AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ

Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 15

Autorzy:
prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz
prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki
dr inż. Paweł Drożdż
dr inż. Ryszard Stachura

Własności litu

Srebrzysto-biały metal, najlżejszy znany pierwiastek w stanie stałym.
Gęstość w temperaturze 20 ^{0}C wynosi 0.534 g/cm^3.

Temp. topnienia 180.5 ^{0}C, temp. wrzenia 1342 ^{0}C.

Bardzo reaktywny chemicznie, choć słabiej niż sód i potas.
Silne powinowactwo do tlenu i azotu.

Przy suchym powietrzu powierzchnia przekroju pozostaje srebrzysta przez kilka dni, choć pokryta jest cienka warstwa tlenku i węglanu.

W powietrzu wilgotnym natychmiast tworzy się szara powłoka tlenku, azotku i wodorotlenku litu.

Lit płonie bardzo jasnym białym płomieniem o temp. ok. 1100 ^{0}C.

Płonący lit reaguje z dwutlenkiem węgla i krzemionką. Gasi się go sproszkowanym węglanem wapnia lub proszkami na bazie NaCl.

W reakcji z woda wydziela wodór, który może zapłonąć przy dużym rozdrobnieniu litu. Ciekły lit reaguje z wodą wybuchowo.

Odpowiednim pojemnikiem na ciekły lit jest stal niskowęglowa (lit reaguje z węglikami).

Zastosowanie litu

Pierwsze zastosowanie litu – jako dodatek (0.04%) do stopów łożyskowych na bazie ołowiu (kolej).

Następnie (II wojna) stosowano wodorek litu jako źródło wodoru w różnego rodzaju balonach (nadajniki, oznaczanie pozycji). W takie urządzenia wyposażony był każdy samolot i jednostka pływająca.

Lit stosowano w różnego rodzaju smarach motoryzacyjnych i w przemyśle maszynowym.

Przemysł nuklearny – izotop ^{6}Li przechodzi w tryt pod działaniem strumienia neutronów.

Lit jest obecnie składnikiem wielu stopów lekkich.

Zastosowanie litu

Stale rosnące zapotrzebowanie na baterie różnych typów – od telefonów komórkowych i przenośnych komputerów do samochodów.

W roku 2005 baterie stanowiły 20 % zużycia litu.

Ocenia się, że zaopatrzenie wszystkich 800 mln samochodów jeżdżących na świecie w baterie 8 kWh wyczerpałoby 15% światowych zasobów litu.

Cena litu przekracza 100 USD/kg.

Minerały litu

Lit stanowi 0.006 % skorupy ziemskiej.
Znane jest ok. 150 minerałów litu.

Najważniejsze minerały:
Spodumen – glinokrzemian litu $LiAlSi_2O_6$. Zawiera teoretycznie 8 % Li_2O.

Petalit – glinokrzemian $LiAlSi_4O_{10}$. W temp. 1100 ^0C rozkłada się na spodumen i krzemionkę.

Lepidolit (mika litowa) $K(Li,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(F,OH)_2$, zawiera do 7.7 % Li_2O.

Cynwaldyt – podobny do lepidolitu, zawiera także żelazo.

Ambligonit – fosforan $(Li,Na)Al(F,OH)PO_4$. Najwyższa zawartość Li_2O (do 10 %), lecz duże rozproszenie.

Zasadniczym minerałem do produkcji litu jest spodumen. Największe złoża w Afryce (Kongo, Zimbabwe), Zachodniej Australii, USA (Płn. Karolina), Kanada, Rosja, Chiny.

Źródłem litu są także solanki ze słonych jezior (Chile, Argentyna, Boliwia, Zach. Chiny) oraz solanki podziemne ze złóż ropy naftowej.

Otrzymywanie węglanu litu przez ługowanie kwasem siarkowym

Proces ten można stosować do wszystkich rud litu.

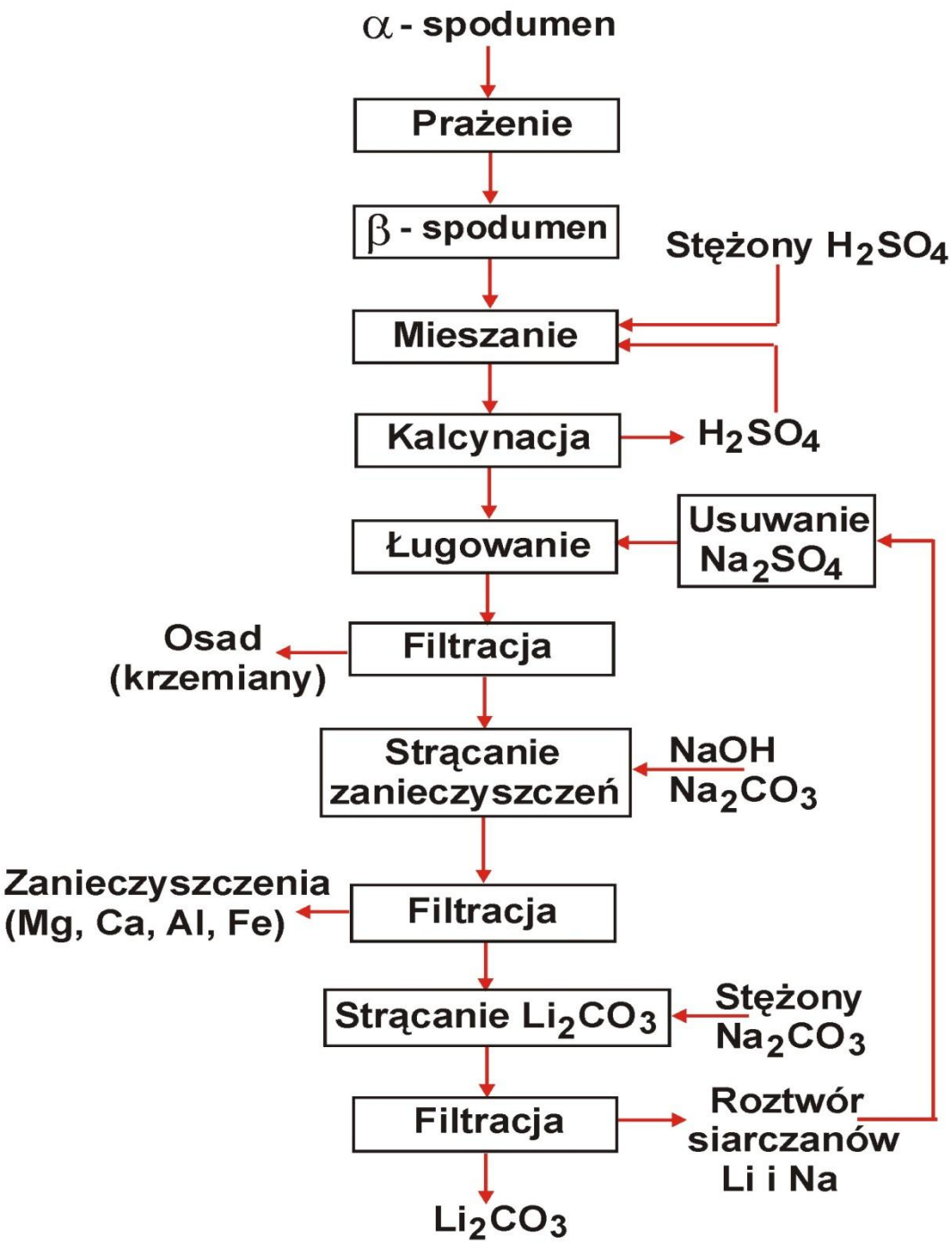
Ruda kruszona jest do rozmiarów 20 – 80 mm. Może być także użyty koncentrat po flotacji.
Materiał prażony w piecu obrotowym, który posiada temperaturę 1050 – 1100 ^{0}C na ostatnich 10 m.

