поддерживать температуру в диапазоне 600...1300 °С с точностью $\pm 0,5^\circ$. Для измерения температуры в ячейке использовали платиновородиевую термопару. Холодный спай выводили наружу через вакуумный керамический разъем, затем его термостатировали.

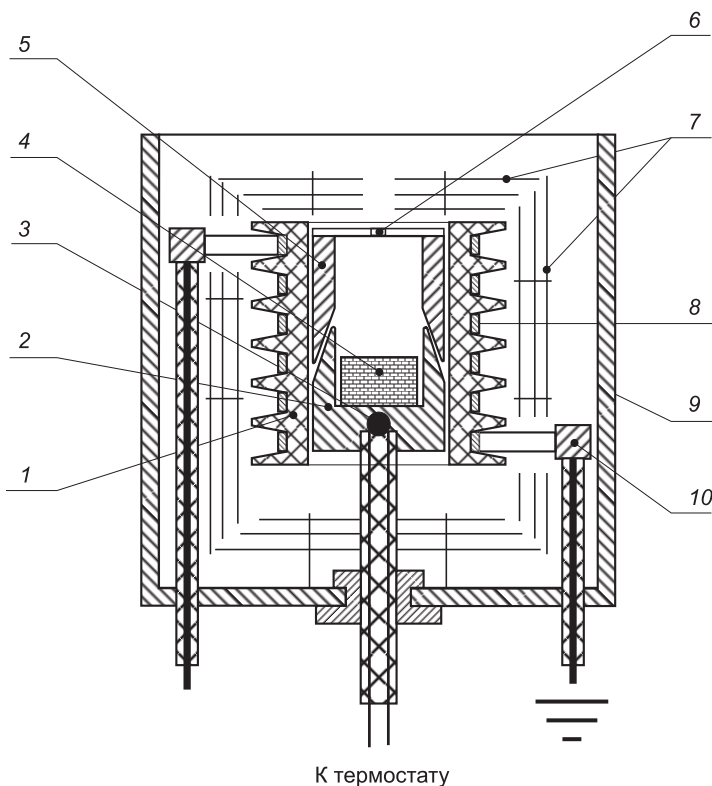


Рис. 5.4. Блок испарения: 1 – корпус нагревателя; 2 – нижняя часть ячейки; 3 – термопара; 4 – брикет шихты; 5 – верхняя часть ячейки; 6 – эффузионное отверстие; 7 – тепловые экраны; 8 – нагреватель; 9 – корпус; 10 – токовводы

Масс-спектральный комплекс создан на базе радиочастотного однопольного масс-спектрометра и ПК. Принцип действия масс-спектрометра основан на ионизации молекул исследуемых газов электронами в условиях высокого вакуума с последующим разделением положительных ионов по величине отношения массы к заряду в

электрическом поле. Разделение ионов по отношению массы к заряду происходит в анализаторе. Анализатор представляет собой одно-польную электрическую линзу и состоит из уголкового и центрального электродов. Уголкового электрода заземлен, к центральному электроду подводятся постоянное (U) и высокочастотное переменное ($V = V_0 \cos \omega t$) напряжение. Под действием электрического поля ионы, вводимые в анализатор, приходят в сложное колебательное движение, которое в плоскости, проходящей через вершину уголка и ось центрального электрода, имеет вид полусинусоиды с периодом, зависящим от величины отношения массы иона к заряду (m/e).

Развертка по массам производится изменением амплитуды значения высокочастотной и постоянной составляющей напряжения. Диапазон масс, регистрируемых масс-спектрометром, зависит как от пределов изменения амплитудного значения высокочастотного напряжения, так и от отношения постоянного напряжения к высокочастотному (U/V).

В ионном источнике датчика масс-спектрометра происходит ионизация молекул потоком электронов (энергия 10...120 эВ), их фокусировка и инжекция в анализатор. Положительные ионы в анализаторе разделяются по отношению m/e . Ионы с заданным отношением m/e проходят анализатор и попадают на вторично-электронный умножитель. Полученный сигнал усиливается усилителем импульсов с выходным каскадом. Высокочастотное напряжение, необходимое для работы анализатора, задается сигналом, поступающим от ПК. Технические данные радиочастотного однополярного масс-спектрометра приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Технические характеристики радиочастотного однополярного масс-спектрометра

№ п/п	Наименование показателей	Значения
1	Диапазон регистрируемых массовых чисел, а.е.м., не менее	1...200
2	Разрешающая способность на 10 % высоты пика в области 200 а.е.м., $M/\Delta M$	200
3	Максимальное число регистрируемых пиков, а.е.м./с	6000
4	Нелинейность вертикального отклонения, %, не более	8
5	Нестабильность тока эмиссии при изменении напряжения в сети 10...5 %	$\pm 1,0$
6	Продолжительность непрерывной работы прибора, ч	90

Для управления ходом эксперимента была создана автоматизированная система управления на базе ПК. Система обеспечивает управление работой масс-спектрального комплекса в диалоговом режиме, автоматический ввод информации о масс-спектре, ее математическую обработку и вывод масс-спектра в виде графика, в цифровом виде на экран дисплея или на принтер.

Для управления режимами работы системы создано программное обеспечение. В комплексе предусмотрена возможность работы радиочастотного однополярного масс-спектрометра в обычном режиме с выводом масс-спектра на монитор.

Так как было известно сечение ионизации, градуировку установки проводили с помощью дифференциального способа, описанного в работе [16].

Способ состоит в подборе стандарта, т.е. вещества с хорошо известным давлением пара, и одновременным измерением ионных токов, образованных при ионизации стандарта (a) и исследуемого вещества (x). Давление пара исследуемого вещества находится следующим образом:

$$P_x = K_x I_x T;$$

$$P_a = K_a I_a T;$$

$$P_x = P_a \frac{K_x}{K_a} \frac{I_x}{I_a} = P_a \frac{\sigma_a}{\sigma_x} \frac{I_x}{I_a}. \quad (5.12)$$

При этом по правилу аддитивности задается отношение полных сечений ионизации (σ_a/σ_x). Следовательно, в расчет должны входить полные ионные токи из молекул a и x – I_a и I_x . В качестве стандарта может быть использована химическая реакция с хорошо известной константой равновесия.

При изучении взаимодействия в системе $\text{Li}_5\text{AlO}_4\text{--Al}$, описываемого уравнением (5.11), для градуировки может быть использована реакция взаимодействия моноалюмината лития с алюминием (5.10), для которой имеются достоверные термодинамические данные [17]. При этом задача калибровки прибора существенно упрощается. Связь давления насыщенного пара лития с величиной ионного тока может быть выражена уравнением

$$P_{\text{Li}(T)} = K_{\text{эксп}} I_{\text{Li}^+(T)}, \quad (5.13)$$

где $K_{\text{эксп}}$ – коэффициент пропорциональности, определенный экспериментально.

В экспериментах был использован моноалюминат лития, полученный по методике [18], и порошок алюминия ПА-4. Шихту стехиометрического состава (LiAlO_2 – 90,7 % и порошок алюминия – 9,3 %), в количестве 0,2 г тщательно перемешивали, брикетировали при давлении 200 МПа в пресс-форме диаметром 5 мм и помещали в эффузионную ячейку. После установки блока нагревателя с эффузионной ячейкой в вакуумную камеру систему откачивали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-5}$ Па. Затем ячейку нагревали до температуры 700 °С и выдерживали в течение 1 ч. После этого выставляли значение термоЭДС термопары ПП-II на приборе И-102 и поднимали температуру до заданной со скоростью 20 град/с.

После выхода установки на режим с помощью масс-спектрометрического комплекса производили экспериментальное определение значения ионного тока лития при заданной температуре.

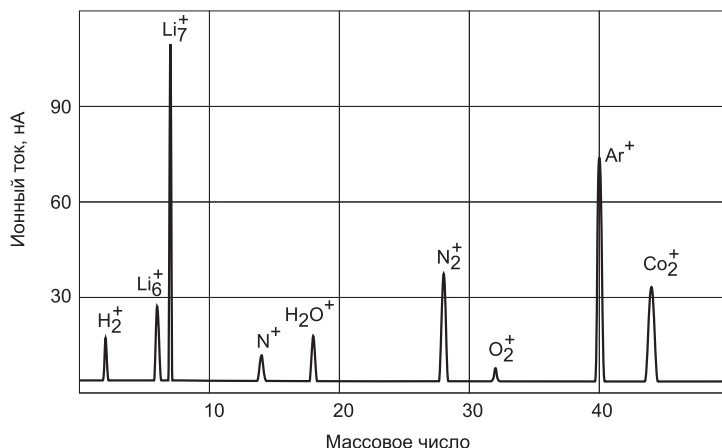


Рис. 5.5. Обзорный масс-спектр

После окончания цикла обработки результатов устанавливали следующие значения термоЭДС термопары и проводили анализ при следующем значении температуры. На рис. 5.5 приведен типичный

обзорный спектр в диапазоне массовых чисел от 1 до 60 после предварительной обработки (фильтрации шумов). Расшифровка обзорного масс-спектра позволяет идентифицировать основные пики и установить местоположение пика Li_7^+ .

Дальнейшая работа сводится к определению значений ионного тока для Li_7^+ при нескольких значениях температуры. Полученные результаты приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Температурная зависимость ионного тока Li_7^+ для системы $\text{LiAlO}_2\text{--Al}$

Температура, К	1173	1223	1273	1323	1373	1423	1473
$I_{\text{Li}_7^+}$, нА	$3,8 \pm 0,13$	$9,9 \pm 0,35$	$24,0 \pm 0,74$	$54,3 \pm 1,39$	$115,6 \pm 2,68$	$233,3 \pm 5,1$	$448,8 \pm 9,2$

Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую в координатах $\lg I - 1/T$, что позволяет описать полученные данные в виде линейной зависимости

$$y = A + Bx, \quad (5.14)$$

где $y = \lg I$;
 $x = 1/T$.

Обработку экспериментальных результатов проводили на ПК с использованием линейного регрессионного анализа.

Для выявления связи между вариацией факторного признака X и результативного признака Y были вычислены следующие дисперсии:

– дисперсия S_Y^2 , измеряющая общую вариацию за счет действия всех факторов:

$$S_Y^2 = \sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}; \quad (5.15)$$

– дисперсия S_X^2 , измеряющая вариацию результативного признака Y за счет действия факторного признака X :

$$S_X^2 = B \left(x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N} \right); \quad (5.16)$$

– дисперсия S^2 , характеризующая вариацию признака Y :

$$S^2 = \frac{S_y^2 - S_x^2}{N - 2}. \quad (5.17)$$

Для проверки значимости уравнения регрессии вычисляли F -критерий:

$$F = \frac{S_x^2}{S_y^2 - S_x^2} \left(\frac{K_2}{K_1} \right). \quad (5.18)$$

F -критерий имеет распределение Фишера с $K_1 = 1$ и $K_2 = N - 2$ степенями свободы. По уровню значимости P и числу степеней свободы K_1 и K_2 табличные значения F -критерия [19] можно сравнить с расчетными. Если $F_{\text{(расч)}} > F(P, K_1, K_2)$, то уравнение считают значимым.

Программа вычисляет выборочный коэффициент корреляции R , квадрат смешанной корреляции R^2 и стандартное отклонение несмещенной оценки \tilde{S}_{xy} :

$$R = \sqrt{\frac{S_x^2}{S_y^2}}; \quad (5.19)$$

$$\tilde{S}_{xy} = \sqrt{\frac{S_y^2 - S_x^2}{N - 2}}. \quad (5.20)$$

В результате обработки экспериментальных данных с использованием уравнений (5.15)–(5.20) получена зависимость, описывающая полный ионный ток Li_7^+ как функцию от температуры:

$$\lg T_{\text{Li}_7^+} = -\frac{11937}{T} + 10,757, \text{ нА}. \quad (5.21)$$

Определенная в работе [15] температурная зависимость давления пара лития для реакции (5.8) описывается уравнением

$$\lg P_{\text{Li}} = -\frac{11980 \pm 60}{T} + 10,15 \pm 0,06, \text{ Па}. \quad (5.22)$$

Зависимость (5.22) указывает на достоверность полученных результатов и позволяет определить коэффициент $K_{\text{эксп}}$ в уравнении (5.13):

$$\lg K_{\text{эксп}} = A_{(5.21)} - A_{(5.22)}. \quad (5.23)$$

Таким образом, коэффициент $K_{\text{эксп}} = (4,046 \pm 0,056) \cdot 10^{-9}$.

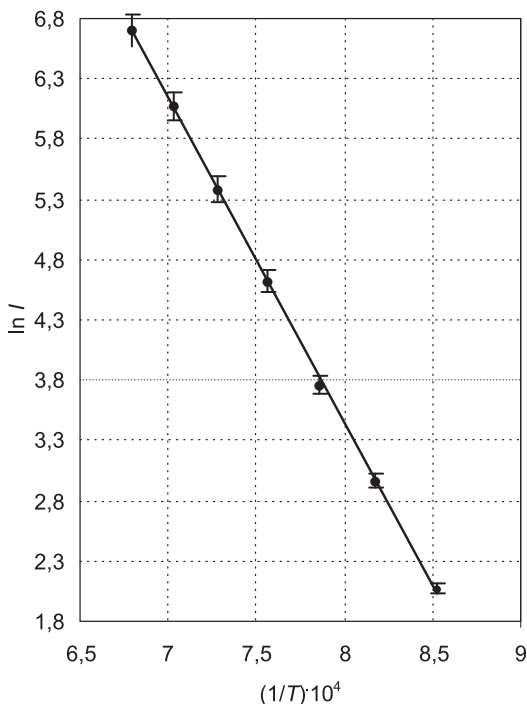


Рис. 5.6. Зависимость ионного тока Li_7^+ от температуры для системы $\text{Li}_5\text{AlO}_4\text{--Al}$

Калибровка масс-спектрометрического комплекса с использованием реакции (5.10) позволяет экспериментально определить температурную зависимость давления пара лития, образуемого в результате реакции (5.9).

В экспериментах использовали пятилитиевый алюминат, полученный по методике [20]. Исследовали шихту стехиометрического состава: Li_5AlO_4 – 71,3 % + порошок алюминия марки ПА-4 – 28,7 %.

Далее исследования проводили по методике, описанной в п. 4.2.2. Полученные результаты приведены на рис. 5.6 и в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Температурная зависимость ионного тока Li_7^+ для системы $\text{Li}_5\text{AlO}_4\text{--Al}$

T, K	1173	1223	1273	1323	1373	1423	1473
$I_{\text{Li}_7^+}, \text{нА}$	$7,9 \pm 0,26$	$19,4 \pm 0,69$	$42,8 \pm 1,46$	$101,6 \pm 2,75$	$217,3 \pm 5,3$	$433,5 \pm 10,1$	$816,6 \pm 18,2$

По результатам регрессионного анализа экспериментальных данных получена зависимость ионного тока от температуры.

Используя зависимость (5.13), можно получить уравнение, описывающее зависимость давления пара лития от температуры:

$$\lg P_{\text{Li}} = -\frac{11581 \pm 60}{T} + 10,215 \pm 0,06, \text{ Па.} \quad (5.24)$$

Поскольку в исследуемом интервале температур нет взаимодействия между конденсированными фазами, а их активности можно принять равными единице, то константа скорости реакции (5.9) может быть выражена уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{Li}}^3 \cdot a_{\text{LiAlO}_2}^2}{a_{\text{Li}_5\text{AlO}_4} \cdot a_{\text{Al}}} = P_{\text{Li}}^3. \quad (5.25)$$

Используя термодинамические зависимости, можно рассчитать значения энергии Гиббса для реакции (5.9) по экспериментальным значениям давления насыщенного пара лития и сравнить их со значениями, полученными расчетным путем (рис. 5.7).

Значения термодинамических величин для пятилитиевого алюмината разноречивы, поэтому стандартные значения энтальпии, энтропии и теплоемкости вычисляли как с помощью приближенных методов, так и с использованием полученных экспериментальных данных.

Стандартная теплота образования пятилитиевого алюмината была рассчитана по методу сравнительного расчета [21, 22].

В работе [23] предложен метод расчета теплоты образования соединений, которые можно представить в виде сложного оксида (алюминаты, хроматы, вольфраматы, сульфаты и т.п.). В этом случае

стехиометрический состав пятилитиевого алюмината следует представить в виде $5/2\text{Li}_2\text{O} \cdot 1/2\text{Al}_2\text{O}_3$.

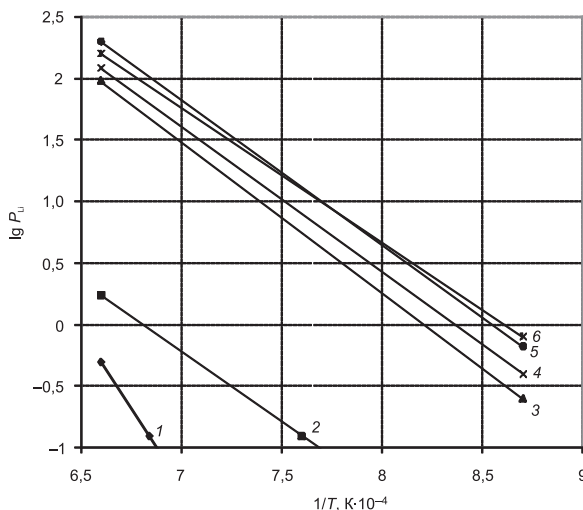


Рис. 5.7. Температурная зависимость давления насыщенного пара над системой $\text{Li}_5\text{AlO}_4\text{--Al}$: 1 – $\lg P(\text{Li}_2\text{O})$ [17]; 2 – $\lg P(\text{Al}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ [33]; 3 – $\lg P(\text{Li})$ – $[\text{LiAl}_5\text{O}_8 + \text{Al}]$ [15]; 4 – $\lg P(\text{Li})$ – $[\text{LiAlO}_2 + \text{Al}]$ [15]; 5 – $\lg P(\text{Li})$ – $[\text{Li}_5\text{AlO}_4]$ (эксп.); 6 – $\lg P(\text{Li})$ – $[\text{Li}_5\text{AlO}_4]$ (расч.)

Стандартная теплота образования пятилитиевого алюмината равна

$$\Delta H_{298}^0 = 4,19 (-2,5 \cdot 143,1 - 0,5 \cdot 400 - 12,2) = -2388,1 \text{ кДж/моль.}$$

Точность метода $\pm 3 \%$ [23].

Энтродия пятилитиевого алюмината может быть рассчитана по методам Латимера [24], Келли [23] и Герца [25].

По методу Латимера энтропия пятилитиевого алюмината равна

$$S_{298}^0 = 4,19 \cdot (5 - 3,5 + 8,0 + 5/2 \cdot 1,3 + 1/2 \cdot 7,5) = 136,2 \text{ Дж/моль.}$$

Точность метода $\pm 7,5 \%$ [23].

По методу Келли энтропия пятилитиевого алюмината равна

$$S_{298}^0 = 4,19 \cdot (5 \cdot 5,3 + 4,2 + 2 \cdot 7,0) = 143,3 \text{ Дж/моль.}$$

Точность метода $\pm 5,5\%$ [23].

По методу Герца [23] энтропия пятилитиевого алюмината равна

$$S_{298}^0 = 33,71 \cdot (126/239,8)^{1/3} \cdot 10 \approx 172,1 \text{ Дж/моль.}$$

Точность метода $\pm 9,5\%$ [23].

