

УДК 669 : 436

Ігнат'єв В.С., Колбін М.О., Головачов А.М., Ярошенко Я.О.

## Особливості технології вакуумтермічного отримання літію

*Volodymyr Ihnatiev, Mikola Kolbin, Artem Holovachov, Yaroslav Yaroshenko*

### Features of vacuum-thermal production of lithium

**Мета.** Аналіз практичних та літературних даних досліджень технології вакуумтермічного отримання літію з його оксиду.

**Методика досліджень.** Обробка літературних даних та проведення власних лабораторних експериментів.

**Результати.** Встановлено оптимальні параметри та розроблено технологічну схему вакуумтермічного отримання літію.

**Наукова новизна.** Досліджено кінетику відновлення оксиду літію кремнієм та алюмінієм у вакуумі.

**Практична цінність.** Розроблено технологію вакуумтермічного відновлення літію з його оксиду замість прийнятої технології електролізу хлориду літію.

В лабораторних умовах проведено дослідження вакуумтермічного способу отримання металевого літію, за снованого на відновленні оксиду літію кремнієм і алюмінієм при нагріванні у вакуумі. Виконано термодинамічний аналіз процесу і його кінетику. Встановлено, що в якості відновника можливо використовувати порошок 75 %-вого ферросиліцію й первинного та вторинного алюмінію, в якості флюсу – порошок вапна. Процес здійснюється на брикетованій шихті у вакуумній реторі, що нагрівається газом. Сировиною для одержання літію слугують оксид літію, який отримують шляхом термічного розкладу карбонату літію.

Проведено аналіз технологічних схем вакуумтермічного способу отримання металевого літію силіко- і алюмотермічним процесом. Показано, що відновлення алюмінієм забезпечує більшу продуктивність і більш високе вилучення літію.

Вакуумтермічне отримання літію має такі переваги перед електролізом: використання як сировини більш дешевої сполуки літію – оксиду  $\text{Li}_2\text{O}$  у складі вітчизняних літійових руд; більш високу продуктивність процесу; застосування як відновників та флюсів не дефіцитних матеріалів вітчизняного виробництва; відсутність екологічних проблем із хлором.

**Ключові слова:** літій, оксид, карбонат, силікотермія, алюмотермія, технологія.

**Purpose.** Analysis of own and literary data on the technology of vacuum-thermal production of lithium from its salts.

**Methodology.** Processing of literary data and conducting own laboratory experiments.

**Results.** Optimal parameters have been established, and a technological scheme for vacuum-thermal production of lithium has been developed.

**Scientific novelty.** The kinetics of the reduction of lithium oxide by silicon and aluminum in a vacuum has been studied.

**Practical value.** A technology for vacuum-thermal reduction of lithium from its salts has been developed to replace the accepted technology of electrolysis of lithium chloride.

Research was conducted in laboratory conditions on the vacuum-thermal method of obtaining metallic lithium, based on the reduction of lithium oxide with silicon and aluminum during heating in a vacuum. A thermodynamic analysis of the process and its kinetics was performed. It was established that it is possible to use powder of 75% ferrosilicon and primary and secondary aluminum as a reducing agent, and lime powder as a flux. The process is carried out on a briquetted charge in a gas-heated vacuum retort. The raw material for obtaining lithium is lithium oxide, which is obtained by thermal decomposition of lithium carbonate.

An analysis of the technological schemes of the vacuum-thermal method of obtaining metal lithium by the silico- and aluminothermic process was carried out. Aluminum recovery has been shown to provide higher productivity and higher lithium recovery.

Vacuum thermal production of lithium has the following advantages over electrolysis: the use of a cheaper lithium compound -  $\text{Li}_2\text{O}$  oxide as a raw material in domestic lithium ores; higher productivity of the process; use of non-deficient materials of domestic production as reducing agents and fluxes; no environmental problems with chlorine.

**Key words:** lithium, oxide, carbonate, silicothermy, aluminothermy, technology.

**Вступ.** Літій - хімічний елемент із символом Li та атомним номером 3. Це м'який сріблясто-білий метал, який належить до групи лужних металів. Літій має найвищу питому теплоємність з усіх твердих елементів і є найлегшим металом.

Літій використовується в різноманітних сферах застосування, зокрема в акумуляторах, кераміці, мастильних матеріалах і фармацевтичних препаратах, у виробництві кераміки та скла. Оксид і алюмінат літію використовують як флюси для зниження температури плавлення кераміки і скла. Найпоширенішим використанням літію є акумуляторні батареї.