Materiał przechodzi przez piec w przeciągu 4 godz.

W wyniku prażenia α-spodumen przechodzi całkowicie w β-spodumen. Po ochłodzeniu produkt jest mielony do rozmiarów 0.1 mm.

Stosuje się 93 % kwas siarkowy (przy 35 % nadmiarze).

Otrzymywanie węglanu litu przez ługowanie kwasem siarkowym



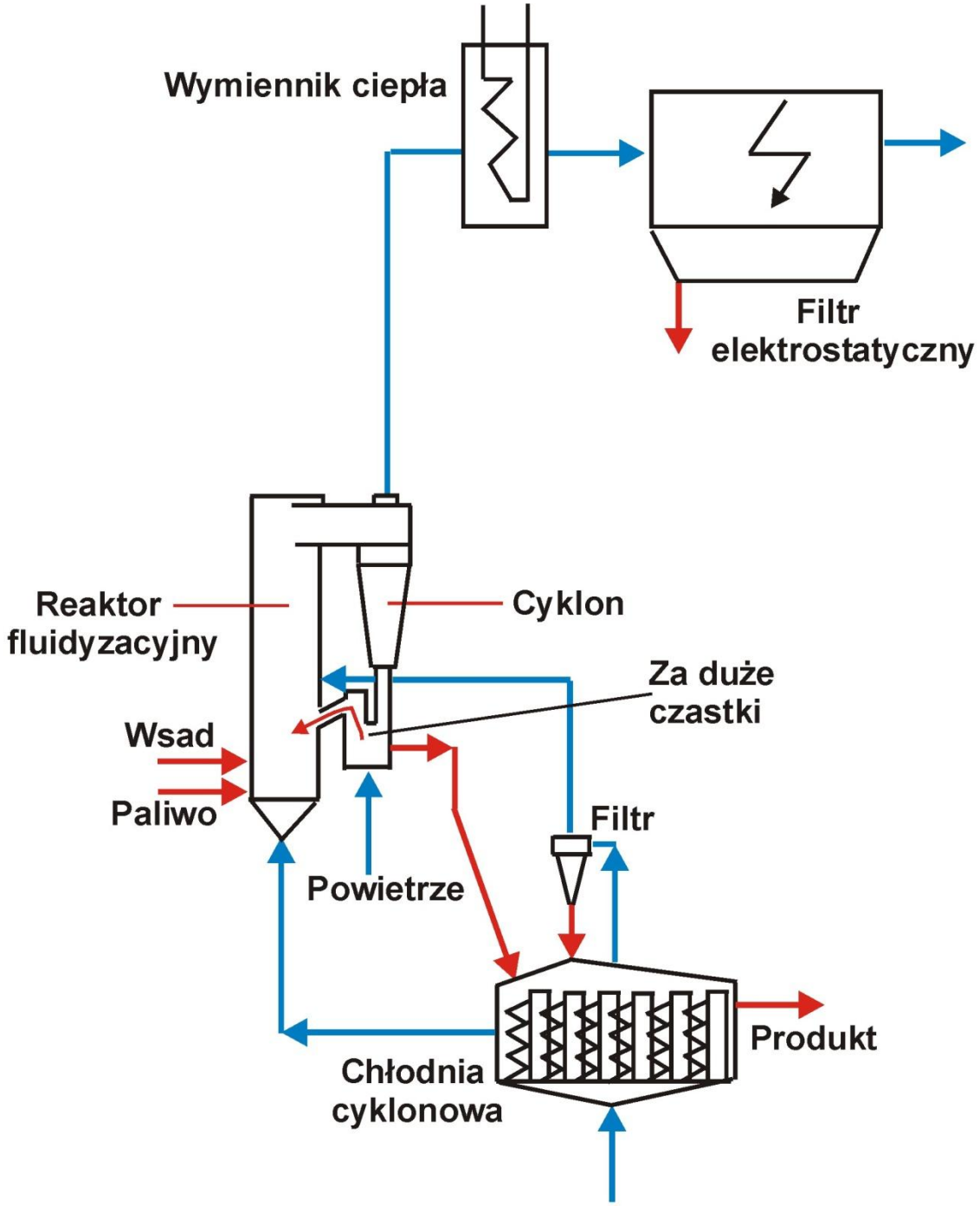
Ługowanie odbywa się na transporterze taśmowym (zraszanie kwasem). Reakcja tworzenia rozpuszczalnego siarczanu litu przebiega w temperaturze co najmniej 250 ^{0}C (np. w piecu obrotowym).

Siarczan ten ługowany jest następnie w zbiornikach gorącą wodą. Osad glinokrzemianów usuwany jest za pomocą filtra.

Roztwór traktowany jest wapnem i sodą w celu usunięcia żelaza i metali II grupy. Roztwór jest następnie zobojętniany kwasem siarkowym i zagęszczany przez odparowanie do 200 – 250 g/l. Wytrąca się przy tym wodorotlenek glinu.

Węglan litu strącany jest działaniem węglanu sodowego i oddzielany przez filtrację lub odwirowanie, a następnie przemywany gorącą wodą.

Ostatnio stosuje się reaktory fluidyzacyjne do prażenia spodumenu.



Schemat układu do fluidyzacyjnego prażenia spodumenu

Otrzymywanie węglanu litu przez ługowanie zasadowe.

Pierwszą operacją jest spiekanie spodumenu lub lepidolitu z wapniem. Nadmiar wapnia 3:1.

Mieszanina jest spiekana do wytworzenia ortokrzemianu wapnia i glinianu litu.

Spodumen spieka się w temp. 1040 ^{0}C, a lepidolit w 900 ^{0}C. Zbyt wysoka temperatura spiekania prowadzi do wytworzenia szklistego, trudno ługującego się klinkieru.

Po szybkim ostudzeniu spiek miele się w młynach kulowych. Wodorotlenek litu jest wypłukiwany gorącą wodą w kilku etapach. Po odfiltrowaniu osadu roztwór jest zagęszczany i odparowywany do jednowodnego wodorotlenku litu.