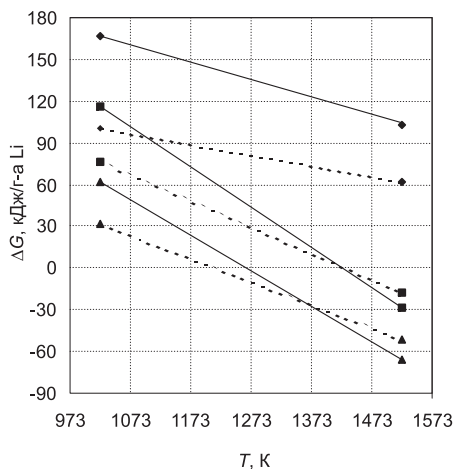
Теплоемкость пятилитиевого алюмината была рассчитана по методу Ивановой [26] для температур 1173, 1373, 1473 К:

$$C_{P(1173)} = 293,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_{P(1373)} = 306,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_{P(1473)} = 312,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Используя рассчитанные с помощью приближенных методов термодинамические данные для пятилитиевого алюмината, была определена температурная зависимость энергии Гиббса для реакции (5.9). Результаты расчетов приведены на рис. 5.8.



◆ — 100 кПа; ■ — 10 Па; ▲ — 1 Па

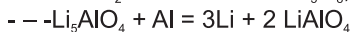
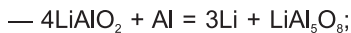


Рис. 5.8. Температурная зависимость изменения ΔG реакций алюминотермического восстановления алюминатов лития

Используя найденные зависимости, было рассчитано изменение энергии Гиббса от температуры для реакции (5.9). Зависимость выражена уравнениями

$$\Delta G_{T(\text{эксп})}^0 = 681,243 - 303,359T; \quad (5.26)$$

$$\Delta G_{T(\text{расч})}^0 = 667,885 - 298,407T. \quad (5.27)$$

Удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о достоверности полученных в работе результатов, что позволяет рассчитать термодинамические константы для пятилитиевого алюмината.

Используя уравнения температурной зависимости энергии Гиббса (с. 171), а также табличные значения термодинамических констант для остальных участников реакции (5.9), были получены значения энтальпии, энтропии и теплоемкости для пятилитиевого алюмината:

$$-H_{298}^0 = 2336,9 \pm 7,5, \text{ кДж/моль};$$

$$S_{298}^0 = 159,4 \pm 1,35, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p = 238 + 19 \cdot 10^{-3}T + 9,5 \cdot 10^{-6}T^2, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Для изучения кинетических закономерностей и определения оптимальных условий процесса алюминотермического восстановления пятилитиевого алюмината в вакууме была использована высокотемпературная установка с автоматической записью времени и изменения массы. Схема установки приведена на рис. 5.1.

Кинетические кривые процесса алюминотермического восстановления пятилитиевого алюмината в вакууме приведены на рис. 5.9. Вначале процесс протекает с максимальной для заданной температуры скоростью, которая некоторое время постоянна, а затем убывает по мере увеличения степени восстановления.

Можно предположить как и в случае с моноалюминатом лития, что в начальной стадии процесс лимитируется скоростью испарения лития из образовавшегося сплава Al–Li, а затем начинается процесс диффузионных ограничений.

В общем случае [27] скорость возгонки описывается следующим уравнением:

$$U = 4\pi r D \ln \frac{P - P_0}{P - P_{\text{н}}}, \quad (5.28)$$

где U – скорость возгонки;

r – радиус частицы;

D – коэффициент диффузии;

P – полное давление пара над частицей;

P_0 – парциальное давление пара над частицей;

$P_{\text{н}}$ – давление насыщенного пара.

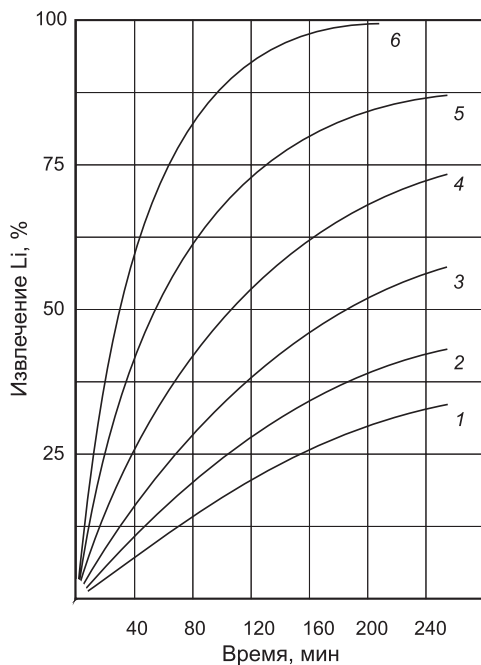


Рис. 5.9. Кинетика восстановления пятилитиевого алюмината при температурах, °C: 1 – 950; 2 – 1000; 3 – 1050; 4 – 1100; 5 – 1150; 6 – 1200

Зависимость скорости испарения от времени равна производной $dG/d\tau$, где G – масса испарившегося вещества.

В случае использования таблетированного образца, когда площадь поверхности, с которой происходит испарение, не изменяется,

$$dG/d\tau \approx K_{\text{исп}}. \quad (5.29)$$

В этом случае зависимость (5.29) может быть представлена в виде

$$f(G) = 1 - (1 - G)^{2/3} = K_{\text{исп}} \tau. \quad (5.30)$$

Количество испарившегося лития пропорционально степени восстановления пятилитиевого алюмината α . Следовательно, уравнение (5.30) может быть представлено в виде

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = K_{\text{исп}} \tau. \quad (5.31)$$

С ростом степени восстановления пятилитиевого алюмината характер процесса меняется. По мере увеличения слоя продукта реакция переходит в стадию реакционной диффузии. В этот период процесс может быть описан уравнением Гистлинга – Броунштейна [27]:

$$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = K_{\text{дифф}} \tau. \quad (5.32)$$

Обработку кинетических кривых по уравнениям (5.31) и (5.32) проводили с использованием ПК методом наименьших квадратов с последующим линейным регрессионным анализом полученных результатов. Обработку кинетических кривых по уравнению (5.32) проводили аналогичным образом с использованием условия $Y_{\text{нач}} = Y_{\text{max}(\alpha)}$, т.е. пошаговым приближением от максимальной степени восстановления к начальному состоянию.

Алгоритм программы для обработки экспериментальных результатов позволяет оценить значения расчетной степени восстановления пятилитиевого алюмината и сравнить их с экспериментальными данными, используя уравнение регрессии. На рис. 5.10 приведено сравнение расчетной степени восстановления пятилитиевого алюмината, полученной с использованием уравнений (5.31) и (5.32), и экспериментальных результатов.

Следует отметить, что точка пересечения кривых, полученных расчетным путем для температуры 1200 °С, соответствует степени восстановления 60 %, что подтверждает сделанное предположение о механизме процесса алюминотермического восстановления пятилитиевого алюмината.

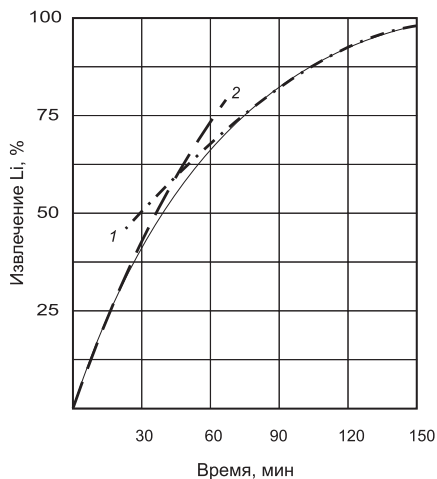


Рис. 5.10. Расчетные зависимости степени восстановления Li_5AlO_4 :

$$1 - 1 - (1 - \alpha)^{2/3} = K_{\text{исп}}; \quad 2 - 1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = K_{\text{дифф}}$$

Используя зависимость

$$\ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (5.33)$$

где $k(T)$ – константа скорости реакции при заданной температуры;

R – универсальная газовая постоянная;

E – энергия активации,

и значения констант в уравнениях (5.31) и (5.32), определили энергию активации для испарительного и диффузионного режимов процесса:

$$E_{\text{исп}} = 138,7 \text{ кДж/моль},$$

$$E_{\text{дифф}} = 219,7 \text{ кДж/моль}.$$

Заслуживает внимания тот факт, что энергия активации $E_{\text{исп}}$ весьма близка по своему значению теплоте испарения лития 135,3 кДж/моль при температуре кипения 1300 °С.

Было изучено влияние содержания алюминия в шихте на скорость и степень восстановления пятилитиевого алюмината. Увеличение избытка алюминия в шихте до 100 % сверх СНК повышает степень восстановления пятилитиевого алюмината (рис. 5.11). Дальнейший

рост избытка алюминия не сказывается на выходе лития. Влияние избытка алюминия наиболее заметно в период протекания процесса в диффузионной области.

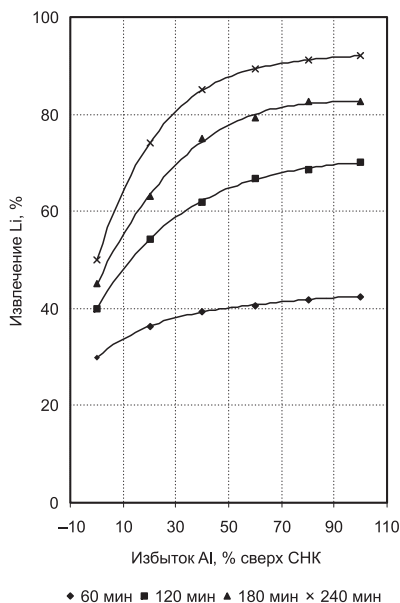


Рис. 5.11. Зависимость извлечения лития от избытка алюминия в шихте

Необходимо отметить, что характер зависимости выхода лития в расчете на единицу массы шихты имеет иную зависимость (рис. 5.12). Например, максимальный выход лития за 2 ч наблюдается в случае 80 % избытка алюминия сверх СНК. При восстановлении в течение 4 ч, начиная с избытка алюминия в шихте 50 % сверх СНК, наблюдается максимальный выход лития в расчете на единицу массы шихты.

Влияние давления прессования брикетов на выход лития. Были приготовлены таблетки шихты, состоящие из пятилитиевого алюмината и алюминия марки ПА. Избыток алюминия составлял 50 % от СНК. Результаты изменения плотности брикетов ($\text{Li}_5\text{AlO}_4 + \text{Al}$) в зависимости от давления прессования представлены на рис. 5.13. Кривая зависимости плотности брикетов от давления прессования близка к идеализированной кривой прессования [28]. На участке прессова-

ния от 100 до 200 МПа плотность шихты ($\text{Li}_5\text{AlO}_4 + \text{Al}$) нарастает наиболее быстро. На этом участке процесс уплотнения сопровождается относительно свободным перемещением частиц с заполнением близлежащих пустот и одновременным разрушением арок. При давлении прессования 200 МПа частицы оказываются уложенными плотно, и при дальнейшем увеличении давления прессования до 250 МПа плотность упаковки практически не изменяется. В этот период вся энергия прессования расходуется на преодоление упругого сжатия частиц шихты. Некоторое увеличение плотности брикетов можно объяснить пластичностью частиц алюминия в шихте. При увеличении давления прессования до 350 МПа плотность упаковки частиц шихты возрастает за счет их пластической деформации.

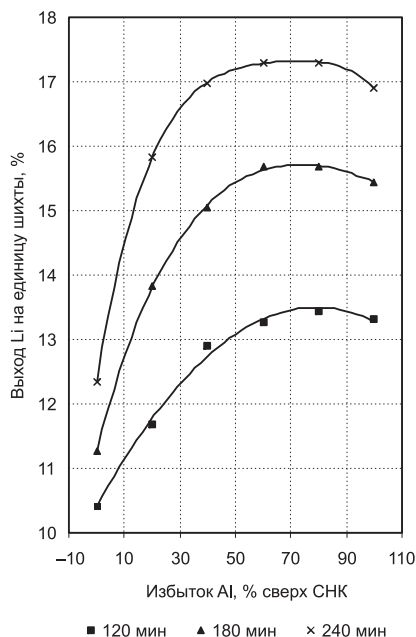


Рис. 5.12. Зависимость извлечения лития от избытка алюминия в шихте (в расчете на единицу шихты)

Отмечается [29], что в случае алюминотермического восстановления оксидов металлов давление прессования незначительно сказывается на степени восстановления. В общем случае брикетирование

проводят решая технологические задачи: увеличение плотности загружаемого материала (и, следовательно, повышение производительности оборудования), снижение пылеуноса, улучшение транспортировки шихты. При вакуумных процессах прессование шихты особенно необходимо.

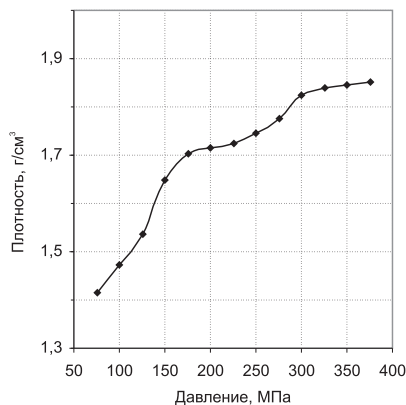


Рис. 5.13. Зависимость плотности брикетов от давления прессования шихты

Исследования показали, что в случае алюминотермического восстановления пентилитиевого алюмината в вакууме наблюдается иная зависимость (рис. 5.14). Так, в случае избытка алюминия в шихте 50 % сверх СНК повышение давления прессования шихты от 40 до 240 МПа сопровождается увеличением степени восстановления пентилитиевого алюмината от 75 до 95 % (при температуре восстановления 1150 °С). Дальнейшее повышение давления прессования до 320 МПа не влияет на выход лития. При давлении прессования 400 и 480 МПа степень восстановления равна 94 и 90 % соответственно.

Аналогичный характер имеет зависимость степени восстановления пентилитиевого алюмината от давления прессования шихты при избытке алюминия 30 и 70 % сверх СНК. Необходимо отметить, что при давлении прессования выше 360 МПа наблюдается растрескивание брикетов.

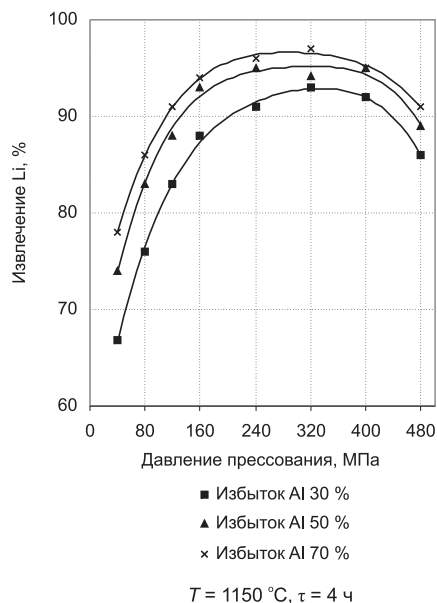


Рис. 5.14. Зависимость выхода лития от давления прессования шихты

Характер влияния давления прессования шихты на ход металлургических процессов, сопровождающихся образованием газообразных продуктов реакции, определяется совместным воздействием противоположных факторов.

С одной стороны, повышение давления прессования шихты увеличивает поверхность взаимодействия реагентов за счет увеличения площади контактных участков и возникновения новых мест контактов. С этих позиций можно объяснить участок от 40 до 240 МПа (см. рис. 5.14).

С другой стороны, достаточно сильное сжатие шихты приводит к заметному уменьшению пористости брикета. При этом парциальное давление пара лития внутри брикета может возрасти до значений, близких к равновесному, что со своей стороны замедляет реакцию восстановления. Этим можно объяснить снижение степени восстановления пятилитиевого алюмината на участке 320...480 МПа. В случае гидростатического формования шихты при 100 МПа степень восстановления не превышает 50 %.

Именно с учетом этих противодействующих факторов и следует рассматривать влияние давления прессования шихты на ход металлотермического восстановления металлов в вакууме.

Полученные в результате изучения физико-химических основ алюминотермического восстановления пятилитиевого алюмината зависимости позволили определить основные показатели процесса и произвести ряд технологических опытов. При этом учитывали опыт промышленного получения стронция, бария, кальция, литийтермического получения редкоземельных металлов (РЗМ) и других вакуумных процессов [30].

Для получения лития использовали модернизированную шахтную вакуумную печь сопротивления (рис. 5.15), в нижнюю водоохлаждаемую крышку которой был вварен разборный охлаждаемый кристаллизатор. Циркуляцию теплоносителя в кристаллизаторе осуществляли с помощью термостата с силиконовым маслом в качестве рабочей жидкости, что позволило поддерживать температуру в кристаллизаторе в диапазоне 25...250 °С.

Конденсацию лития благодаря этому стало возможным осуществлять как в твердом, так и в жидком виде. Это позволило получать компактный слиток металлического лития непосредственно в процессе алюминотермического восстановления, минуя стадию переплавки конденсата, и, следовательно, существенно снижать потери лития при переплавке и расфасовке [31].

Пятилитиевый алюминат, полученный при спекании СНК Li_2CO_3 и ГОДАЛа при 850 °С в течение 2 ч, смешивали с алюминиевым порошком марки ПА-4 из расчета 50 % избытка алюминия от СНК. Шихту (65 % Li_5AlO_4 и 35 % Al) брикетировали в стальной пресс-форме диаметром 20 мм при давлении 125 МПа. Брикеты шихты (суммарно до 500 г) помещали в реторту (диаметр 110 мм, высота 390 мм) с внутренним пароотводом (диаметр 20 мм). Конденсацию лития проводили в съемных стаканах (диаметр 82 мм, высота 170 мм), выполненных из стали Х18Н9Т. После установки реторты с брикетами в печь и подсоединения съемного конденсатора печь вакуумировали до остаточного давления газов 0,6...0,7 Па и затем начинали подъем температуры. Скорость нагрева печи составляла 30 °С/мин. После достижения заданной температуры 1150 °С контроль и ее регулирование осуществляли с помощью тиристорного регулятора по показаниям вольфраморениевой термопары. Восстановление шихты проводили в течение 4 ч, после чего печь охлаждали до комнатной температуры.

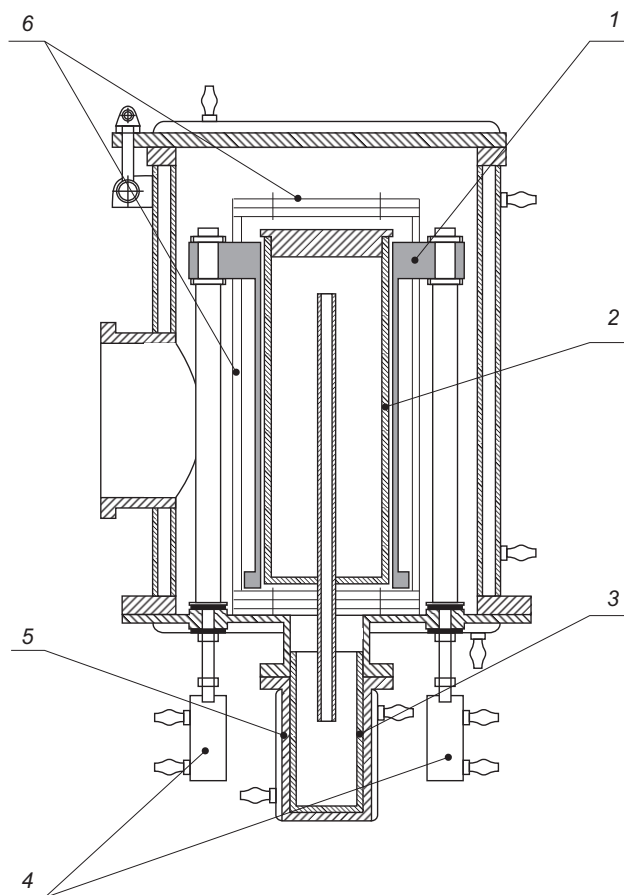


Рис. 5.15. Схема модернизированной вакуумной печи:
1 – нагреватель; 2 – реторта с шихтой; 3 – кристаллизатор;
4 – токовводы; 5 – изложница; 6 – теплозащитные экраны

Температуру в кристаллизаторе поддерживали равной 200...220 °С, что позволяло в результате получать металлический литий в виде компактного слитка, который можно непосредственно использовать для производства анодов ХИТ. Масса слитка, получаемого в результате опыта, составляла 75...90 г. Степень восстановления по остатку 87...89 %. Исходными материалами (табл. 5.4) служили карбонат лития и ГОДАЛ.