Вакуумтермічний спосіб отримання металів за сновано на реакції відновлення металу з його сполуки іншими металами, активнішими, при нагріванні.

У загальному вигляді ця реакція описується рівнянням:



де - Me метал, що відновлюється, Me' - метал відновник, X - іони кисню і галогенів (Cl, F).

Характерною особливістю вакуумтермічного отримання металів є виділення металу, що відновлюється, у вигляді пара, у той час як всі інші компоненти реакції залишаються в конденсованому стані. Це дозволяє легко розділити продукти реакції шляхом випаровування із зони реакції відновленого металу і конденсації його пара в охолоджуваній зоні печі.

Вакуумтермічний процес був запропонований ще в минулому столітті і застосовується з того часу в промислового масштабі для виробництва магнію, кальцію та інших легких металів [1]. Перевагами цього процесу є простота технологічної та апаратурної схеми виробництва, можливість застосування дешевих видів сировини та відновників. Процес отримання металів вакуумтермічним способом включає наступні операції: подрібнення і змішування суміші вихідної сировини і відновника, брикетування шихти, відновлення металу в шихті при нагріванні у вакуумі в реторті, конденсація парів металу в конденсаторі, який охолоджується.

**Постановка проблеми.** Метою цієї роботи є аналіз практичних досліджень та літературних даних, що стосуються вакуумтермічного процесу отримання літію з його оксиду. Проведені раніше лабораторні дослідження цього процесу [2, 3] показали, що термодинамічно він можливий, але апаратурна технологія складна і тому на практиці не застосовувалася.

В даний час промисловим способом одержання металевого літію є електролітичний, заснований на електролітичному розкладі розплавленого хлориду літію [4]. В якості електроліту використовують евтектичну суміш  $\text{LiCl} - \text{KCl}$  (1:1) при температурі 450-460 °С. Основні електрохімічні реакції електролізу літію:  $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}_p$  (катод),  $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_{2\text{газ}}$  (анод). Електроліз здійснюється у діафрагмовому електролізері, в якому порожній циліндричний сталевий катод оточує графітовий анод. Рідкий літій, що утворюється на катоді, підіймається на поверхню електроліту і накопичується в чавунному збірнику, звідки його періодично вилучають сітчастим черпаком.

Продуктивність електролізера по літію становить 100-200 кг/добу, витрата електроенергії на електроліз - 28 кВт·год/кг літію, а вихід літію за струмом 85 %. Електролітичний літій зазвичай містить 97-98 % Li, 0,8-1 % Na, 0,2-0,3 % K.

Електролітичний спосіб отримання літію вимагає застосування як вихідної сировини найдорожчої солі літію - його хлориду; дуже високої питомої витрати електроенергії на електроліз. Отриманий метал забруднений домішками і потребує додаткового рафінування. Тому останнім часом є перспективним інший спосіб виробництва металевого літію - вакуумтермічний.

Цей метод досліджувався в лабораторії кафедри електрометалургії НМетАУ (нині УДУНТ). Основні результати цих досліджень викладено у цій статті.

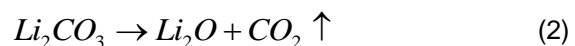
**Сировина для отримання літію.** У природі літій концентрується в пегматитових рудах, що містять мінерали літію (сподумен, лепідоліт, петаліт та ін.) і їх видобувають у рудниках і шахтах. Найбільше промислове значення має мінерал «сподумен» - алюмосилікат літію з формулою  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  або  $(\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6])$ . Сподуменові руди містять до 1-2 %  $\text{Li}_2\text{O}$  і потребують збагачення.

Для збагачення сподуменових руд застосовують три процеси: термічний (декриптацію), флотацію та гравітацію у важких суспензіях [7]. Отриманий концентрат містить до 7%  $\text{Li}_2\text{O}$  і піддається хіміко-металургійній обробці з метою переведення літію з мінералу сподумену в хлорид літію кислотним способом. Цей спосіб засновано на розкладанні концентрату літію сірчаною кислотою з отриманням в розчині сульфату  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  і подальшим осадженням карбонату  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  за допомогою соди. Карбонат літію є вихідним матеріалом для отримання хлориду  $\text{LiCl}$  при обробці соляною кислотою. Потім з хлориду електролізом одержують металевий літій.