Otrzymywanie węglanu litu z solanek

Konieczne jest zagęszczenie solanki do 5000 ppm Li. Inne sole podczas tego procesu strącają się.
Proces jest opłacalny tylko przy wykorzystaniu energii słonecznej. Obecnie realizowany w USA i w Andach.

Stężona solanka jest oczyszczana, a następnie węglan litu strącany węglanem sodu.

Produkcja metalicznego litu

Lit metaliczny produkowany jest wyłącznie przez elektrolizę stopionego chlorku litu, którego punkt topnienia (614 ^{0}C) jest obniżony przez dodatek chlorku potasu (eutektyka zawierająca 44.3 % LiCl topi się w temp. 352 ^{0}C).

Elektrolit stosowany w przemyśle zawiera 45 – 55 % LiCl. Proces prowadzi się w temp. 400 – 460 ^{0}C.

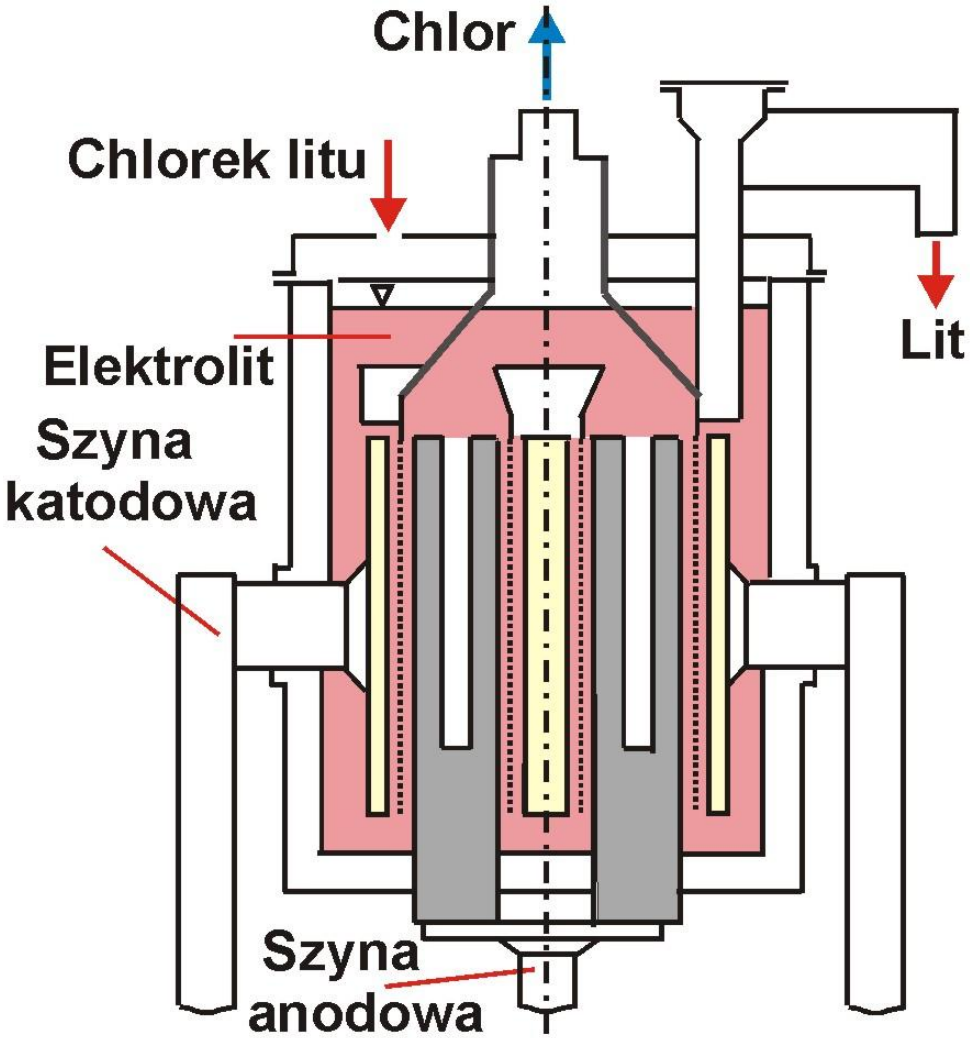
Elektrolizer jest wykonany ze stali.
Katoda jest stalowa, a anoda grafitowa.

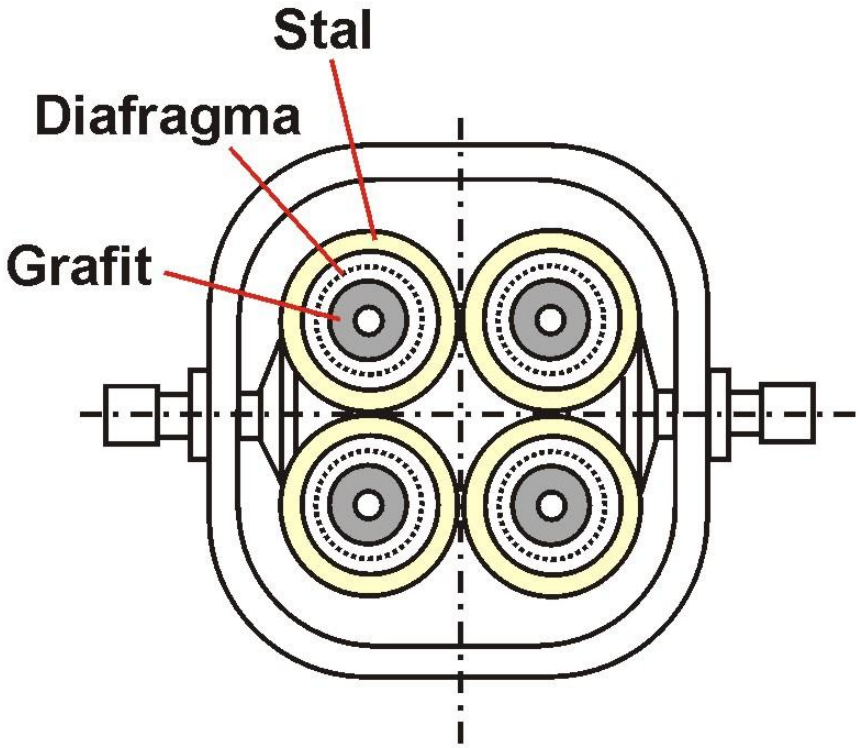
Anody wprowadzane są od dołu elektrolizera, a katody przymocowane do ścian bocznych. Między katodą i anodą znajduje się diafragma z siatki drucianej.

Metaliczny lit tworzy się na katodzie, wypływa na powierzchnię elektrolitu i jest odprowadzany w atmosferze argonu.

Amerykański typ elektrolizera posiada prostszą budowę, nie posiada diafragmy ani wewnętrznego wyłożenia ceramicznego. Skutkuje to dłuższą żywotnością urządzenia, lecz zwiększa zużycie energii.

W innym typie elektrolizera elektrolit zawierający już wydzielone kropelki litu wypływa z urządzenia w sposób ciągły, a rozdział następuje w osobnym odstojniku w atmosferze argonu.