Таблица 5.4

Химический состав литийсодержащих материалов

Соединение	Химический состав, %				Отношение $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$
	Li	Al	Na	K	
ГОДАЛ	3,47	13,74	0,015	0,001	1:2,05
Li_2CO_3	18,91	—	0,083	—	—
Li_5AlO_4	27,78	40,91	0,047	0,001	5:1

Литий, полученный вакуум-термическим восстановлением пяти-литиевого алюмината, анализировали на содержание основного металла и примесей [32]. Результаты анализа представлены в табл. 5.5, где для сравнения приведены показатели лития по ГОСТ 8774.

Вторичный литий, полученный вакуум-термическим методом, не содержит примесей кальция и кремния, которые присутствуют в электролитическом литии. Содержание натрия и калия во вторичном литии можно регулировать в зависимости от чистоты отмывки исходных солей; эксперименты, проведенные на чистых солях, позволили снизить в литии содержание натрия и калия до 0,01 и 0,001 % соответственно.

Таблица 5.5

Сравнительные данные по качеству лития

Марка	Химический состав, %							
	Li	Na	K	Fe	Ca	SiO_2	Al	Нитриды
ЛЭ-1	99,9	0,04	0,005	0,005	0,03	0,01	0,003	0,05
ЛЭ-2	99,0	0,1	0,01	0,01	0,03	0,05	0,05	0,05
Вторичный литий	99,7... 99,9	0,001... 0,1	0,005... 0,001	0,007	н/о	н/о	0,05	0,035

На литий, полученный алюминотермическим восстановлением из продуктов переработки литиевых ХИТ, получен сертификат качества, и он может быть использован в производстве первичных литиевых ХИТ.

5.4. Алюминотермическое получение лития совмещенным способом синтез-восстановление

На основании ранее проведенных работ [33–37], рассмотренных в разделах 5.1 и 5.2, была предложена принципиальная технологическая схема получения лития алюминотермическим восстановлением его из алюминатов лития (см. рис. 5.2).

На этой схеме имеются две наиболее важные операции: операция синтеза алюминатов и операция алюминотермического восстановления лития из синтезированных алюминатов. Можно отметить ряд недостатков, усложняющих технологию процесса:

- синтез алюминатов на воздухе с использованием тонких порошков исходных материалов в условиях значительного газовыделения будет приводить к большим потерям дорогих реагентов, что неминуемо повлияет на себестоимость получаемого лития и создаст экологическое давление на окружающую среду;

- для снижения пылевыноса в производственных условиях необходимо будет прибегнуть к брикетированию шихты синтеза, что увеличит энергозатраты на этом переделе;

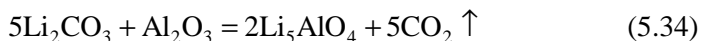
- для введения алюминиевого порошка в шихту восстановления брикеты синтезированных алюминатов необходимо будет измельчить, шихту с алюминием вновь сбрикетировать, так как процессы в вакууме нельзя проводить на порошковых шихтах, а это вновь увеличивает энергозатраты.

Поэтому следующие исследования проводились в направлении возможного объединения двух основных операций разрабатываемого алюминотермического получения лития – синтеза и восстановления.

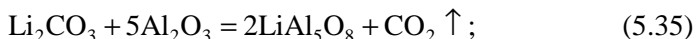
Этот процесс исследователями был назван «синтез – восстановление». Но попытка объединения двух операций в одну операцию поставила вопрос о работоспособности вакуумной системы в условиях громадного выделения газов – диоксида углерода при диссоциации карбоната лития и термического разрушения ГОДАЛ-ОН с выделением 11 молекул воды.

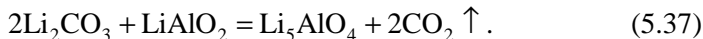
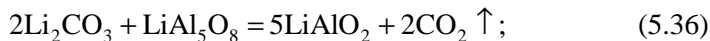
Преимущество способа синтеза пятилитиевого алюмината спеканием карбоната лития с ГОДАЛОм в работах [38–40] объяснялось высокой реакционной способностью оксида алюминия, образующегося при термическом разложении ГОДАЛА.

Анализ диаграммы состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ показывает, что, согласно принципу последовательности превращений А.А. Байкова, реакцию синтеза пятилитиевого алюмината спеканием карбоната лития с оксидом алюминия, взятых в молярном соотношении 5:1,



можно разделить на следующий ряд последовательных реакций:

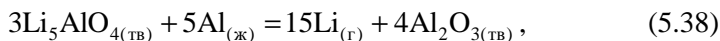




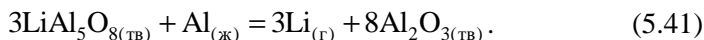
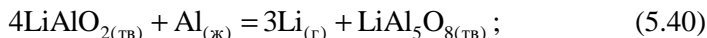
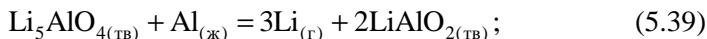
Следовательно, в качестве исходных соединений для синтеза пятилитиевого алюмината спеканием с карбонатом лития могут быть использованы, кроме оксида алюминия, пента- и/или моноалюминат лития.

Приведенный в работе [41] состав шлака после алюминотермического восстановления пятилитиевого алюмината (смесь моно-, пентаалюмината лития и оксида алюминия) показывает потенциальную возможность их использования в качестве исходного сырья для синтеза пятилитиевого алюмината. Отмеченные соединения алюминия значительно более инертны, чем обезвоженные продукты термического разложения ГОДАЛ-ОН, но при проведении процесса в условиях вакуума возможно достичь приемлемых результатов.

Физико-химические основы процесса алюминотермического восстановления пятилитиевого алюмината в вакууме подробно освещены в работах [41, 42]. В частности, показано, что процесс восстановления может быть описан суммарной реакцией



которая состоит из следующих последовательных реакций:



Следовательно, в зависимости от степени восстановления, продуктами восстановления могут быть оксид алюминия, пента- и моноалюминат лития. Состав шлака, приведенный в работе [41], соответствует степени восстановления 94...98 %, т.е. максимально возможной при технологичной температуре восстановления 1150...1175 °С и времени восстановления ~ 5...6 ч. Состав шлаков, образующихся при более низких степенях восстановления, требует проведения дополнительных исследований.

Для получения продуктов с различной степенью алюминотермического восстановления пентилитиевого алюмината в вакууме была использована высокотемпературная установка с автоматической записью времени и изменения массы. Схема установки приведена на рис. 5.1. Использование этой экспериментальной установки позволяет с большой точностью контролировать и фиксировать степень восстановления по результатам измерения убыли массы образца.

Степень восстановления, рассчитанную по данным весового анализа, сопоставляли с результатами химического анализа на литий исходных и конечных продуктов. Анализ на литий проводили на атомно-адсорбционном спектрометре. Для перевода лития в раствор шлаки восстановления спекали с содой и бурой в соотношении 1:7:3 с последующим растворением плава в соляной кислоте.

Ранее были изучены реакции синтеза пентилитиевого алюмината с использованием в качестве исходных продуктов моноалюмината и пентаалюмината лития, а также оксида алюминия. Анализ шлаков на разной стадии восстановления показал, что они состоят или из моноалюмината лития, оксида алюминия и избытка алюминия (при извлечении 60 %), или из пентаалюмината лития, оксида алюминия и избытка алюминия.

В результате этих исследований была предложена оригинальная технологическая схема алюминотермического получения лития из пентилитиевого алюмината лития по способу «синтез-восстановление» с использованием шлака первого восстановления. Технологическая схема показана на рис. 5.16. Новизна схемы состоит в том, что в шихту синтеза добавляется порошок алюминия и затем брикетированная шихта сначала нагревается в вакууме до 650...750 °С (идет синтез), а затем температуру поднимают до 1200 °С, при которой идет уже непосредственно процесс восстановления. Кроме того, шлак первого восстановления используется для синтеза пентилитиевого алюмината. Правда, в этом случае не удастся уйти от размола шлаков и повторного брикетирования, но зато можно использовать часть избытка алюминия. Исследования показали, что при реализации этой схемы извлечение лития может составить 97,5 %. Схема обладает определенной гибкостью. Можно отказаться от оборотов шлака, оставив только операцию «синтез-восстановление». Во всяком случае, выбор схемы восстановления должен определяться экономическими расчетами.

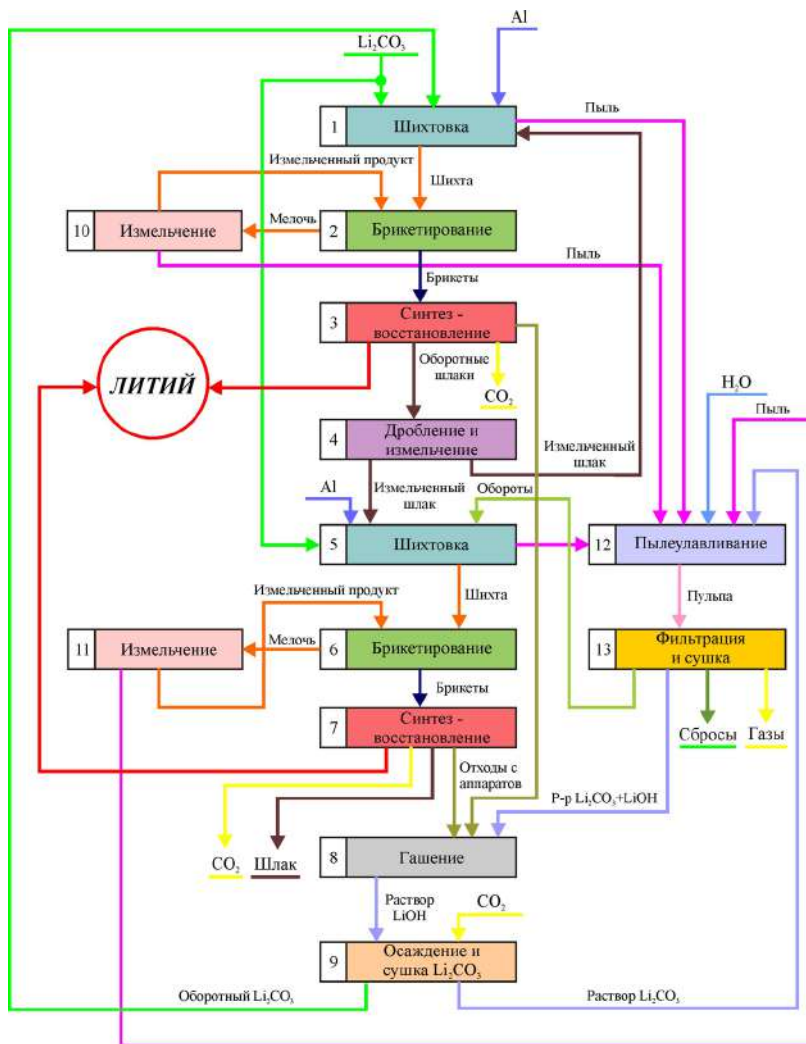


Рис. 5.16. Технологическая схема получения лития из пятилитиевого алюмината по способу «синтез-восстановление» с использованием оборотных шлаков

Согласно этой схеме, шихта разделяется на два потока. Первый поток зашихтовывается для восстановления только на 60 %. Шлак этого потока, состоящий, как уже отмечалось, в основном из моно-

алюмината лития, после измельчения разделяется пополам и используется при составлении шихты.

Шихта первого потока содержит:

- карбонат лития – 58,8 %;
- шлак (степень восстановления 60 %) – 27,6 %;
- порошок алюминия ПА-4 – 13,6 %,

что соответствует избытку алюминия 25 % сверх СНК. Снижение избытка восстановителя увеличивает производительность установки по литью за счет увеличения соотношения пятилитиевый алюминат: алюминий в шихте.

В шихте второго потока, где восстановление достигает 95 %, используется 50 % избытка восстановителя.

Шихта второго потока содержит:

- карбонат лития – 52,4 %;
- шлак (степень восстановления 60 %) – 24,6 %;
- порошок алюминия ПА-4 – 23,0 %.

5.5. Аллюминотермическое получение лития из карбоната лития совмещенным способом диссоциация-восстановление

Наиболее богатое по литию соединение лития – оксид лития (46,67 %). Но получить его диссоциацией карбоната сложно из-за низкой температуры плавления и образования еще более низкоплавкой эвтектики (рис. 5.17). Диссоциация в расплавленном состоянии идет значительно медленнее, главное, что расплавленная масса весьма агрессивна.

В НИТУ «МИСиС» проводились исследования в направлении нахождения условий диссоциации карбоната лития из твердого состояния [42]. Известно, что любой процесс диссоциации ускоряется в вакууме и при добавлении какой-либо инертной добавки. Нами исследовался процесс, названный «диссоциация-восстановление». В этом процессе шихтуется карбонат лития и порошок алюминия, который должен сыграть в какой-то мере роль инертной добавки, а проведение процесса в вакууме на первом этапе осуществляется без расплавления. На втором этапе получается готовая шихта для восстановления наиболее богатого по литию соединения Li_2O при повышении температуры до 1200 °С.

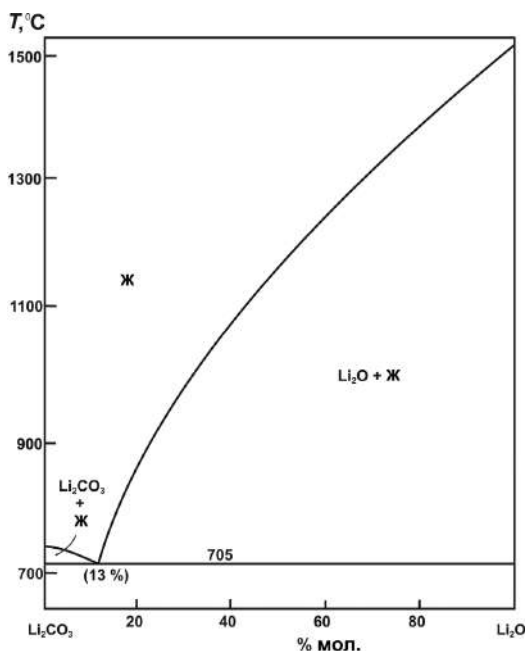


Рис. 5.17. Диаграмма состояния $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{O}$

Проведенные термодинамические расчеты показали, что при температуре 650 °С равновесное давление CO_2 равно 7,9 Па ($5,4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.), а при температуре 700 °С равно 35,3 Па (0,27 мм рт. ст.).

Анализ данных позволил сделать вывод, что в случае проведения диссоциации при температуре 700 °С необходимый вакуум может быть создан при использовании только механического форвакуумного насоса. При проведении диссоциации при 650 °С необходимо использование диффузионных насосов.

На экспериментальной установке (рис. 5.18) было определено равновесное давление диоксида углерода над шихтой, состоящей из карбоната лития и порошка алюминия.

Используя экспериментальные значения равновесного давления при различных температурах, было выведено уравнение температурной зависимости давления диоксида углерода:

$$\ln P(\text{CO}_2)_{(\text{эксп})} = -26,216/T + 19,026. \quad (5.42)$$

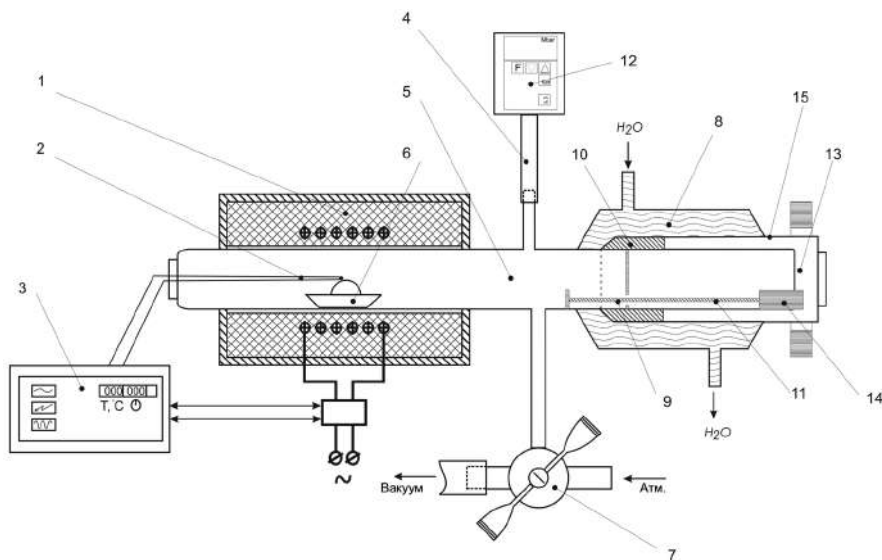


Рис. 5.18. Схема установки для исследования равновесия манометрическим методом:

- 1 – электропечь сопротивления Carbolite CTF 12/65/550;
 2 – термопара; 3 – регулятор температуры Euroterm 301;
 4 – вакуумный шланг; 5 – реакционная трубка со шлифом;
 6 – фарфоровая лодочка; 7 – вакуумный кран;
 8 – водяное охлаждение; 9 – толкатель; 10 – вакуумная смазка;
 11 – штифт; 12 – цифровой вакуумметр PIZA 111; 13 – постоянный магнит; 14 – железный цилиндр; 15 – стеклянная трубка

Используя экспериментальные значения равновесного давления в интервале температур 650...700 °С, были рассчитаны значения стандартной энергии Гиббса реакции диссоциации карбоната лития (рис. 5.19).

Исследование совмещенного процесса «диссоциация-восстановление» проводилось на новой современной установке, приведенной на рис. 5.20.

Установка ВЭ-0,35-16-В с автоматической записью времени и изменения массы образца состоит из 4 блоков: вакуумная печь, вакуумная система, шкаф электроавтоматики (1), трансформатор (2).

Вакуумная печь представляет собой цилиндр из нержавеющей стали. Корпус печи 5 двойной и охлаждается водой. Внутри корпуса смонтирован термоблок из углерод-композитного материала (далее

УКМ) 6 и графитового нагревателя, который крепится к медным водоохлаждаемым тоководам. Нагреватель имеет форму прямоугольника с основанием $0,1 \times 0,1$ м и высотой 0,2 м. Верхняя часть термоблока имеет отверстие для ввода термопары, которая контролирует температуру в рабочей зоне печи. Важно отметить, что материал, из которого сделан термоблок, не вступает в контакт с газообразным продуктом реакции диссоциации карбоната лития.