За розвіданими запасами руд літію - Україна займає 3-є місце в Європі. Промислове значення мають пегматитові українські руди Шевченківського та Полохівського родовищ, що містять у середньому 1,1-1,5 % Li. Видобуток руд цих родовищ ще не розпочато, але вони мають стратегічне значення для майбутніх підприємств літієвої промисловості України.

Електролітичний спосіб отримання літію, що застосовуються у світовій практиці, має серйозні недоліки, головним з яких є використання в якості вихідної сировини дорогого хлориду літію. З економічної точки зору доцільним є використання для отримання металевого літію спеціально одержуваного з'єднання цього металу, дешевшого, ніж хлорид. Такою сполукою є оксид літію  $\text{Li}_2\text{O}$ , що отримується шляхом термічного розкладу карбонату літію  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Оксид літію плавиться при 1700 °С і випаровується при температурі вище 1000 °С, його щільність дорівнює 2,01 г/см<sup>3</sup>.

Термічне розкладання (дисоціація) карбонату літію описується реакцією:



Цей процес починається на повітрі (при 1 атм) при 600 °С і закінчується при 850 °С. У вакуумі (не більше 1 мм рт. ст.) дисоціація  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  здійснюється швидше і за більш низьких температур. Розплавлення карбонату (при 782 °С) ускладнює виділення вуглекислого газу. Щоб запобігти плавленню карбонату до нього додають вапно в молярному співвідношенні  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{CaO} = 1:1$ . Присутність у суміші з карбонатом флюсів  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  інтенсифікує процес розкладу карбонату. Найбільша швидкість розкладу в присутності  $\text{SiO}_2$  спостерігається при 780-800 °С, з  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2 = 2,0$ , у присутності  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - при 900 °С, з  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ , у присутності  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дисоціація карбонату йде з меншою швидкістю, ніж за наявності  $\text{SiO}_2$ .

Вакуумтермічним методом літій можна отримати не тільки з оксиду ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), але і з алюмінату ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

**Теорія та технологія вакуумтермічного отримання літію.** Вакуумтермічний процес має два різновиди: силіко- і алюмінотермічний. В силікотермічному процесі відновником служить крем-



дослідах у таких межах: температура нагрівання реторти 900-1300 °С, залишковий тиск в реторті 0,01-1 мм рт. ст., тривалість ізотермічної витримки шихти в реторті 1-3 год. Повноту процесу відновлення літію (вихід металевого літію) визначали за

масою та хімічним складом продукту, отриманого в реторті. Тривалість і продуктивність процесу визначали за максимальною масою одержуваного літію в конденсаторі.

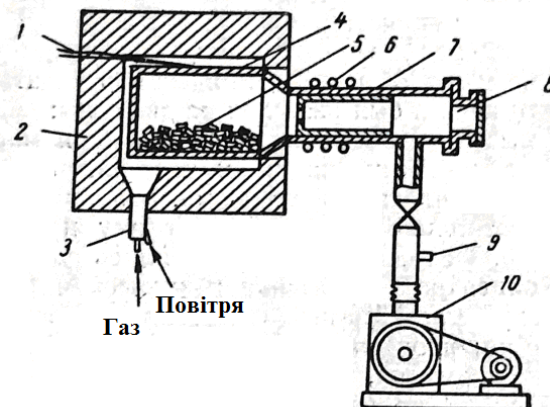


Рисунок 1. Схема лабораторної установки для одержання літію вакуумтермічним способом.

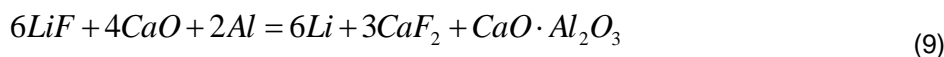
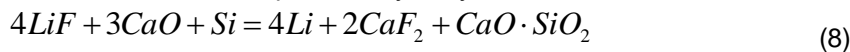
1 – термопара; 2 – нагрівальна піч; 3 – газовий пальник;

4 - реторта з жаростійкої сталі; 5 – брикетована шихта; 6 – змійовик водяного охолодження; 7 – конденсатор; 8 – оглядове вікно; 9 – патрубок для приєднання вакуумметра; 10 – механічний вакуумний насос.

**Результати дослідження.** Перед основною програмою досліджень, присвячених вакуумтермічному відновленню оксиду літію, були проведені попередні дослідження щодо відновлення інших солей літію (хлориду і фториду). Встановлено, що відновлення хлориду LiCl кремнієм та алюмінієм практично неможливе через велику летучість хло-

риду та летучих сполук SiCl<sub>4</sub> і AlF<sub>3</sub>. Фторид літію LiF має меншу летучість, ніж хлорид, і вилучення літію не перевищує 50 %.