Elektrowydzielanie litu z chlorku

Wydajność pojedynczego elektrolizera ok. 200 – 300 kg litu dziennie.

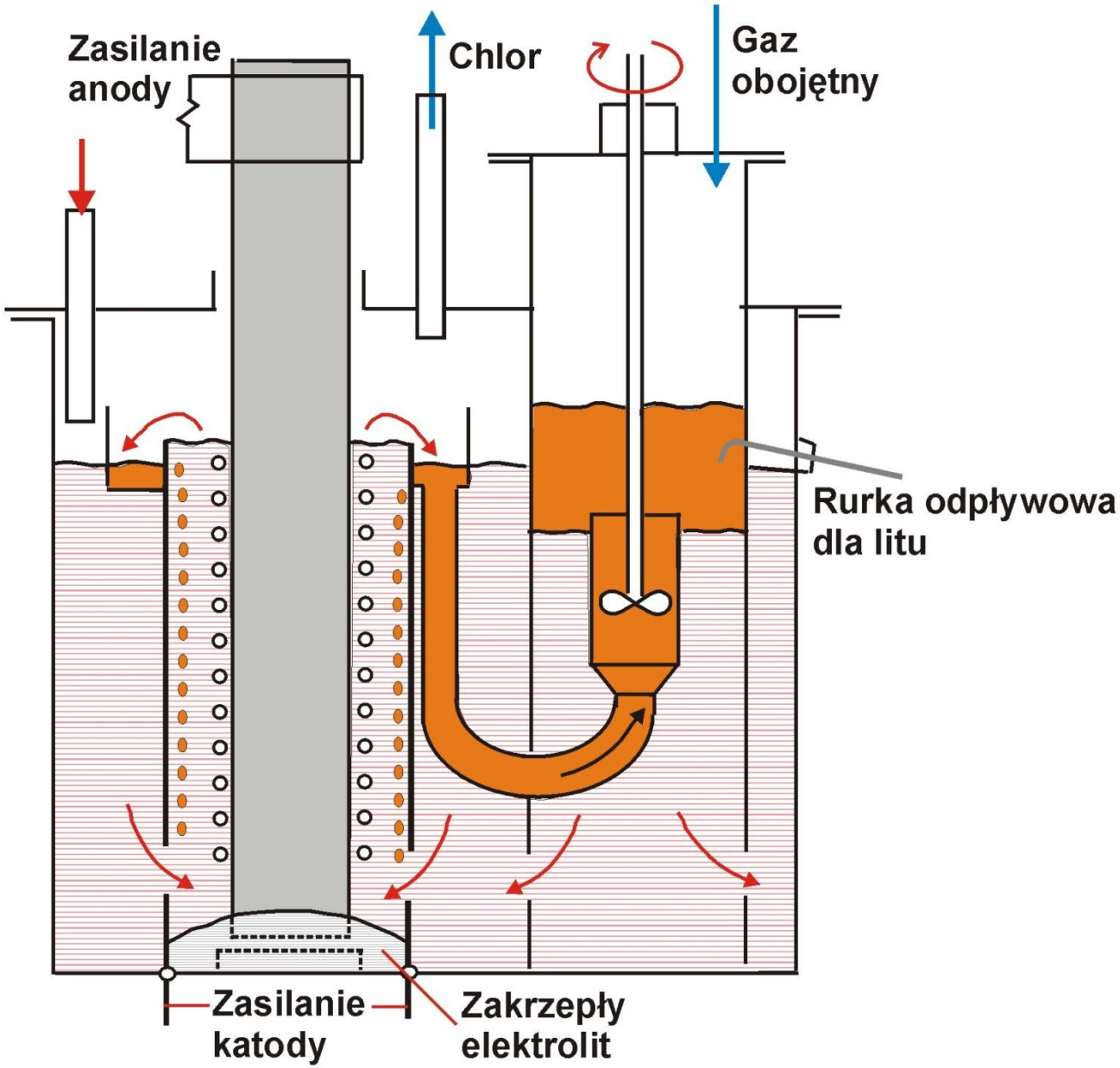
Napięcie rozkładowe chlorku litu wynosi 3.68 V. W praktyce stosuje się napięcie 6 – 6.8 V.

Zużycie energii ok. 30 kWh/kg.

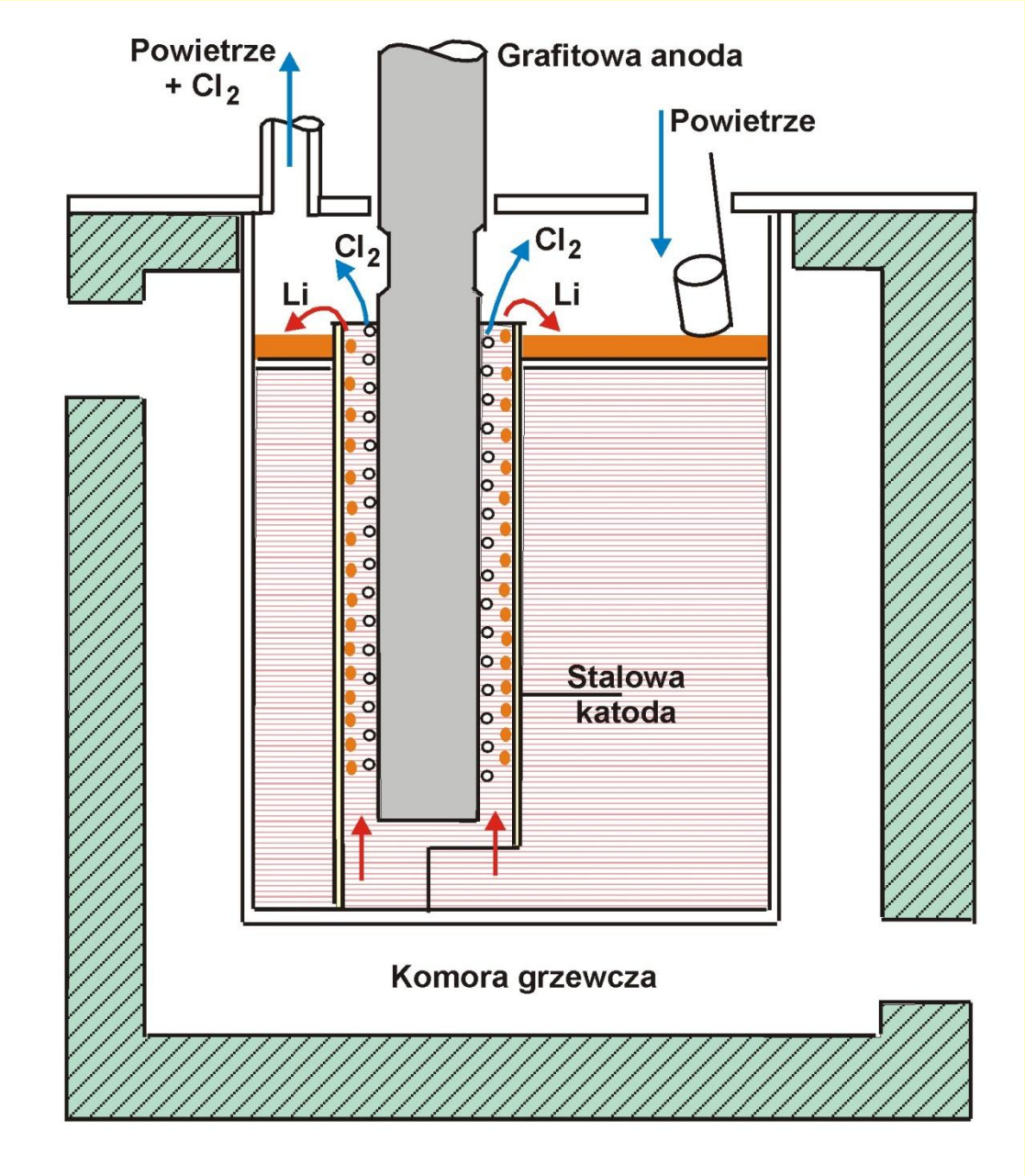
Lit przechowuje się w stalowych pojemnikach lub puszkach w atmosferze argonu lub pod olejem.