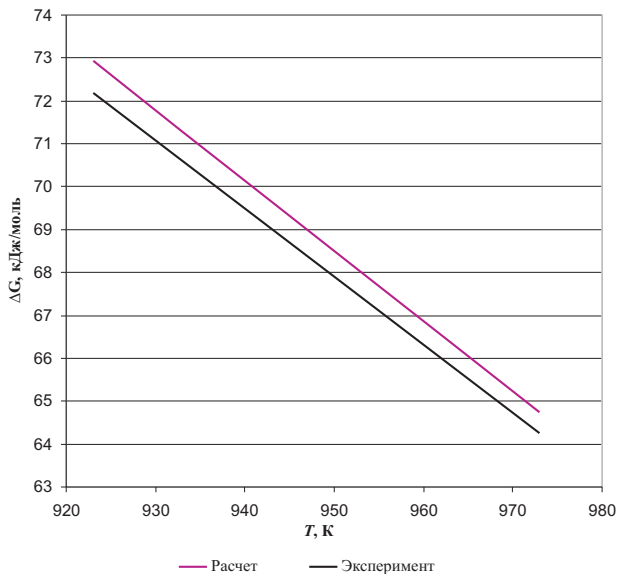


Рис. 5.19. Зависимость $\Delta G^\circ - T$ для реакции диссоциации

Электропитание печи осуществляется с помощью трансформатора с выходной мощностью 40 кВт, а нагрев образца – с помощью графитового нагревателя и высокоточного терморегулятора.

Терморегулятор осуществляет один из двух режимов управления объектом:

- режим автоматического управления, когда регулируемый параметр автоматически поддерживается на уровне задания, величина которого устанавливается оператором вручную, либо изменяет регулируемый параметр по программе, задаваемый программным задатчиком;

- режим ручного (дистанционного) управления, когда воздействие на объект осуществляется оператором вручную.

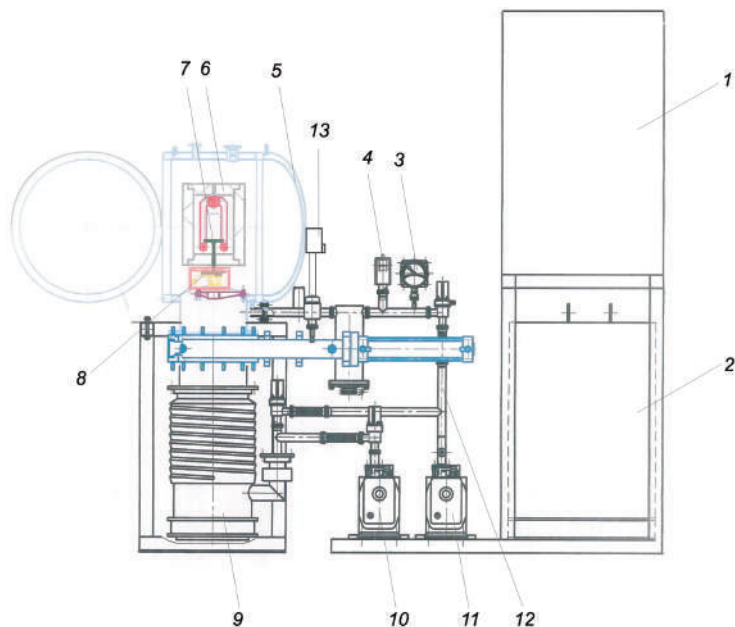


Рис. 5.20. Схема высокотемпературной вакуумной установки:

- 1 – шкаф электроавтоматический; 2 – трансформатор;
3 – мановакуумметр; 4 – линейный вакуумметр; 5 – корпус с водяным охлаждением; 6 – тепловой блок в сборе (УКМ); 7 – столик (УКМ);
8 – устройство для измерения изменения массы; 9 – диффузионный насос; 10, 11 – вакуумный насос; 12 – патрубки вакуумной системы;
13 – модульный преобразователь

Терморегулятор позволяет регулировать температуру в печи с точностью $\pm 0,5^\circ$ в интервале температур 600...1400 $^\circ\text{C}$.

Связь между термопарой и терморегулятором осуществляется с помощью измерительного модульного преобразователя.

Для измерения температуры в печи использовали образцовую вольфраморениевую термопару с погрешностью $\pm 0,25^\circ\text{C}$. После выставления заданных значений на программном задатчике терморегулятор автоматически поддерживает соответствующую температуру в печи.

Для измерения изменения массы образца использовали устройство ММТS 8 с точностью взвешивания $\pm 0,001$ г. Благодаря совместимым интерфейсам ISO/GLP/GMP осуществляется передача данных на ПК.

Вакуумная система обеспечивает разрежение не менее 1 Па при совместной работе двух форвакуумных и диффузионного насосов.

Контроль за вакуумом осуществляется с помощью мановакуумметра 3 и линейного ионизационно-термопарного вакуумметра.

Система охлаждения состоит из четырех контуров: два контура на корпусе печи и по одному на диффузионном насосе и на реле трансформатора. Температуру охлаждаемой воды контролирует дополнительная термопара, наличие воды в контурах фиксируется с помощью ультразвуковых датчиков.

На рис. 5.21 приведены кинетические кривые для реакции диссоциации карбоната лития при различной скорости нагрева в интервале температур 650...700 °С.

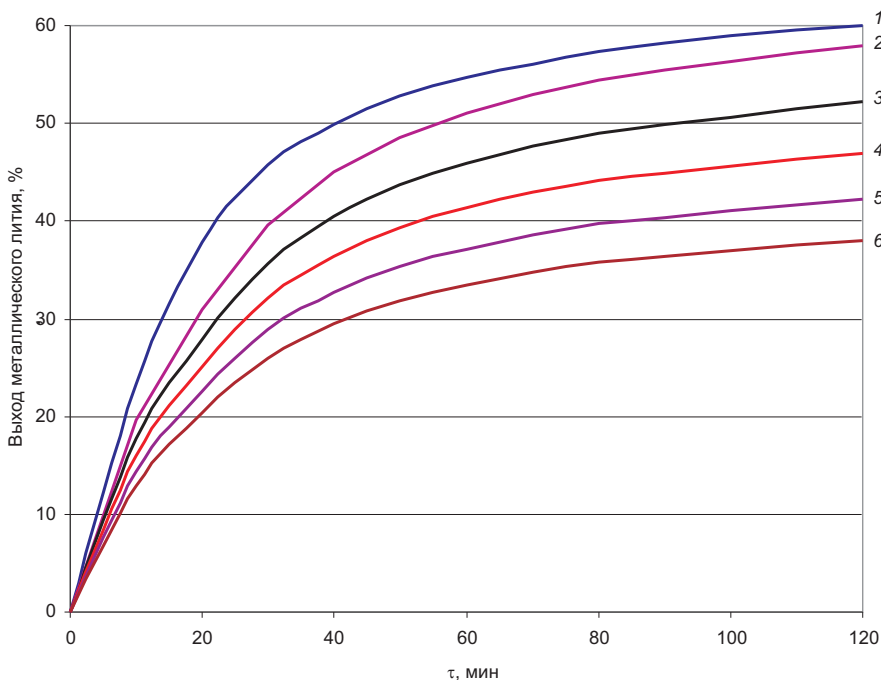


Рис. 5.21. Кинетические кривые процесса диссоциации карбоната лития при температурах, °С: 700 (1); 690 (2); 680 (3); 670 (4); 660 (5); 650 (6)

На рис. 5.22 схематически показан процесс термического разложения карбоната лития, из которого видно, что образующийся слой

продуктов разложения карбоната лития замедляет процесс его диссоциации.

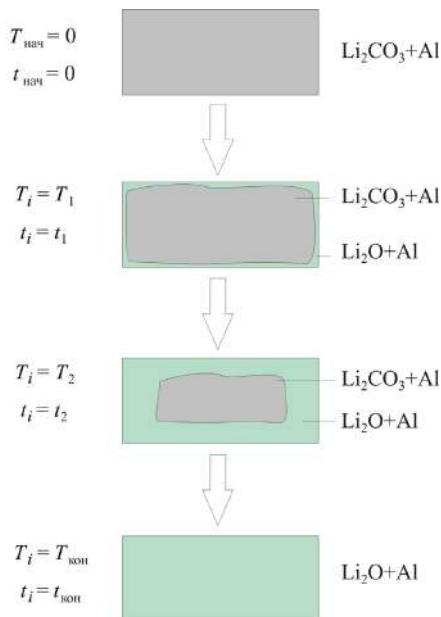


Рис. 5.22. Схема протекания диссоциации карбоната лития

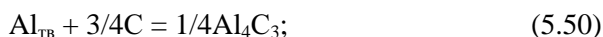
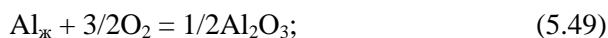
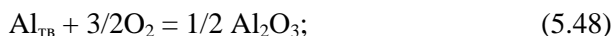
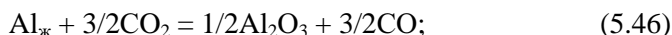
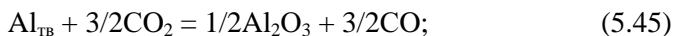
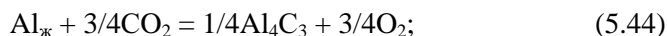
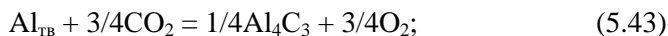
5.6. Термодинамическая оценка взаимодействия твердого и жидкого алюминия с продуктами диссоциации карбоната лития

В разрабатываемом совмещенном процессе «диссоциация-восстановление» вместе с карбонатом лития используется порошок алюминия ПА-4, который, с одной стороны, служит как добавка для интенсификации процесса диссоциации, а с другой – как восстановитель лития из продукта диссоциации карбоната лития.

В работе проведена термодинамическая оценка взаимодействия твердого и жидкого алюминия с продуктами диссоциации карбоната лития.

Ниже приведены термодинамические расчеты и сопоставление по окисляемости алюминия в атмосфере кислорода и диоксида углерода.

Изменения энергии Гиббса для реакций рассчитаны в интервале температур 400...1600 К:



Термодинамический анализ показывает, что алюминий, как в твердом, так и в жидком состоянии окисляется кислородом и диоксидом углерода [42].

Сравнивая изменения энергии Гиббса при окислении алюминия кислородом и диоксидом углерода, можно сделать вывод, что окисление кислородом более вероятно – абсолютные значения в первом случае значительно больше абсолютных значений при окислении диоксидом углерода. Следовательно, если оксидная пленка защищает алюминий от окисления в атмосфере кислорода, то она будет защищать его и в атмосфере диоксида углерода.

Работы по окислению порошка алюминия диоксидом углерода в литературе отсутствуют.

Кроме того, из работы [43] следует, что до температур 950...1000 °С процесс окисления лимитируется диффузией кислорода через пленку оксида алюминия. Молекула диоксида углерода крупнее молекулы кислорода ($D_{\text{крит}}(\text{CO}_2) = 0,4 \text{ нм} > D_{\text{крит}}(\text{O}_2) = 0,343 \text{ нм}$), следовательно, коэффициент диффузии меньше и скорость окисления ниже.

Рентгенофазовый анализ брикета после спекания доказывает, что в результате термического разложения карбоната лития оксидная пленка защищает алюминий от окисления диоксидом углерода.

Рентгенофазовый анализ выполнен методом дифракции рентгеновских лучей с помощью дифрактометра, оснащенного сцинтилляционным детектором D8 ADVANCE (фирма Bruker).

На рис. 5.23 представлена рентгенограмма брикета после выдержки при температуре 700 °С. Как видно из рентгенограммы, в брикете присутствует алюминий, который не окислился диоксидом углерода в процессе диссоциации карбоната лития.

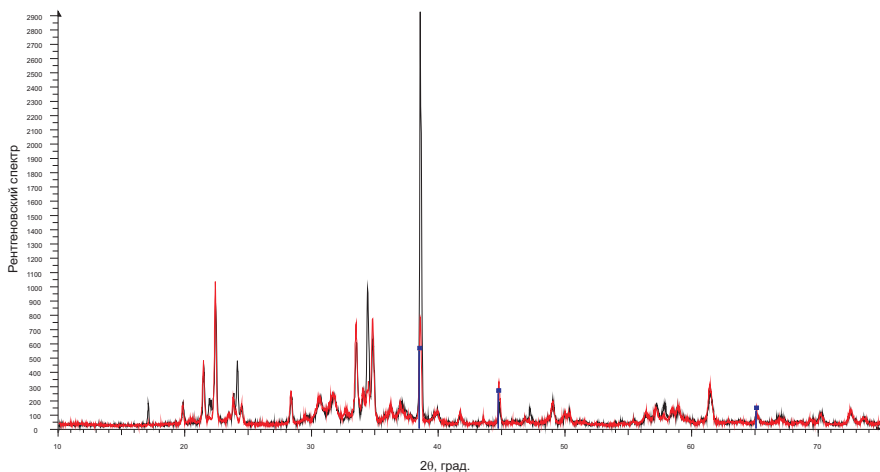


Рис. 5.23. Рентгенограмма брикета после спекания при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

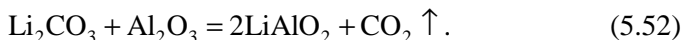
Сделано предположение, что в процессе диссоциации защитный слой Al_2O_3 на поверхности порошка алюминия взаимодействует с карбонатом лития с образованием нового более плотного слоя – моноалюмината лития, который по своим защитным свойствам лучше, чем слой оксида алюминия.

Для подтверждения того, что на поверхности алюминия образуется слой моноалюмината лития, поставлен опыт по спеканию спрессованной таблетки карбоната лития с алюминиевой пластинкой. В качестве исходных продуктов использованы карбонат лития квалификации «ч.д.а.» и пластинка алюминия «ч.». Таблетка состояла из пластинки алюминия, спрессованной с обеих сторон карбонатом лития.

После прессования таблетку спекали в вакуумной печи при температуре 680 °С в течение 1 ч.

Поверхность пластинки изучали с помощью рентгенофазового анализа. Результат (рис. 5.24) подтверждает сделанное предположение о том, что на поверхности частиц алюминия образуется защитный слой моноалюмината лития.

Слой моноалюмината лития образуется при контакте оксида алюминия, покрывающего частицы порошка алюминия, с карбонатом лития в соответствии с реакцией



Кроме этого, расчет критерия Пиллинга – Бедвордса z для продуктов реакции (5.52) показывает, что z для моноалюмината лития выражается формулой

$$z = v \frac{M_{\text{LiAlO}_2} / d_{\text{LiAlO}_2}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} / d_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{2}{1} \cdot \frac{66/3,52}{102/3,98} = 1,46. \quad (5.53)$$

При повышении температуры начинается процесс полиморфного превращения $\alpha\text{-LiAlO}_2$ в $\gamma\text{-LiAlO}_2$. В этом случае z равен

$$z = v \frac{M_{\gamma\text{-LiAlO}_2} / d_{\gamma\text{-LiAlO}_2}}{M_{\alpha\text{-LiAlO}_2} / d_{\alpha\text{-LiAlO}_2}} = \frac{1}{1} \cdot \frac{66/2,9}{66/3,52} = 1,21. \quad (5.54)$$

Слой моноалюмината лития более эффективно защищает металлический алюминий от окисления диоксидом углерода.

На рис. 5.24 представлена рентгенограмма поверхности пластинки алюминия. Как видно из рентгенограммы, на поверхности пластинки алюминия присутствуют следующие фазы: алюминий, оксид алюминия и моноалюминат лития с различной структурной решеткой, что подтверждается диаграммой состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

В работе [42] экспериментально определена оптимальная скорость процесса термического разложения карбоната лития, при которой достигается степень диссоциации $\alpha = 100\%$ без наблюдаемого оплавления брикета.

Исследовали образцы в виде брикетов высотой 5,5...5,8 мм и массой ~0,57 г. Вакуумирование установки осуществляли с помощью форвакуумного насоса. После достижения вакуума в печи порядка 10...20 Па включали нагрев, который проводили в две стадии. На первой стадии температуру в печи быстро поднимали до 700 °С со скоростью 70 град/мин и выдерживали при этой температуре в тече-

ние 2 ч. После достижения степени диссоциации 60 % температуру повышали в течение 1 ч с различной скоростью нагрева до 710 °С, 720 °С, 730 °С и 740 °С и проводили вторую стадию диссоциации до тех пор, пока кривая убыли массы не выходила на горизонтальную прямую, что свидетельствовало об окончании процесса термического разложения карбоната лития. Из результатов опытов следует, что степень диссоциации $\alpha = 100\%$ достигается при температуре 740 °С в течение 1 ч.

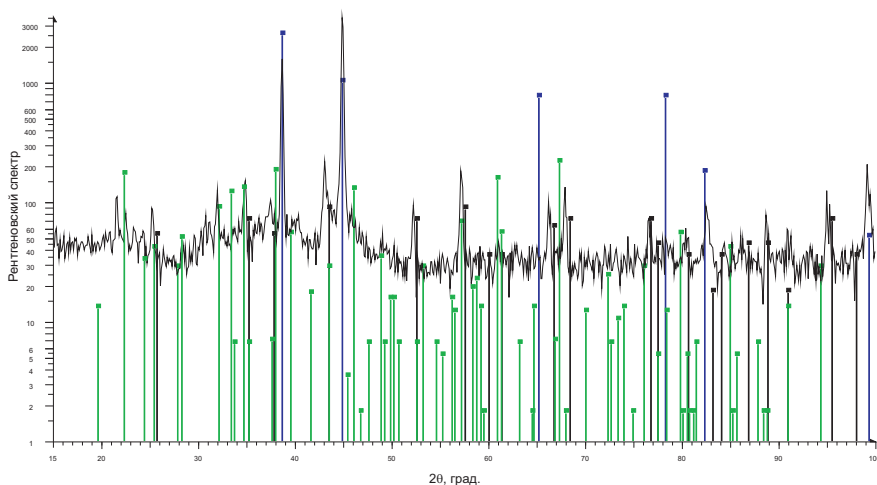


Рис. 5.24. Рентгенограмма пластинки алюминия

В работе сделано предположение о том, что диссоциацию карбоната лития можно проводить не в две (1-я стадия – выдержка 2 ч при $T = 700\text{ °С}$; 2-я стадия – нагрев с 700 до 740 °С в течение 1 ч), а в одну стадию – медленный нагрев с 700 до 740 °С. Для определения скорости нагрева достаточно найти угол α из треугольника, изображенного на рис. 5.25. Скорость нагрева равна 0,22 °С/мин. Проведенный опыт показал, что степень диссоциации составляет 100 % при отсутствии видимого оплавления брикета.

Для определения оптимальной скорости нагрева использован метод половинного деления (в нашем случае, промежуток времени от 0 до 3 ч).

Метод деления отрезка пополам заключается в делении отрезка на две равные части с последующей проверкой местоположения задан-

ной точки на одном из двух получившихся отрезков и отбрасывания отрезка, не содержащего заданную точку. После этого операция повторяется с оставшимся отрезком до тех пор, пока середина отрезка не совпадет с указанной точкой с заданной точностью.