Відновлення LiF проводили у присутності вапна за реакціями:



Вапно додавали в шихту, щоб зв'язати фтор у сполуку CaF<sub>2</sub> і перешкодити утворенню летучих фтори дів SiF<sub>4</sub> і AlF<sub>3</sub>. Відновлення LiF кремнієм при 1100 °С і залишковому тиску 1 мм рт. ст. забезпечило вилучення літію лише на 25%. При відновленні LiF алюмінієм за тих самих умов вилучення літію зросло до 45-50 %. В обох випадках конденсат літію було забруднено сіллю, що не прореагувала. Враховуючи високу вартість LiCl і LiF їх не

можна рекомендувати як сировину при вакуумтермічному одержанні літію.

Основна програма досліджень включала лабораторні досліди щодо відновлення оксиду літію кремнієм та алюмінієм вакуумтермічним способом. Порівняння показників вакуумтермічного та електролітичного одержання літію представлено в табл. 1.

Таблиця 1. Порівняння технологічних показників вакуумтермічного та електролітичного отримання металевого літію

Параметри та показники процесу	Вакуумтермічний процес		Електролітичний процес
	Силікотермічний	Алюмінотермічний	
Початкова сировина	Оксид літію - Li <sub>2</sub> O	Оксид літію - Li <sub>2</sub> O у складі алюмінату	Хлорид літію - LiCl
Відновник	Феросиліцій (75% Si)	Al - порошок (98-99% Al)	Постійний струм
Тип печі	Вакуумна ретортна	Вакуумна ретортна	Електролізер
Джерело тепла	Газова горілка	Газова горілка	Джоулеве тепло
Компоненти шихти та	Li <sub>2</sub> O + Si + CaO = 1:1:4	Li <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al = 3:4	LiCl + KCl = 1:1

їх співвідношення			
Вид шихти	Брикети	Брикети	Порошок
Температура, °С	1200	1100	400-460
Залишковий тиск, мм рт. ст.	≤ 0,1	0,1-0,5	760
Тривалість процесу, година	2-3	1-2	6
Вилучення літію, %	88-90	92-94	85
Вміст домішок, %	≤ 0,01 Si, Ca	≤ 0,04 Al, Si	0,8-1 Na, 0,2-0,3 K
Продуктивність процесу, кг/год	6,0	7,1	4,2

З даних табл. 1 виходить, що силікотермічний процес порівняно з алюмінотермічним вимагає більш високу температуру (на 100 °С більше) і менший залишковий тиск (не більше 0,1 мм рт. ст.). Однак алюмінотермічний процес забезпечує меншу тривалість процесу, вище вилучення літію і вищу продуктивність.

У порівнянні з електролітичним способом вакуумтермічний процес відрізняється дешевшою сировиною, більшим вилученням літію, більш високою продуктивністю.

Отримані результати дають змогу обґрунтовано зробити вибір технології виробництва літію для майбутніх підприємств літійової промисловості України. Вакуумтермічне отримання літію має такі переваги перед електролізом:

використання як сировини дешевої сполуки літію - оксиду  $\text{Li}_2\text{O}$  у складі вітчизняних літійових руд;  
більш висока продуктивність процесу;  
застосування як відновників та флюсів не дорогих матеріалів вітчизняного виробництва;  
відсутність екологічних проблем із хлором.

Рафінування вакуумтермічного літію можливе шляхом дистиляції у вакуумі. Дистиляційні установки виготовляють із металів, які не взаємодіють із літієм (залізо, титан, молібден).

Спочатку при 450 °С відганяють домішки кремнію, кальцію, калію та натрію. Потім при 650-800 °С відганяють літій під тиском  $\approx 10^{-5}$  мм рт. ст. При охолодженні пару літію до 300-420 °С в конденсат переходить 85-90 % літію, вміст домішок в ньому не перевищує  $10^{-3}$  %.

#### Висновки:

Літій – легкий рідкісний кольоровий метал, що використовується в даний час для виробництва

іонних літійових акумуляторів для комп'ютерної техніки та тягових батарей для електротранспорту, у виробництві кераміки та скла.

За розвіданими запасами літійових руд Україна посідає 3-є місце в Європі – 0,5 – 5 млн. тонн.