W Stanach Zjednoczonych stosuje się elektrolizery bez diafragm i wyłożenia ochronnego. Powoduje to przedłużenie pracy elektrolizera, lecz wymaga większego nakładu energii.

Inny nowszy typ elektrolizera, również bez diafragm i wyłożenia ceramicznego. Wydzielony lit wraz z częścią elektrolitu zbierany jest w kolistym kolektorze w górnej części elektrolizera i przepompowywany do odstojnika. Jest on częścią elektrolizera, lecz odizolowany jest od chloru.



Elektrolizer z odstojnikiem



Elektrolizer typu amerykańskiego do produkcji litu.

Własności sodu

Objętość atomowa sodu jest duża, a zatem siły kohezji w sieci sodu są słabe. Tłumaczy to niską twardość, niskie temperatury topnienia i wrzenia.

Srebrzysty metal. Temperatura topnienia 97.8 ^{0}C, temp. wrzenia 881 ^{0}C.
Posiada niską prężność par, co jest istotne dla temperatury pracy np. elektrolizerów.

Gęstość sodu stałego w temp. pokojowej 0.968 g/cm^3, sód ciekły w temp. topnienia 0.927 g/cm^3.

Sód jest pierwiastkiem bardzo reaktywnym chemicznie. Używany jest np. do redukcji tytanu z czterochlorku tytanu.

W ten sam sposób można otrzymać cyrkon, potas, beryl, magnez, bor i glin.

Chlorek potasu (bardziej reaktywny od sodu) można zredukować dzięki temu, że potas jest bardziej lotny od sodu.

$Na(g) + K^{+}(l) = Na^{+}(l) + K(g)$

Sód reaguje z tlenem, tworząc tlenki Na_2O, Na_2O_2 i NaO_2.

W powietrzu atmosferycznym sód zapala się w temp. powyżej 115 ^{0}C.

Reaguje także wybuchowo z dwutlenkiem węgla (gaśnica) oraz z wodą. Wybuch spowodowany jest przez wydzielający się wodór.

Z fluorem sód reaguje już w temperaturze pokojowej, z chlorem powyżej punktu topnienia.

Zastosowanie sodu

Jako reduktor do produkcji wielu metali,

Jako ciecz chłodząca w szybkich reaktorach jądrowych – duża pojemność cieplna (28 J/mol·K w 25^{0}C), niska prężność pary.

Pary sodu w lampach sodowych (oświetlenie zewnętrzne o żółtym kolorze).

Jako dodatek do stopów, poprawiający ich strukturę.

Wiele zastosowań związków sodu w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym (np. mydło).

Otrzymywanie sodu

Sód może być uzyskany z kilku związków (NaOH, Na_2CO_3, $NaNO_3$, NaCl) przez redukcję węglem, siarką a nawet żelazem.

W metodzie Du Pont węglan lub wodorotlenek sodu redukowany jest węglem, a wytworzone gazy przepuszczane są przez ciekłą cynę, która pochłania jedynie sód.

W metodzie Pechiney para NaCl jest przepuszczana nad węglikiem wapnia w temp. 800 – 1000 ^{0}C, a wytworzony gazowy sód jest pochłaniany przez olej.

W metodzie Dow Chemical węglan sodu jest redukowany węglem w temperaturze pow. 1200 ^{0}C. Wytworzona para sodu jest pochłaniana w ciekłym sodzie.

Elektrolityczne otrzymywanie sodu

Proces Castnera – stosowany w USA i w Niemczech – elektroliza stopionego wodorotlenku sodowego.