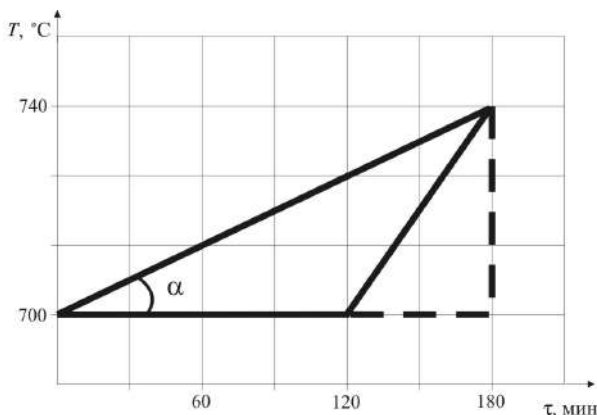


Рис. 5.25. Определение скорости нагрева от 700 до 740 °C

В данном случае находится значение в середине промежутка времени от 0 до 3 ч и проводится опыт. Положительным результатом опыта является брикет без видимого оплавления, при этом выбирается левый промежуток времени, в противном случае выбирается правый и снова повторяется опыт. Деление промежутка времени осуществляется до тех пор, пока середина отрезка не совпадет с указанной точкой на отрезке времени с заданной точностью.

Таким образом, оптимальная скорость нагрева от 700 до 740 °C составила 0,33 °C/мин, при которой не наблюдается оплавление брикета. Для подтверждения расчетов проведены два опыта: первый опыт – скорость нагрева 0,33 °C/мин, второй опыт – скорость нагрева 0,38 °C/мин. Результаты опытов представлены на рис. 5.26 и 5.27. При скорости нагрева 0,33 °C/мин не наблюдается оплавление брикетов (рис. 5.26), при 0,38 °C/мин наблюдается оплавление брикетов (рис. 5.27).

При повышении температуры равновесное давление диоксида углерода увеличивается, что приводит к появлению пор и к увеличению объема брикета, при этом у брикета сохраняется форма и увеличивается пористость, что улучшает отгонку паров лития на стадии восстановления.

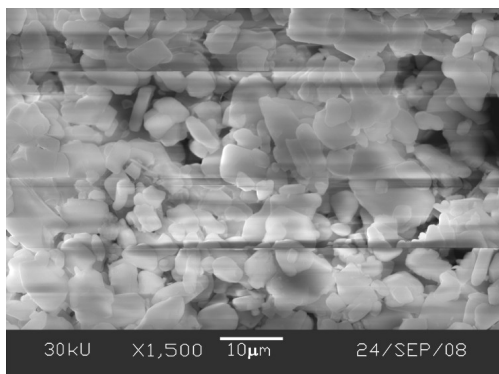


Рис. 5.26. Микрофотография исходного брикета

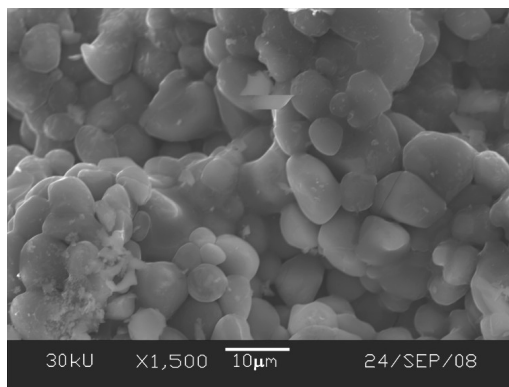


Рис. 5.27. Микрофотография брикета после спекания

Из рис. 5.27 видно, что спекание и оплавление происходит только в местах контактов частиц. На рис. 5.28 показано как изменяется фазовый состав брикета при медленном нагреве от 700 до 740 °С со скоростью нагрева 0,33 °С/мин. В данном случае жидкой фазы не образуется, так как появление новых фаз, определяемых диаграммой состояния $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{O}$, зависит от скорости их образования по твердофазному механизму спекания.

На рис. 5.29 представлена рентгенограмма брикета после диссоциации. Как видно из рентгенограммы, образец состоит из следующих фаз: моноалюмината лития, металлического алюминия, оксида лития и карбоната лития, который образуется при взаимодействии

гидроксида лития с диоксидом углерода, находящимся в воздухе. Гидроксид лития образуется в свою очередь при взаимодействии оксида лития с влажным воздухом.

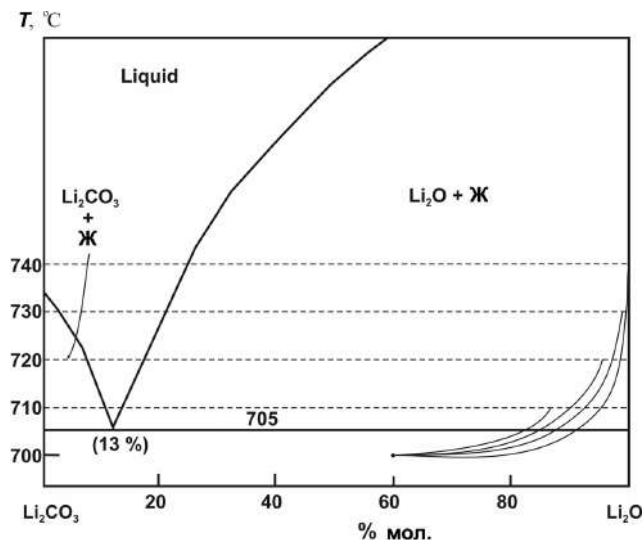


Рис. 5.28. Изменение фазового состава при скорости нагрева $0,33^\circ\text{C}/\text{мин}$

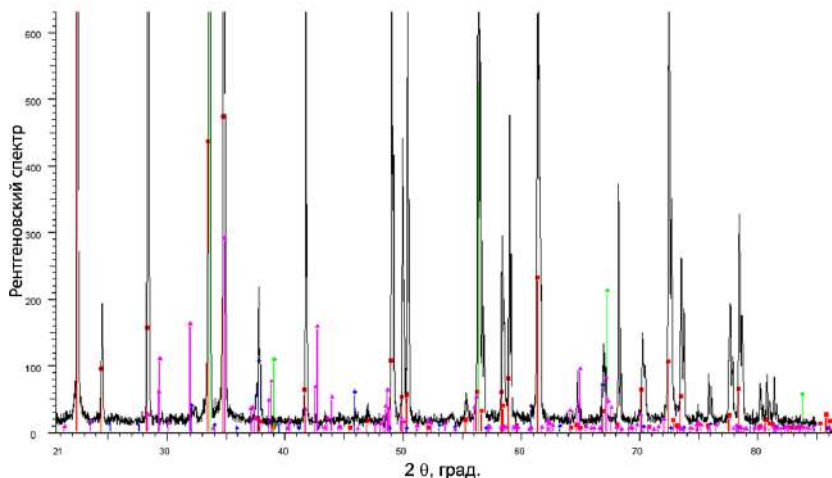


Рис. 5.29. Рентгенограмма брикета после диссоциации

Термодинамическая модель взаимодействия в системе оксид лития–алюминий была построена с использованием пакета программного обеспечения «ThermoDyn v.3.5». Расчеты проводили в соответствии со стехиометрией реакции (5.9), т.е. при соотношении $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al} = 3:2$, а также при соотношении 1:1 и 2:3, что соответствует 50 и 100%-ному избытку восстановителя в шихте. Расчеты показали, что сравнительно небольшое (в 2 раза) увеличение относительного содержания алюминия в шихте практически не влияет на результаты термодинамических расчетов. Гораздо более выраженное влияние на характер взаимодействия в изучаемой системе оказывает давление в системе. Для примера на рис. 5.30 приведен расчет зависимости фазового состава от температуры при реализации процесса в вакууме.

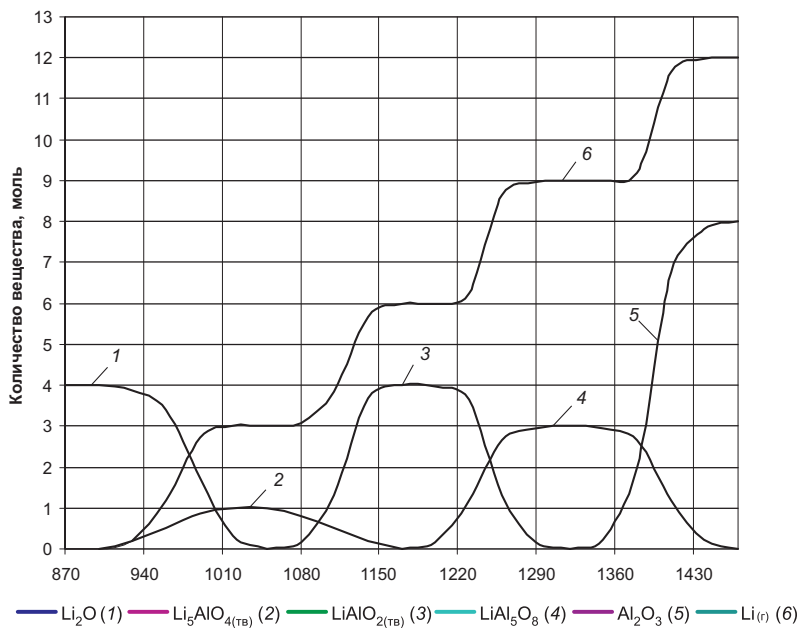
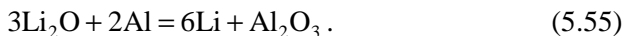
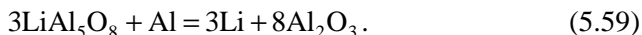
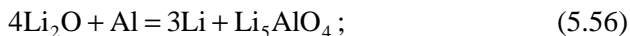


Рис. 5.30. Зависимость равновесного количества фаз от температуры для системы Li_2O – Al при давлении 10 Па

Восстановление оксида лития алюминием может быть представлено суммарной реакцией



Кроме того, в соответствии с принципом Байкова возможно протекание следующих реакций:



Анализ диаграммы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ показал, что при температуре 1055 °С образуется легкоплавкая эвтектика, состоящая из смеси пятилитиевого алюмината и моноалюмината лития. Следовательно, для избежания образования жидкой фазы восстановление оксида лития необходимо осуществлять в 2 стадии: на первой стадии проводится восстановление оксида лития до получения смеси из пятилитиевого алюмината ($30 \pm 5\%$) и моноалюмината лития ($70 \pm 5\%$) по реакциям (5.56), (5.57); на второй стадии – восстановление лития из полученной смеси алюминатов лития по реакциям (5.58), (5.59). В случае получения лития по реакции (5.55), т.е. в одну стадию восстановления, образуется жидкая фаза, и брикет полностью расплавляется.

Нами было изучено влияние основных технологических факторов на скорость и степень восстановления оксида лития в режиме совмещенного процесса «диссоциация–восстановление».

На рис. 5.31 показана зависимость степени диссоциации и степени восстановления оксида лития при совмещенном процессе «диссоциация-восстановление» от времени.

Для первой и второй стадий процесса были получены кинетические зависимости. При обработке данных на ПК были оценены значения энергии активации для испарительного и диффузионного режимов процессов восстановления лития из оксида лития и смеси алюминатов лития. Для первой стадии восстановления:

$$E_{\text{исп}} = 136,59 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{\text{дифф}} = 210,1 \text{ кДж/моль},$$

для второй стадии восстановления:

$$E_{\text{исп}} = 135,96 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{\text{дифф}} = 212,2 \text{ кДж/моль}.$$

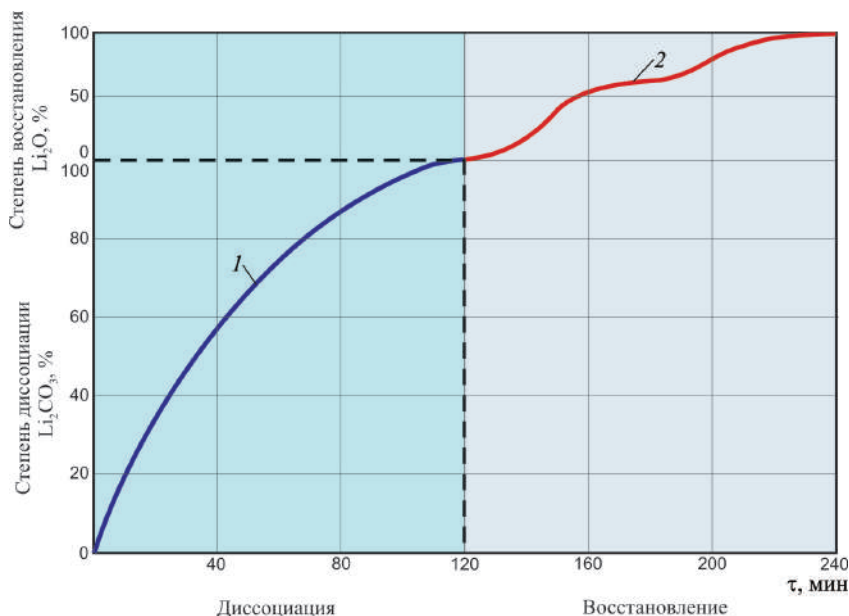


Рис. 5.31. Зависимость степени диссоциации карбоната лития (1) и степени восстановления оксида лития (2) от времени

Необходимо отметить тот факт, что энергия активации в обоих случаях весьма близка по своему значению теплоте испарения лития 135,3 кДж/моль при температуре кипения 1300 °С.

В результате экспериментальной работы по исследованию алюминотермического процесса получения лития по способу «диссоциация-восстановление» предложена технологическая схема, показанная на рис. 5.32, и основные технологические показатели:

1-я стадия – диссоциация карбоната лития:

- температура нагрева – от 700 до 740 °С;
- время синтеза – 3...3,5 ч;
- остаточное давление – 15...20 Па;
- контрвакуум печного пространства – нет.

2-я стадия – алюминотермическое восстановление оксида лития до смеси алюминатов:

- температура – 940...950 °С;
- время восстановления – 2...2,5 ч;
- остаточное давление – 10...15 Па;

– контрвакуум печного пространства – 13,3 кПа.

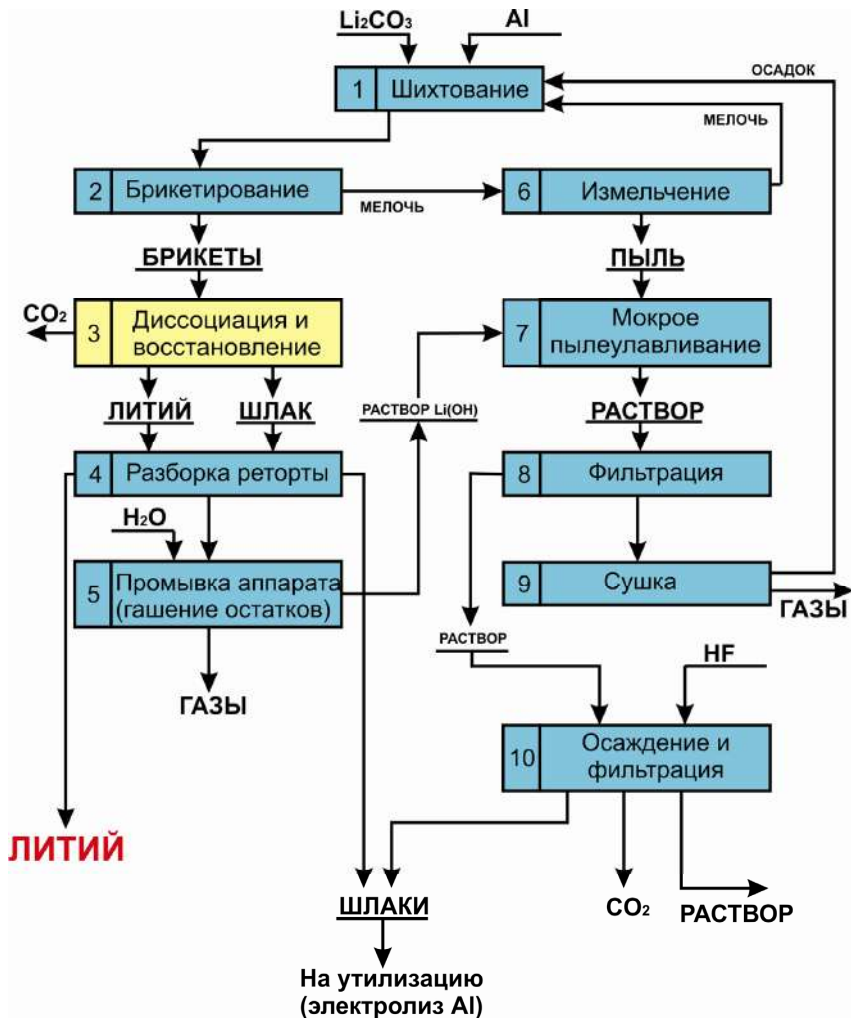


Рис. 5.32. Технологическая схема получения лития совмещенным процессом «диссоциация-восстановление» карбоната лития

3-я стадия – алюминотермическое восстановление смеси алюминатов лития:

- температура – 1200...1250 °C;
- время восстановления – 3...3,5 ч;

- остаточное давление – 1,3...10 Па;
- контрвакуум печного пространства – 10 кПа.

Библиографический список

1. *Остроушко Ю.И., Кузнецов М.А., Самойлов В.А.* //Атомная техника за рубежом. 1984. № 6. С. 16–18.
2. *Стефанюк С.Л.* Металлургия магния и других легких металлов. М.: Металлургия, 1987. 200 с.
3. *Shrikant C. Nagpure, Bharat Bhushan, Suresh Babub.* Scanning spreading resistance characterization of aged Li-ion batteries using atomic force microscopy // Scripta Materialia. 2009. Vol. 60. P. 933–936.
4. *Jiang Junwei, Dahn J.R.* Effects of solvents and salts on the thermal stability of LiC_6 // Electrichim. Acta. 2004. Vol. 49. N 26. P. 4599–4604.
5. *Kroll W.J., Schlecten J.W.* Laboratory preparation of lithium metal by vacuum metallurgy // Metals Technol. 1947. Vol. 14. N 4. P. 2179–2187.
6. *Stauffer R.* Production lithium metal from spodumene in vacuum // Metals Technol. 1947. Vol. 14. N 6. P. 1–10.
7. А.с. 142430 СССР. Способ получения металлического лития / А.С. Микулинский, Т.С. Шибнева. Оpubл. 29.08.1955.
8. *Федоров Т.Ф., Шамрай Ф.И.* О получении чистого лития / VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция неорганической химии и технологии. М.: АН СССР, 1954. С. 82.
9. *Микулинский А.С., Кожевников Г.Н.* К восстановлению окиси лития алюминием // Редкие щелочные элементы. Новосибирск, 1967. С. 343–349.
10. *Кожевников Г.Н.* О получении щелочных металлов углетермическим методом // Журн. приклад. хим. 1965. Т. 38. № 3. С. 465–470.
11. *Федоров Т.Ф., Шамрай Ф.И.* Физико-химические основы вакуумтермии лития // Применение вакуума в металлургии. М., 1960. С. 137–142.
12. А.с. 415332 (СССР). Способ получения магниелитиевых сплавов / А.Ю. Тайц, А.Г. Переничай. Оpubл. 15.11.1974.
13. *Мацусита Ф.* Производство лития на заводе «Хондзе» фирмы «Хондзе-аэн» // J. Mining and Met. Just. Japan. 1968. Vol. 84. N 693. P. 1032–1033.
14. Технология получения лития и его соединений из вторичного литиевого сырья и разработка отдельных узлов аппаратурно-

технологической схемы для полупромышленных испытаний: Отчет / МИСиС; Рук. работы В.К. Кулифеев. М., 1987. С. 88–155.

