

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 аппаратурное 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 моналюмината лития	182
5.3. Аллюминотермическое получение лития из пентилитиевого 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

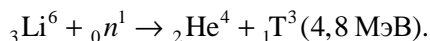
Литий – один из важнейших металлов, определяющих научно-технический прогресс в настоящее время. В 2009 г. мировое производство литиевой продукции (в пересчете на металл) составило более 19 500 т. Конгресс США в 2008 г. и Комиссия Евросоюза в 2009 г. утвердили перечень стратегически значимых материалов, 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 исчерпаемости 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 источниках тока.

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...2,38
Относительное удлинение, %	50...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 $t_{пл} - 1500$ °С рекомендовано уравнение

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

где t – температура, °С.

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 ($298,15 \leq T \leq 453,67$ К):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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, см²/с, рекомендуется уравнение

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

где M и V_0 – атомные масса (а.е.м.) и объем, 10^{-3} нм³.

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

Таблица 1.3

Коэффициенты диффузии элементов в литии, 10^{-4} см²/с

Элементы	Температура, °С	
	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 Стонера – Энхансента (отношение магнитной восприимчивости по Паули к восприимчивости по теории свободных электронов)	2,73 ± 0,14	2,890	<6 К
	2,93 ± 0,1	3,094	
	2,84 ± 0,1	3,02	
	2,50 ± 0,05	2,858	(295 К)
	2,73 ± 0,05	3,063	
	2,64 ± 0,13	2,99	
Диамagnetная восприимчивость Лармора – Лангевина · 10 ⁻⁹ , м ³ /моль	0,7	–	–
Экспериментальные значения восприимчивости Паули · 10 ⁻⁶	2,0 ± 0,1	–	–
	2,08 ± 0,1	–	–
	2,09 ± 0,06	–	–
	2,18 ± 0,1	–	(295 К)
	1,96 ± 0,1	–	(4,2 К)
	2,13 ± 0,07	–	(300 К)
Электронная восприимчивость твердого и жидкого лития · 10 ⁻⁶ :			
твердый литий	1,3	–	2,0 ± 0,2
жидкий литий	1,1	–	1,9 ± 0,2
Полная экспериментальная восприимчивость · 10 ⁻⁶	1,789	–	–
Найтовский сдвиг, %:			
твердый литий (300 К)	0,026		
жидкий литий	0,026		