У світовій практиці металевий літій отримують електролізом розплавленого хлориду літію  $\text{LiCl}$  – найдорожчої солі літію. До того ж дуже висока питома витрата електроенергії на електроліз, а метал, що отримують, потребує додаткового рафінування.

Простішим і дешевим способом отримання металевого літію є вакуумтермічний, заснований на відновленні оксиду літію кремнієм та алюмінієм при нагріванні у вакуумі. Як відновник використовують подрібнений 75% феросиліцій і порошок первинного та вторинного алюмінію. Сировиною для одержання літію служить оксид літію, що отримують шляхом термічного розкладу карбонату літію  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Як флюс застосовують порошок вапна. Процес здійснюють на брикетованій шихті у вакуумній реторті, що нагрівається газом.

У лабораторних умовах проведено порівняльне дослідження відновлення оксиду літію кремнієм та алюмінієм вакуумтермічним методом. Встановлено, що відновлення кремнієм порівняно з алюмінієм вимагає вищу температуру (1200 °С) і менший залишковий тиск (не більше 0,1 мм рт. ст.). Однак алюміній забезпечує меншу тривалість відновлення, більшу продуктивність і більш чистий метал.

Отримані дані здебільшого узгоджуються з результатами літературних досліджень та дозволяють зробити обґрунтований вибір технології виробництва літію для майбутніх підприємств літійової промисловості України.

#### Бібліографічний опис

1. Основы металлургии. Т.3. Легкие металлы / отв. ред. А.И. Беляев, Н.С. Грейвер – М.: Госуд. науч. техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1963 – 510 с.
2. А.Ю. Тайц, В.И. Роз, В.М. Чельцов, труды ВАМИ, 1960, с. 45
3. Литий, его химия и технология / Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. - М.: Атомиздат, 1960 – 137 с.
4. А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. Металлургия редких металлов изд. 2-е – М.: Металлургия, 1991, с. 325-342
5. Энциклопедический словарь по металлургии. Справочное издание в 2-х т. – М.: Интермет. Инженеринг, 2000 – 158 с.
6. Тарасов А.В. Производство цветных металлов и сплавов. Справочник в 3-х т. – том 2 Производство легких, редких цветных и драгоценных металлов – М.: ИКЦ. Академкнига, 2007 – 516 с.

7. Пожуєв В.И., Іващенко В.У., Червоний І.Ф. Металургія кольорових металів. Підручник – ч.1 Сировинні ресурси і виробництво – ЗГІА, Запоріжжя, 2007 – 351 с.
8. И.Ф. Червоний, В.Н. Бредихин, В.П. Грицай, В.С. Игнатьев и др. Цветная металлургия Украины, т.1, ч.1, монография – Запорожье: ЗГІА, 2014 – 385 с.

#### Reference

1. Osnovyi metallurgii. T.3. Legkie metallyi / otv. red. A.I. Belyaev, N.S. Greyver – M.: Gosud. nauch. tehn. izd-vo literaturyi po chernoy i tsvetnoy metallurgii, 1963 – 510 s.
2. A.Yu. Tayts, V.I. Roz , V.M. Cheltsov, trudyi VAMI , 1960, s. 45
3. Litiy, ego himiya i tehnologiya / Ostroushko Yu.I., Buchihin P.I., Alekseeva V.V. - M.: Atomizdat , 1960 – 137 s.
4. A.N. Zelikman, B.G. Korshunov. Metallurgiya redkih metallov izd. 2-e – M.: Metallurgiya, 1991, s. 325-342
5. Entsiklopedicheskiy slovar po metallurgii. Spravochnoe izdanie v 2-h t. – M.: Intermet. Inzhenering, 2000 – 158 s.
6. Tarasov A.V. Proizvodstvo tsvetnyih metallov i splavov. Spravochnik v 3-h t. – tom 2 Proizvodstvo legkih, redkih tsvetnyih i dragotsennyih metallov – M.: IKTs. Akademkniga, 2007 – 516 s.
7. PozhuEv V.I., Ivaschenko V.U., Chervoniy I.F. Metalurgiya kolorovih metallv. Pidruchnik – ch.1 Sirovinnl resursi I virobnitstvo – ZGIA, Zaporlzhzhya, 2007 – 351 s.
8. I.F. Chervonyiy, V.N. Bredihin, V.P. Gritsay, V.S Ignatev i dr. Tsvetnaya metallurgiya Ukrainyi, t.1, ch.1, monografiya – Zaporozhe: ZGIA, 2014 – 385 s.