15. Ватулин И.И. Технология получения лития и его соединений из вторичного литиевого сырья: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1986. 189 с.

16. Сидоров Л.М., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: МГУ, 1985. 206 с.

17. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 1986. 347 с.

18. Fisher. Albert K. Atmospheric Pressure Synthesis for LiAlO_2 // Inorganic Chemistry. 1977. Vol. 16. N 4. P. 71–73.

19. Крамер Х. Математические методы статистики. М.: Мир, 1975. 648 с.

20. Ginestra L.A., Jacono M.L., Porta P. The preparation characterization and thermal behavior of some lithium aluminium oxides Li_3AlO_3 and Li_5AlO_4 // J. Therm. Anal. 1972. Vol. 4. No 1. P. 5–17.

21. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 620 с.

22. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.

23. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справ. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1993. 303 с.

24. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термохимия: Пер. с англ. М.: Металлургия. 1982. 392 с.

25. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба. 1977. 262 с.

26. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.

27. Будников В.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1971. 488 с.

28. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1987. 208 с.

29. Гвелесиани Г.Г. Закономерности металлотермического восстановления окислов в вакууме. Тбилиси: Сабчата сокартвело, 1971. 160 с.

30. Доронин Н.А. Кальций. М.: Атомиздат, 1960. 86 с.

31. Григорович В.К. Строение и свойства жидких металлов. М.: Металлургия, 1975. 81 с.

32. *Малютина Т.М., Конькова О.В.* Технический анализ в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия, 1977. 208 с.

33. *Кулифеев В.К., Ухлинов Г.А.* // Цветная металлургия. 1969. № 2. С. 72–73. (Изв. высш. учеб. заведений.)

34. *Миклушевский В.В., Ватулин И.И.* Технология переработки литиевых отходов // Экология и промышленность России. 2003. № 1. С. 23–25.

35. *Кулифеев В.К., Тарасов В.П., Миклушевский В.В.* Новые тенденции в развитии металлургии лития // Технология металлов. 2003. № 2. С. 9–13.

36. *Миклушевский В.В., Ватулин И.И., Кулифеев В.К.* Научные и технологические основы получения лития из техногенного сырья // Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование: Материалы российско-японского семинара. М.: МГУУ, 2003. С. 314–331.

37. *Миклушевский В.В., Ватулин И.И., Кулифеев В.К.* Технология комплексной переработки литийсодержащего сырья // Научно-технологическое обеспечение деятельности предприятий, институтов и фирм: Материалы науч.-практ. семинара. М.: МГУУ, 2003.

38. *Миклушевский В.В.* Научные и технологические основы комплексной утилизации вторичного литийсодержащего сырья совмещенным процессом синтеза и восстановления алюминатов лития: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИСиС, 2003 (ДСП).

39. Пат. 2205240 РФ. Способ получения лития и устройство для его осуществления (варианты) / В.К. Кулифеев, В.В. Миклушевский, В.П. Тарасов. 2003.

40. *Миклушевский В.В., Ватулин И.И.* Установка для вакуум-термического получения лития из продуктов переработки литийсодержащих отходов // Экология и промышленность России. 2003. № 3. С. 36–38.

41. *Тарасов В.П.* Физико-химические основы и технология утилизации литиевых химических источников тока военного применения: Автореф. дис. ... д-ра. техн. наук. М.: МИСиС, 2002 (ДСП).

42. *Баженов А.А.* Разработка технологии получения металлического лития совмещенным процессом «диссоциация-восстановление» карбоната лития: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2009. 167 с.

43. *Самотейкин В.В.* Исследование процессов окисления твердого и жидкого алюминия: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1971.

6. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ВАКУУМНОГО ПРОЦЕССА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИЯ

Подводя итоги физико-химических исследований по вопросам переработки литиевых ХИТ, следует отметить, что гидрометаллургические процессы предлагаемой технологии могут быть осуществлены с использованием стандартного гидрометаллургического оборудования. Синтез алюминатов лития также может быть проведен на стандартном оборудовании. Для алюминотермического процесса получения лития, предложенный НИТУ «МИСиС» необходима разработка и изготовление нестандартного оборудования.

Ранее при изучении физико-химических основ металлотермического получения щелочных металлов [1–3] были предприняты попытки аппаратурного оформления предлагаемых процессов. Были предложены и запатентованы [4–7] устройства для получения щелочных и щелочно-земельных металлов алюминотермическим восстановлением в вакууме с последующей конденсацией и переплавкой металла в одном аппарате. Достаточно интересна установка [8], позволяющая в одном аппарате получать литий и проводить его дистилляцию.

Ряд работ [9, 10] посвящен разработке более эффективных и производительных вакуумных печей. Обоснованно отмечалось, что реализация преимуществ вакуум-термических процессов получения лития возможна при использовании высокоэффективного вакуум-термического оборудования. При относительно небольшом содержании лития в шихте для восстановления при попытке увеличения удельной производительности резко возрастает объем шихты. Это увеличивает время прогрева всей массы шихты до температуры начала восстановления. В этом случае [10] предусматривали помещение дополнительного нагревателя в центральную часть шихтового пространства. Были разработаны варианты непрерывно действующих вакуум-термических установок для получения щелочных металлов [11].

Обзор конструкторских разработок в области вакуум-термического получения щелочных и щелочно-земельных металлов

показывает их относительную сложность, что не позволяло в предшествующие годы реализовать широкое промышленное внедрение. В настоящее время металлотермическое получение в условиях вакуума освоено для рубидия, цезия, стронция и бария, масштаб производства которых невелик. Мала также единичная производительность аппаратов.

Реализация разработанного в НИТУ «МИСиС» инновационного способа получения лития, основанного на алюминотермическом восстановлении, требует разработки новых конструкций аппаратов для реализации высокотемпературного вакуум-термического процесса.

6.1. Технологические параметры процесса

Параллельно с научно-исследовательскими работами в области вторичной металлургии лития в НИТУ «МИСиС» проводились работы по проектированию конструкций аппаратов по алюминотермическому получению лития.

При разработке таких аппаратов важное значение имеет выбор конструкционных материалов, особенно для узлов, соприкасающихся с расплавленным литием и его парами при высоких температурах. Это важно как с точки зрения устойчивости и надежности работы проектируемых аппаратов, так и с точки зрения чистоты получаемого лития.

В процессе работы исследовались все более богатые по литию соединения вплоть до последних разработок по использованию оксида лития, получаемого при диссоциации карбоната лития в режиме совмещенного способа «диссоциация-восстановление». Технологические показатели процесса восстановления вне зависимости от исходного продукта остаются примерно одинаковыми по температуре и остаточному давлению в системе. Поэтому любой из проектируемых аппаратов будет отличаться только удельной производительностью. Выход лития при восстановлении зависит от многих факторов: температуры процесса, избытка восстановителя, времени процесса, остаточного давления в аппарате. Выход лития, близкий к 100 %, можно получить при 1200...1250 °С за 4...5 ч. Температура 1200 °С является предельной с точки зрения выбора конструкционных материалов, особенно работающих в вакууме. Наиболее рациональной надо считать температуру в рабочей зоне не более 1200 °С.

В технологическом плане можно принять выход лития 94...96 %, что значительно сократит время работы аппаратуры при высокой

температуре и низком остаточном давлении. В этих условиях в шлаке, состоящем, в основном, из оксида алюминия, содержится не более 1,0 % лития. Такой шлак выгодно использовать для корректировки электролита алюминиевых ванн [12]. Известно, что добавка солей лития в криолит-глиноземный расплав позволяет увеличить производительность и улучшить экономические показатели процесса производства алюминия. При этом повышается электропроводность электролита, температура ликвидуса снижается примерно на 6 %, уменьшаются растворимость металла в электролите и выделение фторидных газов в атмосферу, что улучшает экологическую обстановку в районе предприятий электролитического получения алюминия. В США более 75 % предприятий алюминиевой промышленности используют литиевые добавки при электролизе алюминия.

Шлак алюминотермического получения лития состоит из оксида алюминия, металлического алюминия (избыток восстановителя) и лития в виде смеси алюминатов лития. Следовательно, при использовании таких шлаков при электролизе алюминия утилизируются все составляющие шлака, и технологическая операция восстановления лития по алюминотермическому способу становится малоотходной.

Повышение температуры процесса выше 1200 °С может улучшить кинетику процесса, но есть опасность загрязнения лития алюминием за счет образования субоксидов алюминия и их диспропорционировании на конденсаторе [13].

Наличие других примесей зависит как от чистоты исходных продуктов, так и от коррозионной стойкости выбранных конструкционных материалов.

Исследования показали, что достаточно высокие скорости восстановления и испарения лития из шихты достигаются при остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. (~13 Па). Такое остаточное давление может быть достигнуто при работе только лишь форвакуумных насосов, но скорость откачки таких насосов в этом интервале давлений невысока, поэтому возможно придется устанавливать диффузионные насосы. Однако практика алюминотермического получения стронция и бария показала, что можно использовать только форвакуумные насосы, так как первые порции паров активного металла, реагируя с остаточной атмосферой внутри аппарата, снижают давление в аппарате. В этом случае достаточно поддерживать высокую герметичность аппаратов восстановления.

Для расчета объема реакционного пространства, которое, в свою очередь, определяет производительность оборудования, необходимо знать плотность брикетов и насыпную массу. Анализ влияния давления прессования шихты на плотность брикетов показал, что оптимальным следует считать (для шихты разного состава) 100...250 МПа. В промышленных условиях для увеличения производительности придется ставить для брикетирования пресс-автоматы. Известно, что при наличии в составе шихт порошка алюминия наблюдается «задир» матриц пресс-форм. Поэтому следует рекомендовать таблеточные машины, но при этом как сами брикеты, так и их плотность будут иметь несколько худшие показатели. При брикетировании на автоматах при указанном давлении плотность брикетов, например для шихты, состоящей из Li_5AlO_4 и Al , составляет $1,7 \text{ г/см}^3$. При давлении прессования $\sim 100 \text{ МПа}$ (таблеточные машины) плотность брикетов падает до $1,50...1,55 \text{ г/см}^3$. При этом насыпная масса брикетов составляет только $0,6...0,8 \text{ г/см}^3$.

Остаточное давление в проектируемом аппарате должно быть оценено и с точки зрения устойчивости материала реторты, работающей при температурах до 1200°C . Известно, что аппараты, работающие длительное время под разряжением и при высоких температурах, окисляются и деформируются. Для устранения таких негативных явлений в промышленности используются ряд приемов: обмазка поверхности реторт или алютирование, правка реторт после определенного цикла использования, применение контрвакуума, применение иных материалов реакционных аппаратов и нагревательных элементов.

На основе экспериментальных данных для разных схем алюминотермического получения лития установлены следующие технологические параметры:

- температура в рабочей зоне шихты – $1150...1200^\circ\text{C}$;
- время процесса для получения – $5...10 \text{ ч}$;
- выход лития – $95...96 \%$;
- остаточное давление – $5...13 \text{ Па}$;
- насыпная масса брикетов – $0,6...0,8 \text{ г/см}^3$.

Проведение алюминотермического восстановления лития в режиме совмещенных процессов имеет те же технологические показатели за исключением длительности процесса:

- синтез или диссоциация ($300...750^\circ\text{C}$) – $3...6 \text{ ч}$;
- восстановление ($1150...1200^\circ\text{C}$) – $4...6 \text{ ч}$.

6.2. Выбор конструкционных материалов для узлов вакуумного аппарата алюминотермического получения лития

Коррозионная активность лития как в жидком, так и в газообразном состоянии весьма велика. Выбор конструкционных материалов в связи с этим ограничен. Первые разработки по стойкости материалов в литии появились в связи с возможным использованием изотопа лития-7 в качестве теплоносителя в ядерных реакторных установках [14].

Анализ литературных данных показал, что максимальной стойкостью в жидком литии обладают ниобий и молибден. Растворимость молибдена даже при 1200 °С составляет 0,1...0,03 % масс., при 1000 °С – 10^{-3} ... 10^{-4} % масс. [15, 16]. Величины того же порядка наблюдаются и для ниобия. Достаточно удовлетворительная стойкость в жидком литии чистого железа (армко-железа), титана, циркония, растворимость которых оценивается от сотых до тысячных долей процента.

Необходимо отметить, что наблюдается значительный разброс экспериментальных данных. Это связано с использованием в экспериментах лития различной чистоты. Наиболее надежны данные работы [15], авторы которой использовали литий с содержанием примесей не более 0,02 %. В работе [14] приводятся данные по коррозионной стойкости различных сталей в жидком литии при 830 °С в течение 230 ч. Чистота лития составляла 98,9 %. Стойкость простых сталей зависит от содержания в них углерода. Удовлетворительной стойкостью обладает железо с 0,04 % углерода. Стали марок 20 и 45 не обладают коррозионной стойкостью. Для хромоникелевых сталей марок 4Х14Н14В2М и Х20Н14С2 скорость коррозии составляет $0,06 \text{ г/см}^2$ в год.

Отмечается, что армко-железо стоит в 2 раза лучше, чем нержавеющие стали, а марка стали ЭП-753 в 2 раза лучше, чем армко-железо. Сталь этой марки хорошо обрабатывается.

Значительное влияние на стойкость сталей в жидком литии оказывают примеси внедрения, которые увеличивают скорость коррозии в 1,5–3 раза [15]. В работах [16–18] отмечается, что если литий загрязнен азотом, стойкость даже таких металлов, как молибден, никель, ниобий, резко снижается из-за образования комплексов типа $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{N}_2$. В условиях вакуумного получения и сплавления лития при

соответствующем контроле атмосферы в аппарате загрязнения лития азотом не наблюдается.

Цитируемые выше работы проводились в рамках исследований по использованию жидкого лития-7 в качестве теплоносителя в реакторах на быстрых нейтронах, где литий должен работать длительное время.

В условиях процесса алюминотермического получения металла жидкий литий будет находиться в контакте с узлами проектируемого аппарата непродолжительное время (только в момент расплавления конденсата лития). В практике электролитического получения лития его разливка осуществляется в условиях получения защитной пленки на поверхности металла. При алюминотермическом процессе разливку лучше всего осуществлять в защитной атмосфере очищенного аргона. Для снижения его расхода процесс можно проводить при давлении аргона $0,1 \cdot 10^4 \dots 0,2 \cdot 10^4$ МПа. Поэтому в проектируемом аппарате должна быть предусмотрена разгрузка лития из конденсатора в изложницу в защитной атмосфере инертного газа.

В этом случае с расплавленным литием будут контактировать следующие узлы: конденсатор, сливная воронка и изложница. Продолжительность операции разгрузки в зависимости от типа и производительности аппарата может составлять 1...3 ч. В этих условиях основное внимание следует обратить не на стойкость материалов этих узлов, а на возможность загрязнения в результате контакта с ними получаемого лития. Для этих узлов в проектированном аппарате следует рекомендовать малоуглеродистые стали.

Более сложен выбор материала для узлов, соприкасающихся с газообразным литием из-за его длительного контакта с ними при температурах до 1200 °С.

Парциальное давление паров лития над чистым литием составляет более $0,1 \cdot 10^4$ МПа. Над шихтовыми составами алюминаты лития (карбонат лития)–алюминий давление паров лития составляет порядка $0,7 \cdot 10^2 \dots 0,9 \cdot 10^2$ МПа. Следовательно, содержание паров лития будет незначительно, но время контакта составит несколько часов в зависимости от массы и состава шихты. Под действием паров лития будет находиться внутренняя поверхность реторты, шихтовая корзина, экраны и, в меньшей степени, конденсатор, так как после начала процесса он будет покрыт слоем сконденсировавшегося лития и последующая конденсация будет проходить на поверхности твердого

лития. Шихтовую корзину можно изготавливать из малоуглеродистой стали и время от времени менять как малоценную деталь. Экраны лучше делать из молибдена, титана или ниобия. Реторта должна быть изготовлена из жаропрочной и окалиностойкой стали.

Опыт работы с литьем в промышленности показал, что узлы охлаждения аппаратов водой лучше выполнять открытого типа (охлаждение орошением). Охлаждение закрытого типа (водяная рубашка) не позволяет вести визуальную оценку текущего состояния поверхности и вовремя замечать трещины или каверны в стенках аппарата, что чревато попаданием воды в реакционную зону с последующим взрывом.

6.3. Анализ промышленных вакуум-термических процессов и их аппаратного оформления

Проектирование вакуум-термических аппаратов сопряжено с определенными трудностями. Известно, что тепловые условия, особенно применительно к вакуум-термическим установкам, плохо моделируются при переходе от лабораторных к более крупным аппаратам. Тепловые расчеты таких аппаратов недостаточно точны. Поэтому новые промышленные аппараты приходится совершенствовать, экспериментируя на самом аппарате.

Быстрее и надежнее проанализировать современные вакуум-термические аппараты, которые близко подходят к требуемым технологическим параметрам, и на их основе осуществлять проектирование аппаратов для алюминотермического получения лития.

Если рассматривать металлы, имеющие достаточно высокое давление паров при температурах до 1200 °С, то к ним надо отнести щелочные и щелочно-земельные металлы, цинк, некоторые редкоземельные металлы. Из щелочных металлов калий и натрий получают электролитическим способом. Магний и кальций в Российской Федерации также получают по способу электролиза расплавленных солей. В промышленном масштабе алюминотермическим восстановлением оксидов в вакууме получают стронций и барий. Существует практика отгонки магния из титановой губки и кальция из кальциевого сплава, получаемого электролизом на жидком медном катоде [19, 20].

В табл. 6.1 приведены некоторые данные для анализируемого класса металлов.

Таблица 6.1

Температуры плавления и кипения некоторых металлов, °С

Металл	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Al
$T_{пл}$	650	852	770	710	181	660
$T_{кип}$	1107	1484	1380	1640	1340	2520

Важной технологической характеристикой этих металлов является давление их паров при различных температурах (рис. 6.1). Литий может быть получен вакуумной металлотермией легче, чем кальций и барий, производство которых, как сказано выше, освоено в промышленных масштабах. Для разработки аппарата восстановления полезно сравнить некоторые технологические данные промышленных процессов восстановления или отгонки этих металлов (табл. 6.2).