Na katodzie: $4\ Na^{+} + 4\ e^{-} = 4\ Na$

Na anodzie: $4\ OH^{-} = 2\ H_2O + O_2 + 4\ e^{-}$

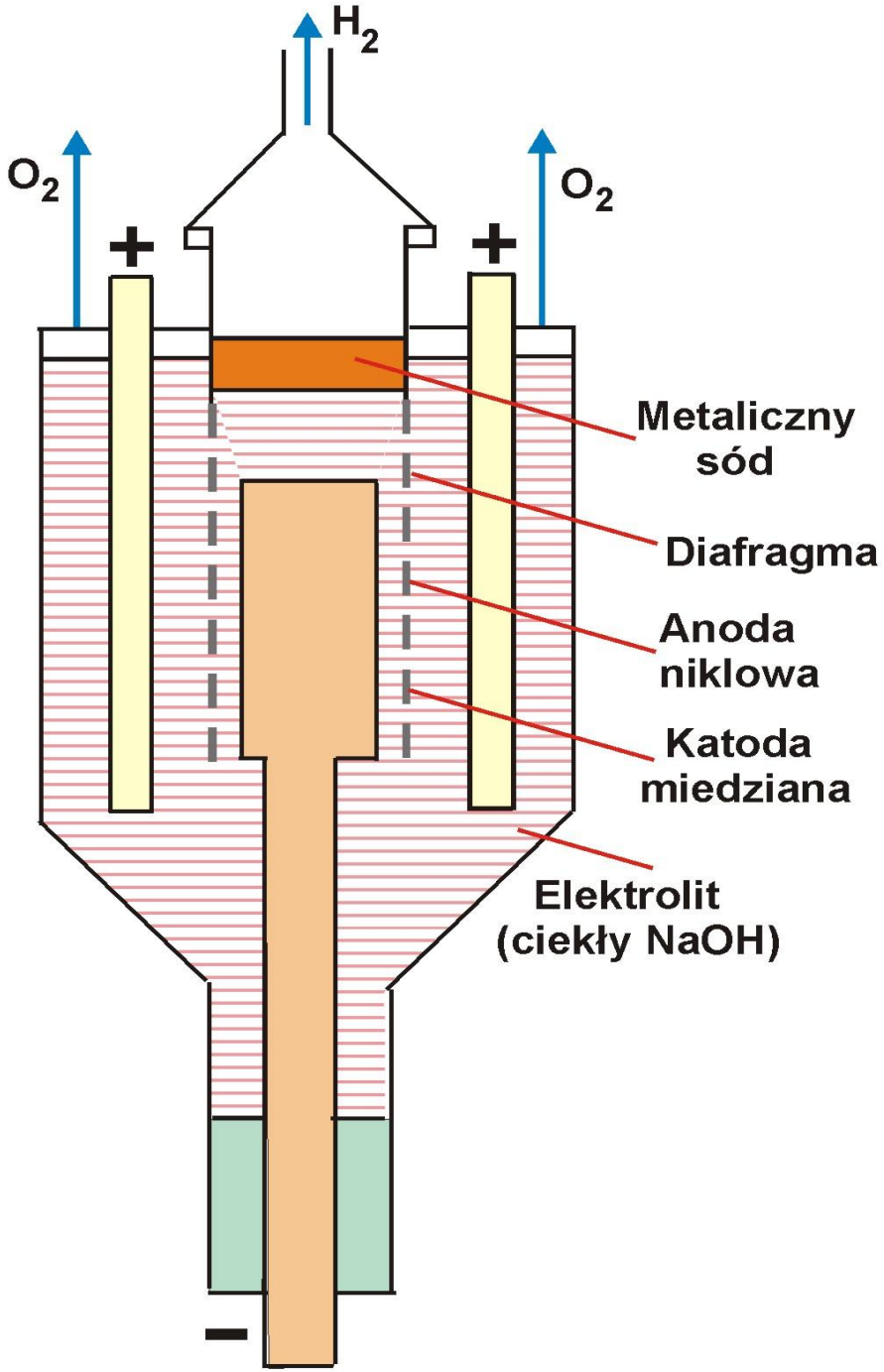
Reakcja uboczna: $2\ H_2O + 2\ Na = 2\ NaOH + H_2$

Sumaryczna reakcja ogniwa:

$4\ NaOH = 2\ Na + 2\ NaOH + H_2 + O_2$

Wydajność prądowa nie może przekroczyć 50 %, a przeważnie jest niższa niż 45 %.

Surowiec – NaOH musi być wytworzony przez elektrolizę wodnego roztworu chlorku sodowego.



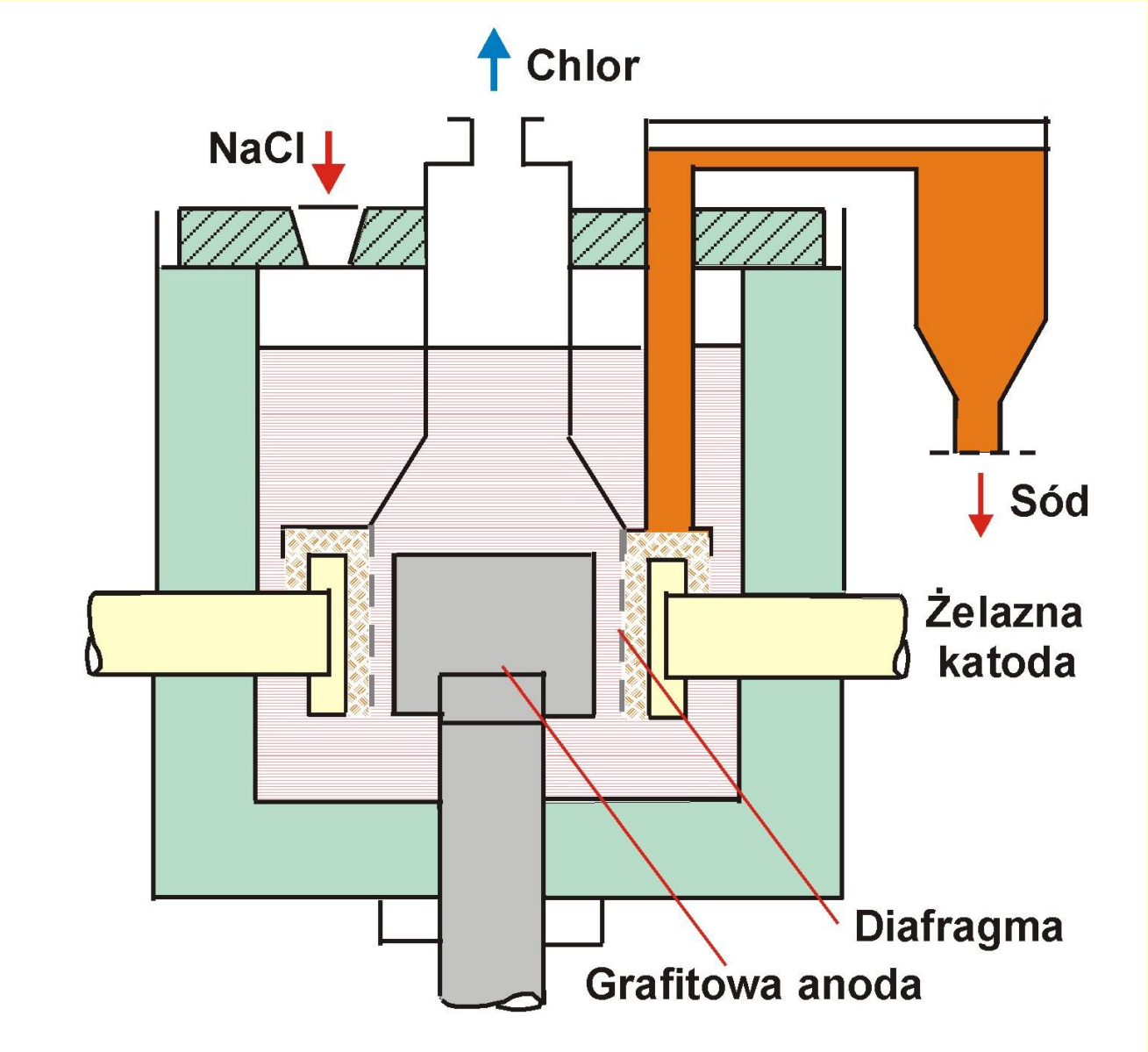
Elektrolityczne otrzymywanie sodu – proces Castnera.

Elektrolityczne otrzymywanie sodu z chlorku sodowego

Zalety metody bezpośredniej:
- Wyższa wydajność prądowa,
- Tańszy surowiec,
- Łatwiejsza obsługa,
- Chlor jako produkt uboczny.

Wady metody bezpośredniej:
- Konieczność budowy instalacji do oczyszczania, a nawet skraplania chloru,
- Różnorodne problemy techniczne związane z chlorem,
- Wyższa temperatura pracy.

W elektrolizerze Castnera cylindryczna niklowa anoda otacza miedzianą katodę. Gdy na anodzie wydziela się chlor, wzajemne położenie elektrod należy odwrócić (elektrolizer Downs).