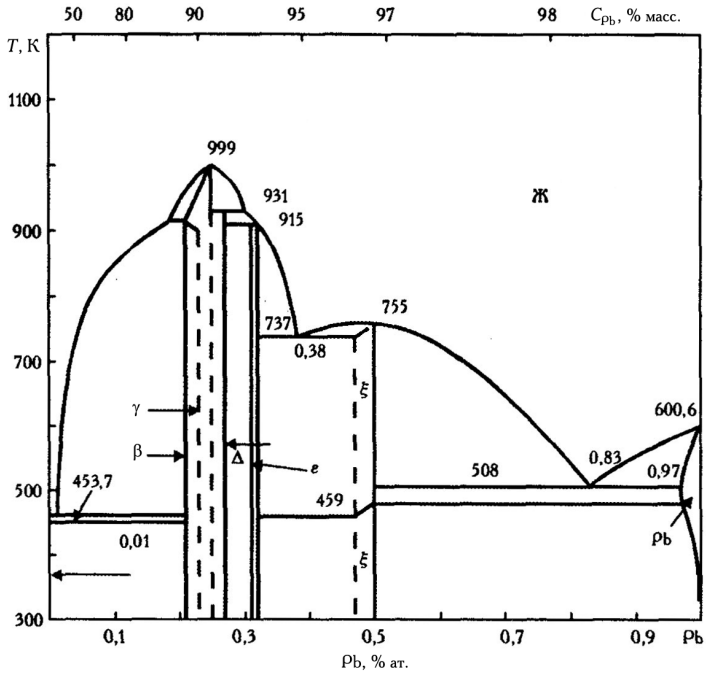


Рис 1.2. Диаграмма состояния Li-Pb

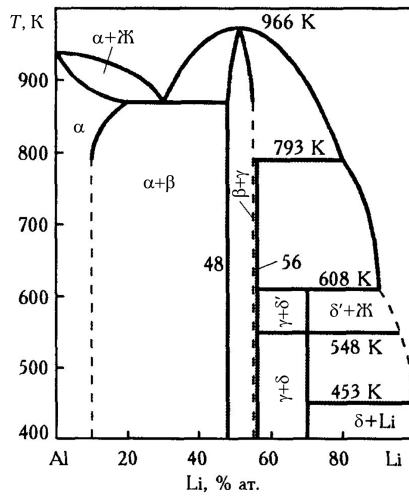


Рис. 1.3. Диаграмма состояния Li-Al

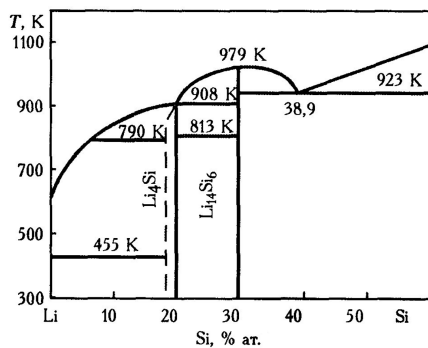


Рис. 1.4. Диаграмма состояния Li-Si

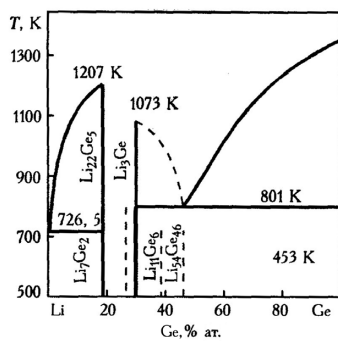


Рис. 1.5. Диаграмма состояния Li-Ge

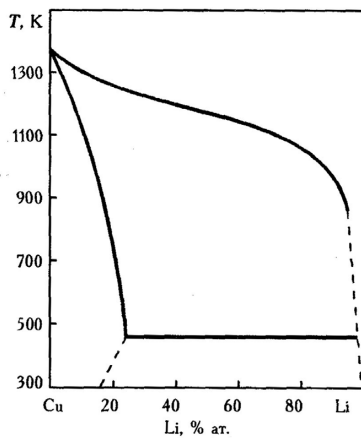


Рис. 1.6. Диаграмма состояния Li-Cu

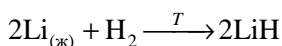
1.1.2. Соединения лития с водородом

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 парафину 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 моноктектики)

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

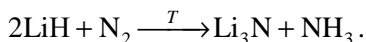
– в интервале температур 967...1131 К (выше температуры моноктектики)

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

Гидрид лития бурно реагирует с водой по уравнению

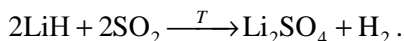


С кислородом на холоду гидрид лития не реагирует, реакция идет только при температуре ~ 600 °С. При нагревании с азотом гидрид лития образует нитрид лития и аммиак:



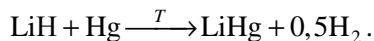
С сухим хлором при обычной температуре гидрид лития заметно не реагирует, при температуре ~ 600 °С реакция идет со взрывом с образованием хлорида лития. Газообразный хлористый водород при нагревании с гидридом лития также образует хлорид лития.

При длительном нагревании до температуры ~ 600 °С 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



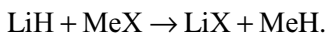
Газообразный аммиак при температуре ниже 320 °С не реагирует с гидридом лития; в интервале температур 440...460 °С происходит бурное выделение водорода и образование чистого амида. Жидкий аммиак при обычной температуре образует амид. При нагревании реакция протекает бурно.

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

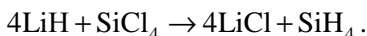


При высокой температуре гидрид лития бурно реагирует с оксидом кремния и силикатами; аппаратура из стекла, кварца или фарфора разъедается металлическим литием, выделяющимся в свободном состоянии.

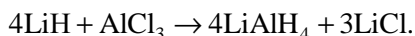
Гидрид лития вступает в реакцию обмена со многими неорганическими галогенидами, в результате чего образуется галогенид лития и новый гидрид:



Таким образом, например, может быть получен моносилан:



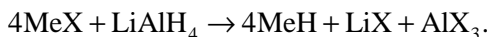
Гидрид лития реагирует почти со всеми хлоридами, иногда реакция протекает со взрывом. Он обнаруживает склонность к образованию двойных гидридов. При взаимодействии гидрида лития с хлористым алюминием образуется алюмогидрид лития:



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:



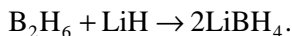
Таким образом могут быть получены гидриды бора, алюминия, кремния, германия, олова, мышьяка и сурьмы.

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

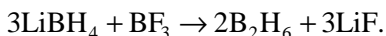
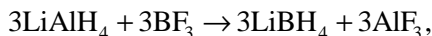
обычным методом вследствие пространственных затруднений, могут быть восстановлены с помощью алюмогидрида лития.