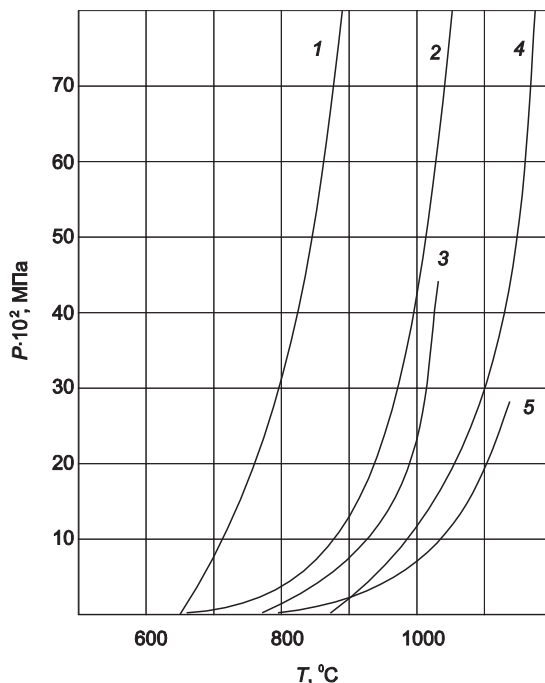


Рис. 6.1. Зависимость давления паров металлов от температуры:
1 – магний; 2 – литий; 3 – стронций; 4 – кальций; 5 – барий

Таблица 6.2

Сравнительные данные некоторых промышленных вакуум-термических процессов

№ п/п	Технологические показатели	Отгонка Mg из титановой губки	Отгонка Ca из ших- ты восста- новления ZrO ₂	Отгонка Ca из сплава Cu-Ca	Удаление Li из шихты восстановле- ния K ₃ RCl ₆	Получение Ba (Sr) из шихты BaO + Al (SrO-Al)	Получение лития из шихты алю- минаты + Al
1	Температура процесса, °C	980	1100	1180	1150	1150	1170
2	Температура, при которой $P_{Me} = 1,3 \cdot 10^4$ Па, °C	892	1200	1200	1098	1130	1098
3	Остаточное давление, Па	9,3	1,3	1,3	1,3	0,13...1,3	0,13...1,3
4	Время процесса, ч	65...70	1	4...4,5	4...4,5	5...6	4...8
5	Температура на конденсаторе, °C	500...600	500	500	150	450...500	150
6	Контрвакуум	(5,3...6,6)·10 ³	7...10	Нет	7,9·10 ³	(1,3...2,6)·10 ⁴	(1,3...2,6)·10 ⁴
7	Материал реторты	12X18H10T	ЭЯ-IT	12X18H10T	12X18H10T	12X18H10T	12X18H10T
8	Материал конденсатора	12X18H10T	—	Ст 3	Титан	12X18H10T	Ст ЭП-753
9	Размер реторты, мм: диаметр высота	1000 2300	1000 2300	327 1600	646 2000	370 1900	По проекту
10	Размер конденсатора, мм: диаметр высота	1000 2300	460 600	327 800	865 1200	260 250	По проекту

Анализ промышленных процессов [21–23] показал, что для алюминотермического получения лития может быть в первом приближении использована аппаратура всех рассматриваемых процессов. Трудность заключается в том, что температура плавления лития 181 °С, поэтому необходимо поддерживать температуру на конденсаторе не выше 150...160 °С. Кроме того, литий обладает наименьшей из всех металлов плотностью 0,51 г/см³, поэтому конденсатор должен обладать значительной поверхностью для создания возможности конденсации большого количества лития не очень толстым слоем, исключая возможность плавления уже сконденсированного лития во время процесса восстановления. Большая теплопроводность лития позволяет наращивать большой слой конденсата. Но это должно определяться опытным путем.

Таким образом, при выборе аппарата-прототипа главным критерием становится производительность установки, рассчитываемая по объему загружаемой шихты.

6.4. Анализ эксплуатации промышленных вакуум-термических установок

Вакуум-термическое получение стронция и бария. Аппарат периодического действия для вакуум-термического получения стронция и бария алюминотермическим восстановлением их оксидов [21] представляет собой вакуумную электропечь с размещенным внутри нее реактором, в котором установлена корзина для шихты. В нижней части реактора устанавливается изложница для слива металла. На реактор устанавливается конденсатор-плавитель, в центральной части которого расположен нагреватель для сплавления металла в изложницу. При повышении температуры до 1100...1200 °С барий (стронций) возгоняется и осаждается на водоохлаждаемой поверхности конденсатора. Металл затем расплавляется и собирается в изложницу, где затвердевает в виде слитка.

Использование этого аппарата для алюминотермического получения лития затруднено по ряду причин. Во-первых, высокая температура в зоне конденсатора (400...500 °С), которая может быть снижена двумя путями: увеличением расхода охлаждающей воды и установкой дополнительных экранов. В принципе, это решаемые задачи. Во-вторых, внутренний объем аппарата по отношению к объему загружаемой шихты довольно велик, что предполагает использование высокопроизводи-

тельных, а значит, более мощных и дорогих вакуумных насосов. И главное – это низкая производительность в случае использования менее плотной шихты из алюминатов и меньшей ее теплопроводности. Предварительные расчеты показали, что производительность таких аппаратов по литию может составить всего 2...3 кг за цикл.

Вакуумная сепарация титановой губки. Принципиально аппарат для вакуумной сепарации состоит из двух одинаковых по конструкции и материалу реторт цилиндрической формы со сферическим днищем. Каждая из двух реторт аппарата сепарации в процессе магнетермического получения титановой губки поочередно работает то как реактор восстановления для получения реакционной массы, то как конденсатор для конденсации Mg и $MgCl_2$ при высокотемпературной вакуумной сепарации реакционной массы. Аппарат сепарации состоит из следующих основных частей: электропечи с тремя зонами спиралей нагрева по вертикали, нижней реторты-реактора с реакционной массой, верхней реторты-конденсатора с водоохлаждаемым холодильником, теплового экрана-вставки, изолирующего нагреваемую нижнюю реторту от охлаждаемой верхней, и вакуумной системы. В работах [22, 23] описан модернизированный аппарат, предназначенный для получения лития алюминотермическим восстановлением моноалюмината лития.

Минимальный размер реторты, серийно выпускаемой в настоящее время: длина 2300 мм, наружный диаметр 1000 мм. В такую реторту можно поместить 400...450 кг шихты. В случае восстановления моноалюмината лития производительность может составить 30...35 кг за цикл. В случае восстановления Li_5AlO_4 , учитывая более высокое содержание лития в шихте, потребуется либо снизить количество загружаемой шихты до 200...250 кг, либо изменить конструкцию конденсатора и изложницы. Необходимо отметить, что в случае уменьшения одноразовой загрузки значительно ускорится прогрев шихты и, как следствие, уменьшится общее время цикла восстановления.

В НИТУ «МИСиС» был выполнен проект установки на основе аппарата титанового производства. За основу была принята реторта минимального размера, выпускаемая в то время промышленностью. Исходя из малой теплопроводности оксидной шихты, форма загрузочной корзины была принята в виде кольца толщиной в 200 мм. Эскиз реторты с размерами шихтовой корзины представлен на рис. 6.2, а реторты в сборе с конденсатором – на рис. 6.3.

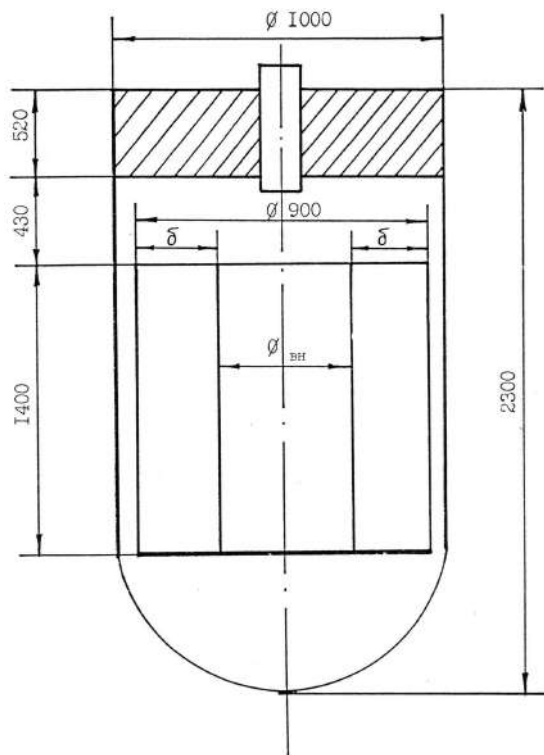


Рис. 6.2. К выбору размеров шихтовой корзины

В дальнейшем на основе эскизного проекта в НИТУ «МИСиС» был изготовлен опытный образец установки алуминотермического получения лития. Установка в сборе показана на рис. 6.4. На установку получено авторское свидетельство [22]. Описание установки и порядок выполнения работ приведены в работе [23]. Производительность установки в зависимости от содержания лития в исходной шихте может достигать 50 кг лития за цикл. Такая установка может быть востребована в крупнотоннажных производствах на предприятиях вторичной металлургии лития или в основном литейном производстве при замене электролитического на алуминотермический способ получения лития.

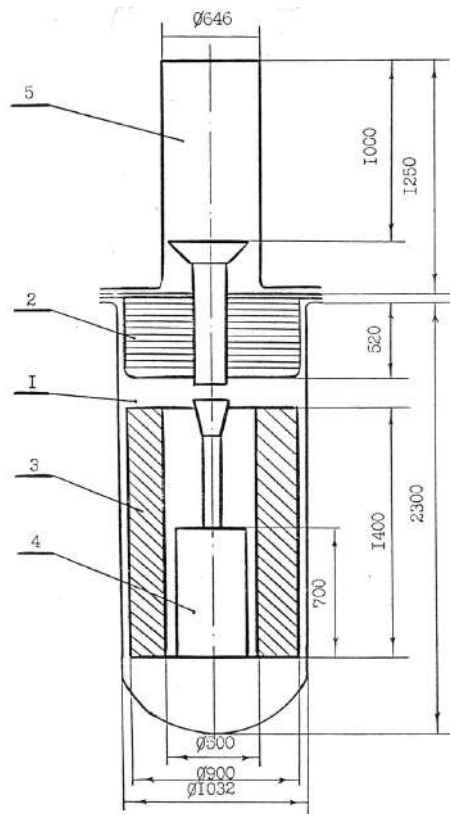


Рис. 6.3. Эскиз аппарата алюминотермического получения лития на основе установки вакуумной сепарации титановой губки:

1 – реторта; 2 – крышка-экрaн; 3 – шихтовая корзина;
4 – контейнер; 5 – конденсатор

Проект установки алюминотермического получения лития производительностью до 50 кг имеет недостаток, заключающийся в том, что контейнер для слива конденсата находится в зоне печи с температурой 1200 °С. При этой температуре давление паров лития будет достигать значительной величины. Чтобы исключить потери уже полученного металла, установку после прекращения процесса восстановления придется охлаждать. Это удлинит процесс, значительно снизит цикловую производительность и повысит расход энергии и охлаждающей воды на единицу продукции.

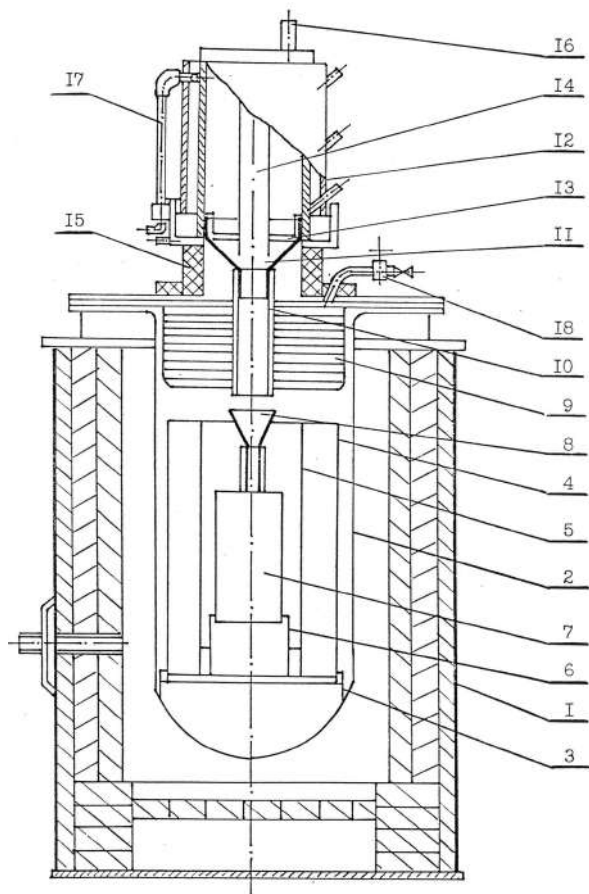


Рис. 6.4. Установка для алюминотермического получения лития:
 1 – электропечь; 2 – реторта; 3 – подставка под шихтовую корзину;
 4 – шихтовая корзина; 5 – внутренняя перфорированная поверхность
 корзины; 6 – подставка под приемник металла; 7 – приемник для
 слива металла; 8 – воронка для слива металла; 9 – экраны;
 10 – паропровод; 11 – воронка для слива; 12 – съемный кожух
 водяного охлаждения; 13 – конденсатор; 14 – патрон для ввода
 нагревателя; 15 – теплоизоляция; 16 – патрубок вакуумный;
 17 – подвод охлаждаемой воды; 18 – патрубок для ввода аргона

Был выполнен проект установки с выносным конденсатором, который устраняет отмеченные выше недостатки. Эскизный чертеж такого аппарата показан на рис. 6.5.

Рис. 6.5. Установка для алюминотермического получения лития с выносным конденсатором

Вакуумные установки, показанные на рис. 6.4 и 6.5, рассчитаны на высокую производительность по литью. Как уже отмечалось, вакуумные высокотемпературные установки плохо моделируются по тепловым условиям. Опробование этих установок в промышленных условиях потребует значительных усилий и времени. Поэтому было решено выполнить проект малогабаритной вакуумной установки, на которой можно было бы в опытном варианте уточнить технологические показатели алюминотермического способа получения литья и смоделировать тепловые условия процесса.

Вакуумное удаление кальция из медно-кальциевого сплава. Основываясь на данных, приведенных в табл. 6.2, за прототип была взята установка по отгонке кальция из медно-кальциевого сплава.

Металлический кальций в России получают электролизом CaCl_2 с выделением кальция на медном катоде [19]. Обогащенный кальцием сплав подвергают вакуумной обработке с отгонкой кальция и осаждением его на охлаждаемом конденсаторе. Установка много лет эксплуатируется в промышленных условиях в производстве кальция. Технологические параметры практически идентичны с разрабатываемым алюминотермическим способом получения литья, что видно из табл. 6.3.

Таблица 6.3

Сравнительные технологические параметры отгонки кальция и получения литья

Технологические параметры	Ca	Li
Температура процесса, °C	1180...1200	1170...1200
Температура плавления, °C	850	186
Температура на конденсаторе, °C	500...600	150...160
Плотность, г/см ³	1,55	0,531

Однако условия конденсации резко различны, так как велика разница в температурах плавления этих металлов. В работе [25] описан модернизированный аппарат на базе установки для дистилляции кальция, предназначенный для алюминотермического получения литья из моноалюмината. Розовая загрузка аппарата составляет 65 дм³ шихты.

При проектировании опытной установки применительно к переработке и утилизации отходов литейных ХИТ учитывался их объем на уровне 5...10 т по литью. Такие отходы в настоящее время скапливаются на предприятиях ОАО «НКТБХИТ» (г. Новочеркасск), ОАО «Литий элемент» (г. Саратов), ОАО «НЗХК» (г. Новосибирск).

Для определения вместимости корзины для шихты и производительности установки по литью необходимо найти соотношение меж-

ду ними. Объем шихтовой корзины, учитывая геометрические размеры реторты, равен

$$V_{\text{шихт. кор}} = \pi \left[\left(\frac{D_1}{2} \right)^2 - \left(\frac{D_2}{2} \right)^2 \right] h_1,$$

где D_1 – внешний диаметр шихтовой корзины;
 D_2 – внутренний диаметр шихтовой корзины;
 h_1 – высота шихтовой корзины.

Масса загружаемой в корзину шихты равна

$$m_{\text{шихты}} = V_{\text{шихт. кор}} \rho,$$

где ρ – насыпная плотность брикетов.

Принимая насыпную плотность брикетов после таблеточной машины (диаметр 30 мм, высота 12...13 мм, плотность 1,55 г/см³) равной 0,6 г/см³, масса разовой загрузки шихты в аппарат будет равна

$$m_{\text{шихты}} = \pi \left[\left(\frac{33,6}{2} \right)^2 - \left(\frac{4}{2} \right)^2 \right] \cdot 90 \cdot 0,6 \approx 37 \text{ кг.}$$

Расчет реторты выполнен применительно к шихте состава LiAlO_2 – 83 % и Al – 17 %. Принимая максимальную степень восстановления алюминатов при температуре 1200 °С и продолжительности восстановления 5 ч равной 95 %, из 37 кг шихты указанного состава может быть получено ~3,5 кг металлического лития. Учитывая, что плотность металлического лития равна 0,531 г/см³, объем изложницы, с учетом 30 %-ного запаса по объему, будет равен 19,5 дм³.

Исходя из этого, размеры тороидальной изложницы равны

- высота – 200 мм;
- внутренний диаметр – 50 мм;
- внешний диаметр – 336 мм.

Для расчета площади поверхности конденсатора толщина слоя сконденсированного лития принята 60 мм. При диаметре конденсатора 336 мм высота конденсатора равна 400 мм, что обеспечивает заданную производительность по литию при конденсации металла слоем не более 50...60 мм.

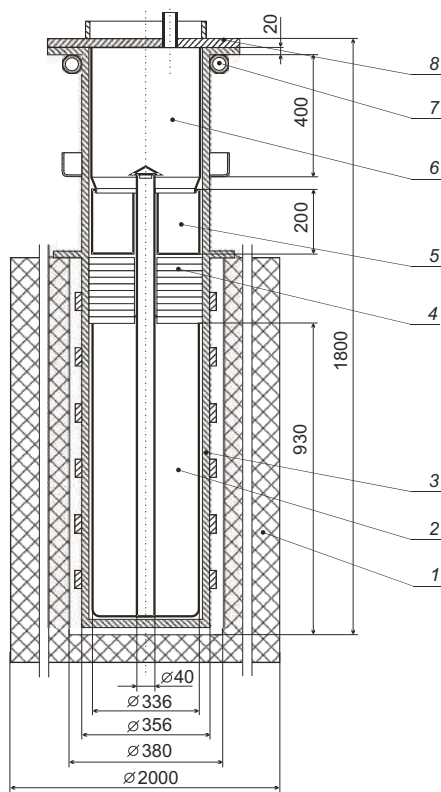


Рис. 6.6. Опытная установка для получения лития алюминотермическим восстановлением в вакууме

Аппарат работает следующим образом (рис. 6.6). В шихтовую корзину 2 загружается шихта в виде таблеток диаметром 30 мм и высотой 12...13 мм, состоящая из моноалюмината лития и порошка алюминия марки ПА-4. Нагруженная шихтой корзина ставится на дно реторты-реактора. На корзину устанавливаются экраны 4, поверх которых ставится кольцевой приемник выплавляемого лития 5. На приемник металла устанавливается экран конденсатора 6. Реторта закрывается крышкой 8. Проверенная на герметичность установка в сборе с помощью тельфера опускается в вакуумную электропечь 1 (рис. 6.7) и начинается выход на режим. Такая печь мощностью 85 кВт работает на заводе по производству металлического кальция. В нашем проекте кальциевая реторта переделана под производство лития.