Elektrolizer Downs do produkcji sodu z chlorku sodowego.

Elektrolizer Downs:
Reaktor stalowy z wyłożeniem ceramicznym,
Grafitowa anoda wprowadzona przez dno elektrolizera.
Cylindryczna katoda żelazna.

Elektrolit: 60 % $CaCl_2$ i 40 %NaCl.
Temperatura pracy 560 – 585 ^{0}C (NaCl topi się w 800 ^{0}C).
Gęstość elektrolitu wynosi ok.. 1.9 g/cm^3.

Wraz z sodem wydziela się na katodzie wapń (ok. 4 %), który tworzy z sodem stałą fazę (temp. topnienia wapnia 804 ^{0}C).

Część wapnia reaguje z NaCl: $2\ NaCl + Ca = 2\ Na + CaCl_2$

Część wapnia osadza się na ścianach elektrolizera i musi być okresowo usuwana.

Reszta usuwana jest z sodu przez filtrację w 110 ^{0}C. Sód zawiera poniżej 400 ppm Ca.

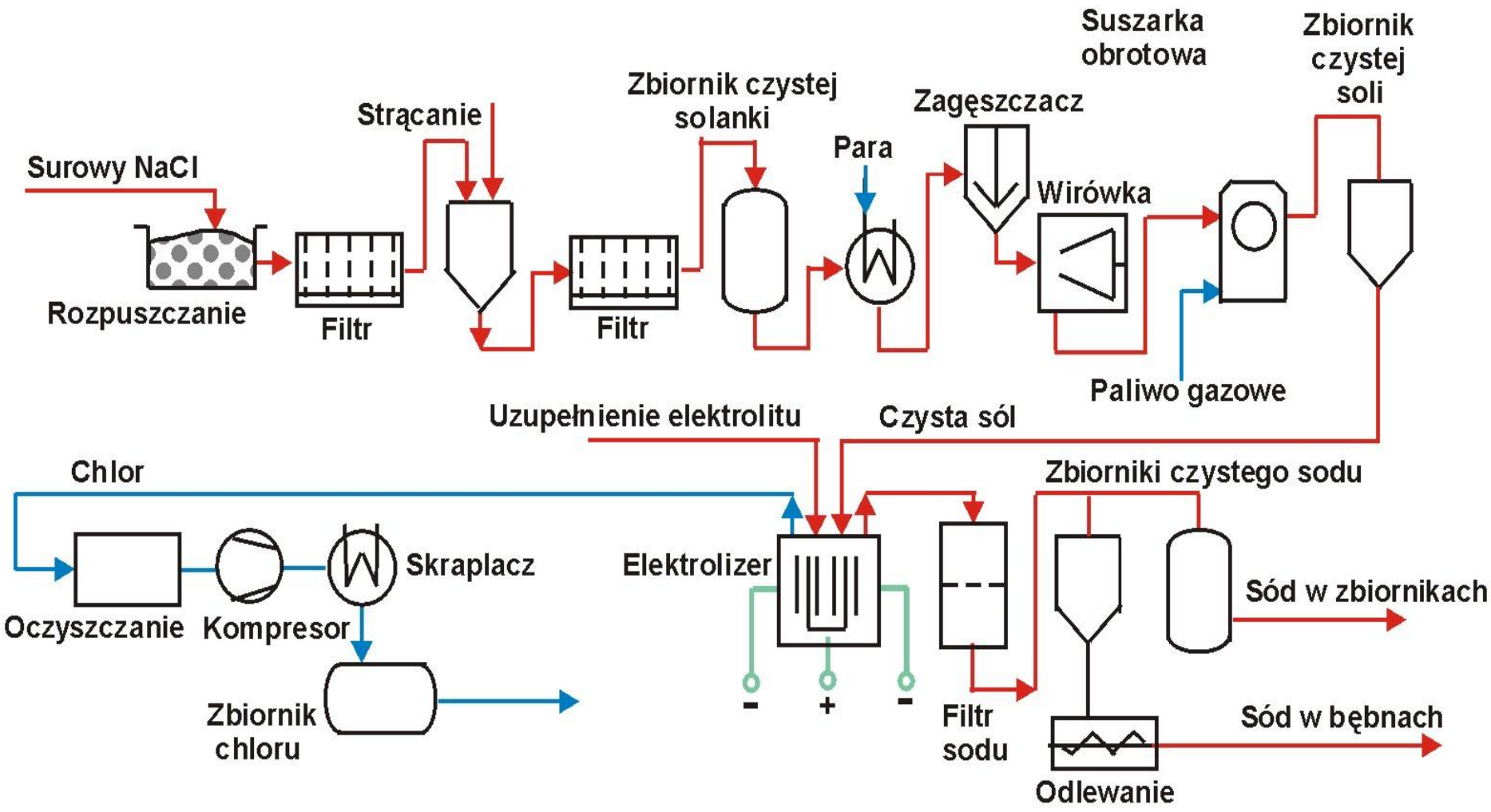
Przygotowanie elektrolitu

Rozpuszczanie chlorku sodowego w wodzie.
Dodatek chlorku baru i węglanu sodowego dla usunięcia $CaSO_4$.
Powstający osad $BaSO_4$ i $CaCO_3$ wiąże również inne minerały (glinokrzemiany) obecne w surowej soli.
Przefiltrowany roztwór poddawany jest odparowaniu, a wykrystalizowana sól poddana odwirowaniu i suszeniu do zawartości wody poniżej 600 ppm.

Nowoczesne elektrolizery są skonstruowane podobnie, jak zestawy do produkcji litu (4 pary elektrod na planie kwadratu). Odległość między elektrodami ok. 50 mm.

Dla lepszego rozdziału sodu i chloru stosuje się diafragmy z siatki stalowej.

Schemat produkcji sodu przez elektrolizę NaCl



Własności potasu

Srebrzysty metal podobny do sodu. Bardzo miękki, można ciąć nożem.

Temp. topnienia 63.38 ^{0}C, temp. wrzenia 759^{0}C.

Gęstość stałego potasu w temp. otoczenia 0.89 g/cm^3, ciekłego potasu w temperaturze topnienia 0.828 g/cm^3.

Jest ósmym co do ilości pierwiastkiem skorupy ziemskiej (2.1 %).

W wodzie morskiej jest go ok. 0.4 g/l.

Minerały: sylwit KCl, karnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$, polihalit $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$.

Najważniejsi producenci węglanu potasu

Kanada	**9 700 ton**
Rosja	**4 200 ton**
Białoruś	**3 780 ton**
Niemcy	**3 740 ton**
Izrael	**1 800 ton**
USA	**1 400 ton**
Jordania	**1 130 ton**

Całkowita światowa produkcja 2001 r. – 28 500 t.

Zastosowanie potasu

W stopie z sodem do chłodzenia reaktorów jądrowych.

Do osuszania (pochłaniania wody) w wielu procesach chemicznych.

Ogromne zastosowanie związków potasu jako nawozów.