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:



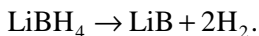
Борогидрид лития является промежуточным продуктом при получении диборана из алюмогидрида лития и трифторида бора:



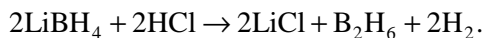
Борогидрид лития представляет собой белое кристаллическое нелетучее вещество плотностью $0,66 \text{ г/см}^3$, кристаллизующееся в орторомбической системе, элементарная ячейка имеет следующие размеры, нм: $a = 0,681$; $b = 0,443$; $c = 0,717$. Теплота образования борогидрида лития равна $185,34 \text{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

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 $275 \text{ }^\circ\text{C}$ с незначительным разложением. При продолжительном нагревании до температуры $275...280 \text{ }^\circ\text{C}$ выделяется водород:



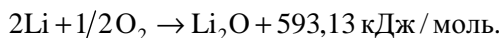
Двойной гидрид лития и бора легко образует диборан по реакции с хлористым водородом при температуре $-80 \text{ }^\circ\text{C}$:



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 $1570 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения – около $2600 \text{ }^\circ\text{C}$. Энергию Гиббса образования оксида лития подсчитывают по следующим уравнениям:

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

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

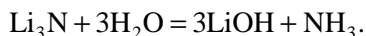
Расплавленный оксид лития сильно корродирует большинство материалов, особенно при температуре выше 1000 °С. При температуре ниже 1000 °С платина, золото, никель устойчивы при контакте с оксидом лития. Алюминий, магний, кремний при температуре выше 1000 °С восстанавливают оксид лития до металла.

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

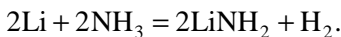


При нагревании в атмосфере водорода нитрид лития переходит в гидрид с одновременным образованием аммиака; в свою очередь,

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.

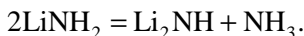
Нитрид лития весьма реакционноспособен, особенно при нагревании до $800\text{ }^\circ\text{C}$: разъедает железо, никель, медь, платину, кварц, фарфор.

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.

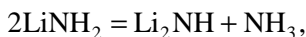
Амид лития слегка разъедает стекло. Он плохо растворим в жидком аммиаке, слабо растворяется в спирте, при нагревании растворимость повышается, при этом выделяется аммиак.

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 ~ 600 °С окраска исчезает и вновь образуется имид:

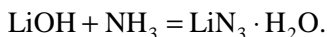


Теплота образования имида лития из элементов 2Li, H, N равна + 237,7 кДж. Имид лития изоморфен с оксидом лития; постоянная решетки равна 0,504 нм. Плотность имида лития равна 1,48 г/см³. Имид лития реагирует с этиловым и амиловым спиртами, пиридином, анилином и хинолином, разлагает хлороформ. В толуоле,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

Азид лития LiN₃ получается действием аммиачного раствора азид-да аммония на литий:

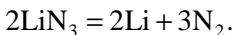


а также по реакции



После выпаривания раствора на воздухе выпадают бесцветные блестящие игольчатые кристаллы.

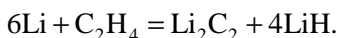
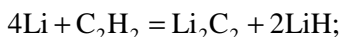
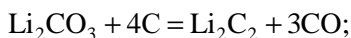
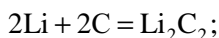
Азид лития представляет собой пикообразные, анизотропные, весьма гигроскопичные кристаллы, иногда образующие веерообразные группы. При ударе азид лития не взрывается, но при нагревании разлагается со взрывом по реакции



1.1.5. Соединения лития с углеродом

Карбид лития Li₂C₂ 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:

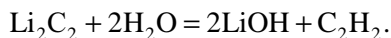


Теплота образования карбида лития из элементов по реакции 2C (алмаз) + 2Li (тв) $\rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2$ равна, по данным Гунтца, 47,4 кДж/моль, по данным Форкранда – 40,55 кДж / моль [4].

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.

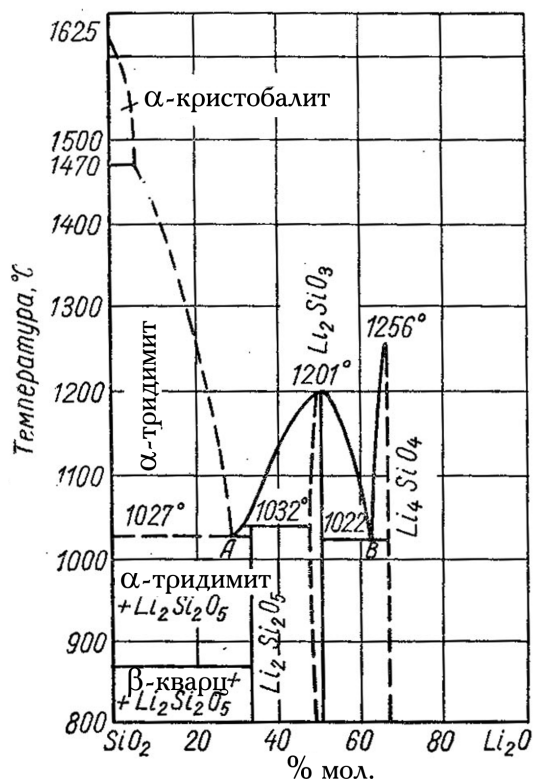


Рис. 1.7. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

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);