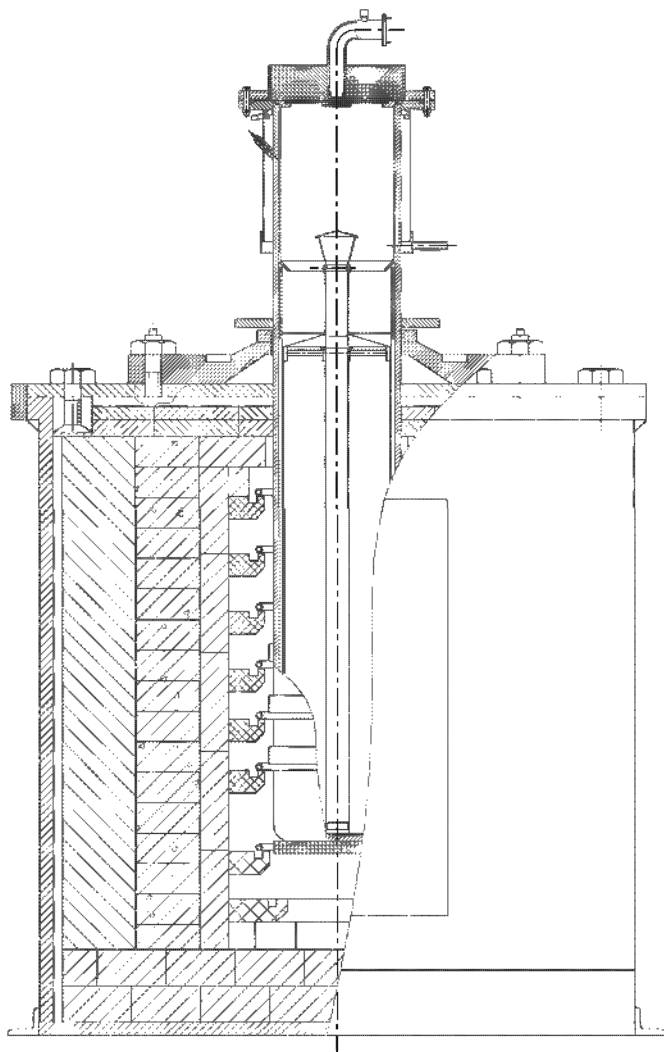


Рис. 6.7. Установка (реторта и печь) для получения
металлического литья

При достижении остаточного давления в реторте-реакторе 10...20 Па температура поднимается до 1160...1200 °С и ведется процесс восстановления. При охлаждении конденсатора использован принцип прямого орошения. По окончании процесса восстановления

отключается водяное охлаждение, реторта-реактор заполняется аргонном. Анализ тепловых условий показал, что при отключении охлаждающей воды за счет аккумулированного тепла происходит конденсация и сконденсированный литий выплавляется в приемник. После этого реторту удаляют из печи и ставят на стеллаж охлаждения, а в разогретую печь ставят новую подготовленную реторту.

Исходя из полученных результатов и учитывая опыт работы аналогичных производств, можно рассчитать временные параметры процесса получения лития предлагаемым способом:

- загрузка шихты и сборка реторты – 1,5 ч;
- вакуумирование – 1,5 ч;
- нагрев и выдержка при температуре восстановления – 5...6 ч;
- расплавление в среде аргона – 2 ч;
- разгрузка реторты ($T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) – 1,5 ч.

При наличии трех реторт и их параллельном использовании в круглосуточном производственном цикле, производительность установки составит 4,5 т лития в год, что, учитывая профилактические работы и плановый ремонт, обеспечит необходимую производительность опытного участка.

На способ алюминотермического получения лития и его аппаратного оформления был получен патент [26]. В патенте предложено две конструкции аппаратов восстановления – вертикальный (см. рис. 6.6) и горизонтальный (рис. 6.8).

Проектирование установки в горизонтальном исполнении преследовало энергосберегающие цели. В общую нагревательную камеру можно поместить два десятка горизонтальных реторт. Такие установки работают в промышленности по получению цинка или магния вакуум-термическим способом [4]. Вариант горизонтального исполнения установки по алюминотермическому получению лития в металле показан на рис. 6.9.

В современных условиях, когда появились высокоэффективные теплоизоляционные материалы в фирме ООО «Научно-производственная фирма «Вак ЭТО» были спроектированы и опробованы различные варианты вакуумных установок, предназначенных для реализации алюминотермического способа получения кальция и лития [27].

На рис. 6.10 показан общий вид экспериментальной установки для восстановления карбоната лития по способу «диссоциация-восстановление».

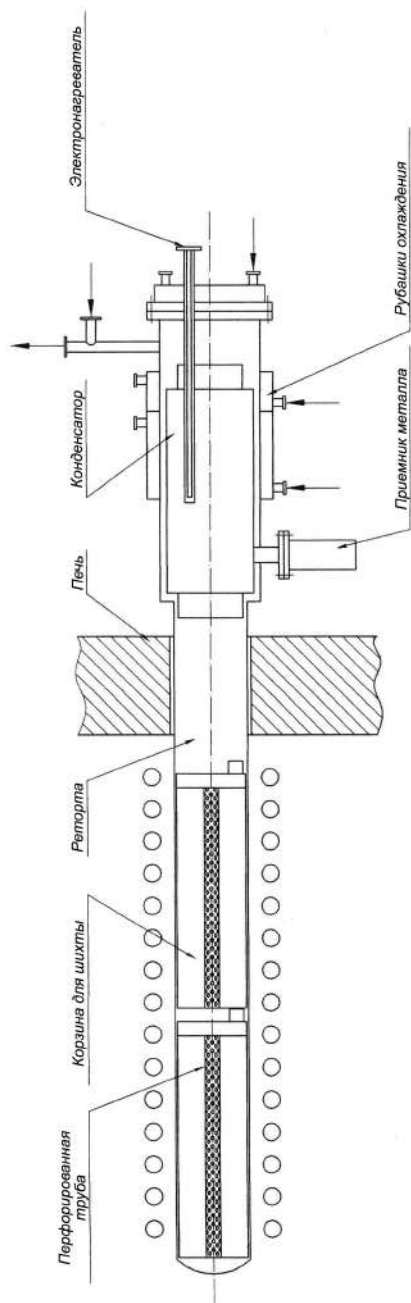


Рис. 6.8. Эскиз горизонтальной реторты для алюминотермического получения лития



Рис. 6.9. Установка для получения лития с горизонтальным расположением реторты

Экспериментальная установка ВЭ-15-12 представляет собой вакуумную муфельную печь с конденсатором и устройством ввода парафина.

Установка состоит из камеры восстановления 1, паропровода 2 и камеры конденсации 3. Камера восстановления представляет собой муфельную вакуумную печь, состоящую из герметичного муфеля и внешнего нагревательного блока. Загрузка контейнера с садкой производится через верхнюю крышку муфеля. Система управления нагревательным блоком обеспечивает проведение нагрева установки в автоматическом режиме. Так как загрузочная крышка 4 прогревается до высокой температуры, ее уплотнение происходит с помощью медной прокладки. Загрузочная крышка перемещается подъемным механизмом 5, который может быть использован и для загрузки-выгрузки контейнера с садкой. Для обеспечения отсутствия конденсации паров лития паропровод и верхняя часть камеры конденсации теплоизолированы. Нижняя часть камеры конденсации, в которой находится приемная емкость для лития, имеет водяное охлаждение. Камера конденсации имеет патрубок для заливки емкости с литием жидким парафином, что позволяет избежать самовоспламенения лития при напуске воздуха в печь для съема Li. Вакуумно-газовая система 6 подсоединяется к установке через откачной патрубок камеры

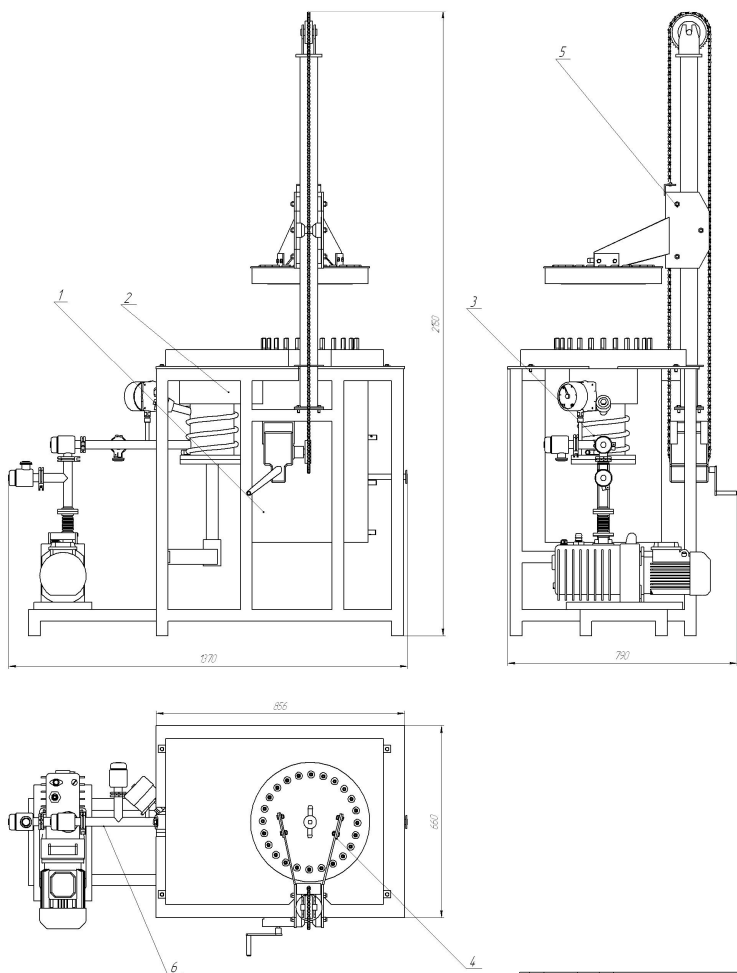


Рис. 6.10. Общий вид экспериментальной установки ВЭ-15-12

конденсации. Такая система позволяет проводить процесс восстановления лития как в вакууме ~ 1 Па, так и в атмосфере инертного газа при давлении от 10 Па до атмосферного.

Основные технические характеристики экспериментальной печи ВЭ-15-12:

- тип печи – шахтная;
- максимальная рабочая температура – 1200°C ;
- размер рабочего пространства: диаметр – 180 мм; высота – 600 мм;
- предельное остаточное давление в камере нагревательной печи 10 Па.

– материал нагревательного блока: нагреватель – сплав сопротивления Х23Ю5Т, футеровка – керамоволокнистая теплоизоляция.

При проведении восстановления в печи ВЭ-15-12 в садке, состоящей из карбоната лития и алюминия, на первом этапе происходит разложение карбоната с образованием оксида лития и диоксида углерода. На втором этапе при повышении температуры до 1200°C идет процесс восстановления лития.

Показанная на рис. 6.7 промышленная одноочковая печь по дистилляции кальция из медно-кальциевого сплава из-за применения старых теплоизоляционных материалов имеет значительные габариты. Применение двухочковых печей лишь немного улучшает проблему нерационального использования цеховых площадей. Проблема может быть решена при использовании новых теплоизоляционных материалов. В этом случае в габариты существующих печей можно устанавливать несколько реторт, тем самым значительно увеличивая производительность по съему продукции с единицы площади цеха. Такая попытка была сделана в рамках выполнения дипломных проектов. Кроме того, в одном из проектов электрический нагрев печи был заменен на газовый. На рис. 6.11 показана установка по алюминотермическому получению лития с использованием новых теплоизоляционных материалов и газового нагрева.

Конструкция позволяет в габарит старой печи устанавливать 4 реторты. Так как в России стоимость газа значительно ниже стоимости электроэнергии, то себестоимость единицы получаемого лития может быть снижена на 20 %. Кроме того, отходящие газы, имеющие высокую температуру, могут быть использованы для отопления и в бытовом секторе цеха.

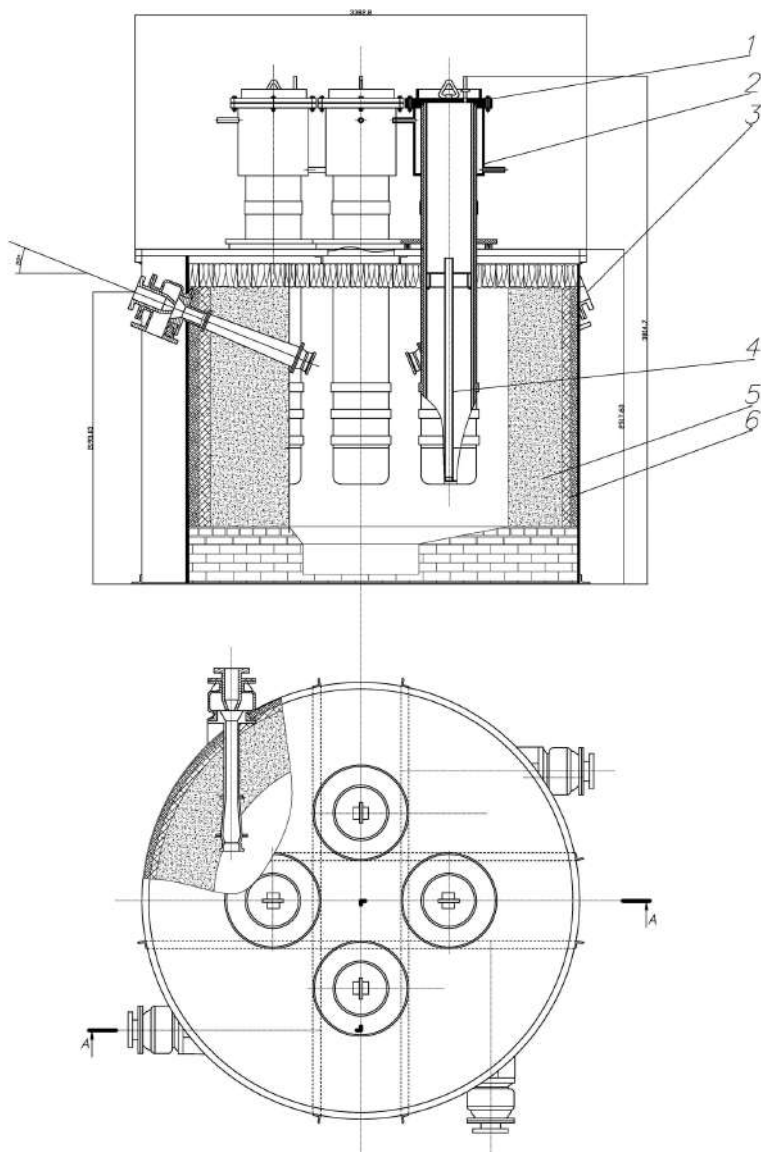


Рис. 6.11. Установка алюминотермического получения лития
с газовым обогревом печи:
1 – реторта; 2 – конденсатор; 3 – горелка; 4 – перфорированная
трубка; 5 – базальтовое вспененное волокно; 6 – асбестовая ткань

Библиографический список

1. *Микулинский А.С., Кожевников Г.Н.* К восстановлению окиси лития алюминием // Редкие щелочные элементы. Новосибирск, 1967. С. 343–349.
2. *Зеликман А.Н., Меерсон Г.А.* Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1973. 680 с.
3. *Федоров Т.Ф., Шамрай Ф.И.* О получении чистого лития / VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция неорганической химии и технологии. М.: АН СССР, 1954. С. 82.
4. *Стрелец Х.Л., Тайц А.Ю., Гуляницкий Б.С.* Металлургия магния. М.: Металлургиздат, 1960. 478 с.
5. *Федоров Т.Ф., Шамрай Ф.И.* Физико-химические основы вакуумтермии лития. Применение вакуума в металлургии. М. 1960. С. 137–142.
6. А.с. 158418 СССР. Аппараты для получения щелочных металлов вакуум-термическим способом / М.К. Баранова, А.В. Козлов, Н.В. Лозичный и др. 1963. БИ № 21.
7. А.с. 505263 СССР. Аппарат для металлотермического восстановления щелочных и щелочно-земельных металлов / С.Г. Смирнов, В.Л. Руссо, Л.Н. Шелест. Оpubл. 20.12.1974.
8. А.с. 155934 СССР. Способ получения лития высокой чистоты и аппарат для его осуществления / Т.Ф. Федоров, Ф.И. Шамрай. 1963. БИ № 14.
9. А.с. 410117 (СССР). Устройство для вакуум-термического получения щелочных металлов / Ю.М. Сапожников, Н.М. Еремина, А.Н. Пиктелев. Оpubл. 16.05.1974.
10. Печь с внутренним нагревателем, расположенным в шихте, для получения щелочных и щелочно-земельных металлов / А.С. Микулинский, М.Е. Сипейко, А.П. Селянский и др. // Применение вакуума в металлургии. М.: Металлургиздат, 1960. С. 207–213.
11. Полупромышленная печь для получения щелочных металлов вакуум-термическим методом / А.С. Микулинский, В.А. Косарев, Л.В. Юманова и др. // Электротермия. М.: Металлургия, 1964. С. 28–30.
12. Разработка технологии получения активного глинозема и оксифторида алюминия: Отчет / МИСиС; Рук. работы О.С. Игнатьев. М., 1979. 83 с.
13. *Гвелесиани Г.Г.* Закономерности металлотермического восстановления окислов в вакууме. Тбилиси: Сабчата сокартвело, 1971. 160 с.

14. *Ляшенко В.С., Зотов В.В., Андреев В.Е. и др.* // Тр. 2-й Международ. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1959. Т. 3. Докл. сов. ученых. М.: Атомиздат, 1959.

15. *Бычков Ю.Ф., Розанов А.Н., Розанова В.Б.* // *Металлургия и металловедение чистых металлов*: Сб. тр. МИФИ. Вып. 2. М.: Атомиздат, 1960. С. 178–188.

16. *Свойства элементов*: Справ. изд. / Под ред. М.Е. Дрица. М.: *Металлургия*, 1985. 672 с.

17. *Бескоровайный Н.М., Иолтуховский А.Г.* *Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители*. М.: Энергоатомиздат, 1983. 240 с.

18. *Бескоровайный Н.М., Кириллов В.В.* // *Металлургия и металловедение чистых металлов*: Сб. тр. МИФИ. Вып. 14. М.: Атомиздат, 1980. С. 149–156.

19. *Доронин Н.А.* Кальций. М.: Атомиздат, 1960. 86 с.

20. *Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М.* *Производство четыреххлористого титана*. М.: *Металлургия*, 1980. 158 с.

21. *Стефанюк С.Л.* *Металлургия магния и других легких металлов*. М.: *Металлургия*, 1987. 200 с.

22. А.с. 1543844 СССР. Устройство для вакуум-термического получения металлов / В.К. Кулифеев, С.Ю. Степанов, А.А. Пешкова. Заяв. 13.05.88 (ДСП).

23. *Кулифеев В.К., Степанов С.Ю., Пешкова А.А.* *Разработка установки для вакуум-термического получения лития / Моск. ин-т стали и сплавов*. М., 1988. 14 с. Деп. в ЦНИИАтоминформ. Вып. 11. 1988. № РД-16/429 (ДСП).

24. *Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б.* *Редкоземельные металлы*. М.: *Металлургия*, 1987. 232 с.

25. *Исследование процесса выделения лития из шлаков литийтермического получения РЗМ*: Отчет /МИСиС; Рук. работы В.К. Кулифеев. М., 1988. 24 с.

26. Патент 2205240 РФ. Способ получения лития и устройство для его осуществления (варианты) / В.К. Кулифеев, В.В. Миклушевский, В.П. Тарасов. М., 2003.

27. *Опытно-промышленные испытания алюминотермического процесса получения кальция на новых высокотемпературных установках* // Буланов Р.Е., Минков О.Б., Молев и др. // *Цветные металлы*. 2009. № 1. С. 54–58.

Научное издание

Кулифеев Владимир Константинович

Тарасов Вадим Петрович

Криволапова Ольга Николаевна

УТИЛИЗАЦИЯ ЛИТИЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Редактор *И.Е. Оратовская*

Компьютерная верстка *А.А. Беловой*

Подписано в печать 25.10.10 Бумага офсетная

Формат 60 × 90 ¹/₁₆

Печать офсетная

Уч.-изд. л. 16,34

Рег. № 002-м

Тираж 200 экз.

Заказ 2832

Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

Издательский Дом МИСиС,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (495) 638-45-22

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСиС
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (495) 236-76-17, тел./факс (495) 236-76-35