Podstawowe znaczenie dla funkcjonowania organizmów żywych.

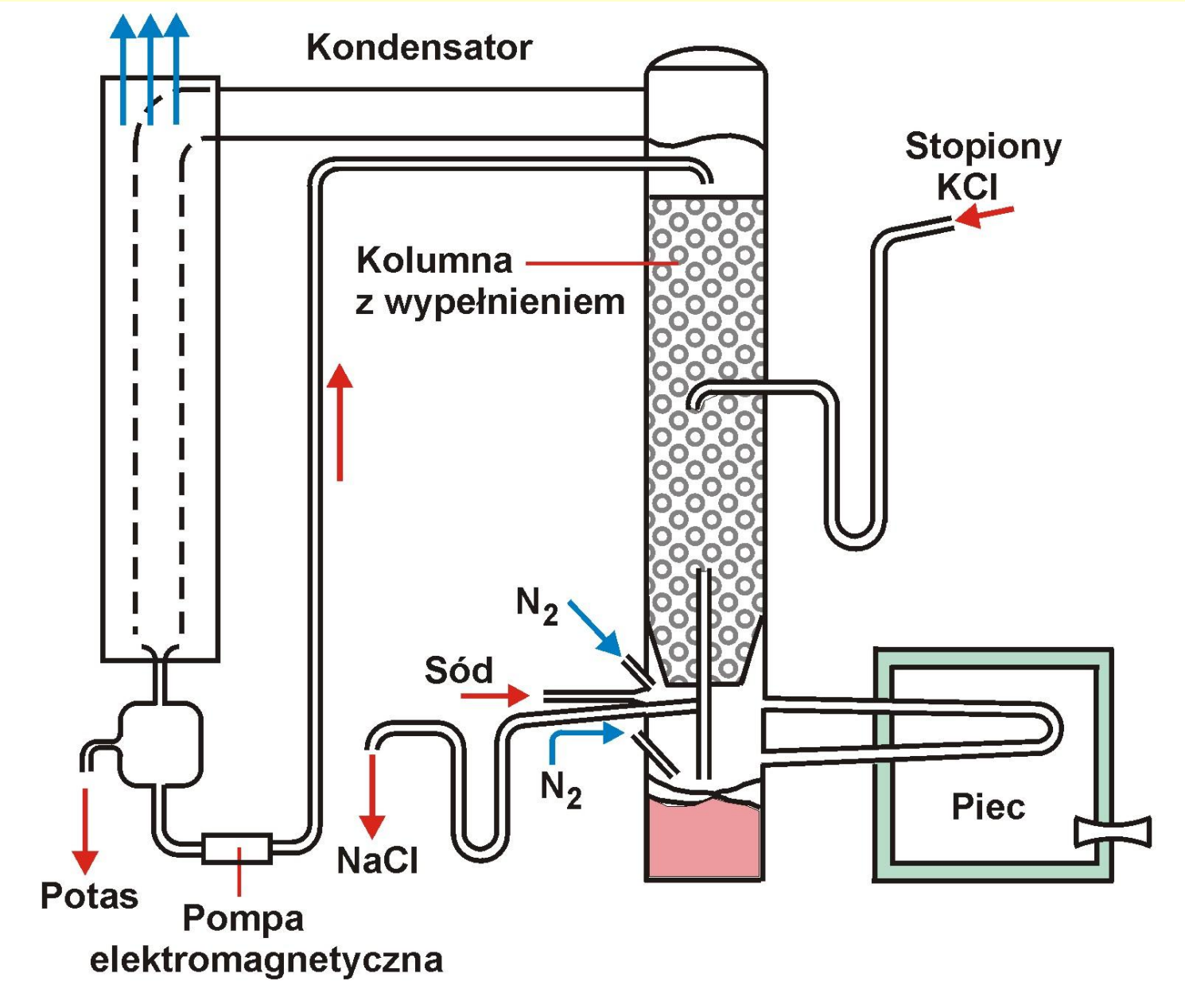
Produkcja metalicznego potasu przez redukcję sodem

Technologia oparta jest na sterowaniu równowagą reakcji:
$KCl + Na = K + NaCl$

Równowaga reakcji jest przesunięta w prawo, gdy potas jest odprowadzany ze strefy reakcji. Reakcja przebiega w dolnej części kolumny.

Stopiony chlorek potasu jest wprowadzany w górnej części kolumny, a sód w dolnej. Wyprodukowany potas odparowuje i kondensuje w kondensatorze (rura chłodzona powietrzem) w górnej części kolumny.

Powstający chlorek sodu jest usuwany w dolnej części kolumny.


Kondensator
Stopiony
KCl
Kolumna
z wypełnieniem
N_2
Sód
N_2
Piec
NaCl
Potas
Pompa
elektromagnetyczna

Własności wapnia

Miękki szary (dzięki powłoce tlenku) metal z grupy II. Czysta powierzchnia jest srebrzysta.

Wapń reaguje z wodą w sposób wyraźny, ale nie wybuchowo.

Po zapaleniu płomień ma wyraźny czerwony kolor.

Gęstość stałego wapnia 1.55 g/cm^3, gęstość wapnia ciekłego w temperaturze topnienia 1.38 g/cm^3.

Temperatura topnienia 842 ^{0}C, temperatura wrzenia 1484 ^{0}C.

Występuje w postaci soli: węglanu wapnia (kalcyt), węglanu wapniowo-magnezowego (dolomit) i siarczanu wapnia (gips). Wapń stosowany jest do rafinacji stali i modyfikacji wtrąceń niemetalicznych

Zastosowanie wapnia

Jako reduktor przy produkcji uranu, toru i cyrkonu,

Do rafinacji stali i modyfikacji wtrąceń niemetalicznych,

Jako dodatek do stopów aluminium, magnezu, berylu, miedzi i ołowiu.

Bardzo powszechne zastosowanie związków wapnia:

Jako topników w metalurgii,

Jako składników cementu i zaprawy murarskiej.

Chlorek wapnia do zimowego utrzymania dróg i dezynfekcji.

Nadmanganian wapnia jako utleniacz w silnikach rakietowych

Elektroliza chlorku wapnia

Wanna elektrolityczna jest wyłożona grafitem i wypełniona częściowo chlorkiem wapnia. Temperatura procesu powyżej temperatury topnienia $CaCl_2$, ale poniżej temperatury topnienia wapnia metalicznego.

Wapń wydziela się na anodzie chłodzonej wodą w postaci stałej. Zawiera on jeszcze 15 – 25 % soli i musi być przetopiony.

Proces metalotermiczny

Wapno jest mielone, a następnie mieszane na sucho z proszkiem glinowym. Mieszanka jest brykietowana dla uzyskania dobrego kontaktu reagentów. Brykiety ogrzewa się w piecu elektrycznym oporowym w temperaturze 1300 ^{0}C pod próżnią.

Wapń odparowuje i kondensuje w chłodnej części pieca.

Wapń metaliczny i pozostałości glinianu wapnia są następnie usuwane z pieca.