

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Утверждаю  
Директор-проректор ФТИ  
\_\_\_\_\_ О.Ю. Долматов  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИЯ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по  
курсу «Электрохимические производства» для студентов V курса,  
обучающихся по специальности 18.05.02 (240501) Химическая  
технология материалов современной энергетики  
*Составитель Ф.А. Ворошилов*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2016

УДК 542.06:546.16

**Ворошилов Ф.А.**

Электролитический способ получения лития. Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Электрохимические производства» для студентов, обучающихся по специальности 18.05.02 (240601) «Химическая технология материалов современной энергетики»/ Ф.А.Ворошилов, Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016.-12с.

**УДК 66.045.123**  
**ББК Л1/7 35**

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Зав. кафедрой ХТРЭ  
Доктор химических наук

Р.И. Крайденко

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ  
Р.В. Оствальд

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2016  
© Ворошилов Ф.А., 2016

## Теория процесса

Литий— элемент первой группы второго периода периодической системы химических элементов с атомным номером 3. Был открыт в 1817 году шведским химиком и минералогом Йоганном Арфведсоном. Металлический литий впервые получил Гемфри Дэви в 1825 году.

Своё название литий получил из-за того, что был обнаружен в «камнях» (греч. λίθος — камень). Первоначально назывался «литион», современное название было предложено Берцелиусом.

## Физические свойства

Литий — серебристо-белый металл, мягкий и пластичный, твёрже натрия, но мягче свинца. Его можно обрабатывать прессованием и прокаткой.

Из всех щелочных металлов литий характеризуется самыми высокими температурами плавления и кипения (180,54 и 1340°C, соответственно), у него самая низкая плотность при комнатной температуре среди всех металлов (0,533 г/см<sup>3</sup>, почти в два раза меньше плотности воды). Вследствие своей низкой плотности литий всплывает не только в воде, но и, например, в керосине.

Маленькие размеры атома лития приводят к появлению особых свойств металла. Например, он смешивается с натрием только при температуре ниже 380°C и не смешивается с расплавленными калием, рубидием и цезием, в то время как другие пары щелочных металлов смешиваются друг с другом в любых соотношениях.

## Химические свойства

Литий является щелочным металлом, однако относительно устойчив на воздухе. Литий является наименее активным щелочным металлом, с сухим воздухом (и даже с сухим кислородом) при комнатной температуре практически не реагирует. По этой причине литий является единственным щелочным металлом, который не хранят в керосине. Он может непродолжительное время храниться на воздухе.

Во влажном воздухе медленно реагирует с азотом и другими газами, находящимися в воздухе, превращаясь в нитрид  $\text{Li}_3\text{N}$ , гидроксид  $\text{LiOH}$  и карбонат  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . В кислороде при нагревании горит, превращаясь в оксид  $\text{Li}_2\text{O}$ . Интересная особенность лития в том, что в интервале температур от  $100\text{ }^\circ\text{C}$  до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  он покрывается плотной оксидной плёнкой и в дальнейшем не окисляется.

В 1818 немецкий химик Леопольд Гмелин установил, что литий и его соли окрашивают пламя в карминово-красный цвет, это является качественным признаком для определения лития. Температура самовоспламенения находится в районе  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Продукты горения раздражают слизистую оболочку носоглотки.

Спокойно, без взрыва и возгорания, реагирует с водой, образуя  $\text{LiOH}$  и  $\text{H}_2$ . Реагирует также с этиловым спиртом, с водородом (при  $500\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ ), с аммиаком и с галогенами (с иодом — только при нагревании). При  $130\text{ }^\circ\text{C}$  реагирует с серой с образованием сульфида. В вакууме при температуре выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$  реагирует с углеродом (образуется ацетиленид). При  $600\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$  литий реагирует с кремнием с образованием силицида. Химически растворим в жидком аммиаке ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ), образуется синий раствор.

В водном растворе литий имеет самый низкий стандартный электродный потенциал ( $-3,045\text{ В}$ ) из-за малого размера и высокой степени гидратации иона лития.

Длительно литий хранят в петролейном эфире, парафине, газолине или минеральном масле в герметически закрытых жестяных коробках. Металлический литий вызывает ожоги при попадании на влажную кожу, слизистые оболочки и в глаза.

### **Нахождение в природе**

Содержание лития в верхней континентальной коре составляет  $21\text{ г/т}$ , в морской воде  $0,17\text{ мг/л}$ .

Основные минералы лития — слюда лепидолит —  $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$  и пироксен сподумен —  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ . Когда литий не образует самостоятельных минералов, он изоморфно замещает калий в широко распространённых порообразующих минералах. Месторождения лития приурочены к редкометалльным

гранитным интрузиям, в связи с которыми развиваются литиеносные пегматиты или гидротермальные комплексные месторождения, содержащие также олово, вольфрам, висмут и другие металлы. Другой тип месторождений лития — рассолы некоторых сильносолёных озёр.

Месторождения лития известны в Чили, Боливии, США, Аргентине, Конго, Китае, Бразилии, Сербии, Австралии. В России более 50 % запасов сосредоточено в редкометалльных месторождениях Мурманской области.

### **Области применения**

- **Термоэлектрические материалы**

Сплав сульфида лития и сульфида меди — эффективный полупроводник для термоэлектропреобразователей (ЭДС около 530 мкВ/К).

- **Химические источники тока**

Из лития изготавливают аноды химических источников тока (аккумуляторов) и гальванических элементов с твёрдым электролитом, работающих на основе неводных жидких и твёрдых электролитов.

- **Лазерные материалы**

Монокристаллы фторида лития используются для изготовления высокоэффективных (КПД 80 %) лазеров на центрах свободной окраски и для изготовления оптики с широкой спектральной полосой пропускания.

- **Окислители**

Перхлорат лития используют в качестве окислителя.

- **Сплавы**

Сплавы лития с серебром и золотом, а также медью являются очень эффективными припоями.

Сплавы лития с магнием, скандием, медью, кадмием и алюминием — новые перспективные материалы в авиации и космонавтике (из-за их лёгкости). На основе алюмината и силиката лития создана керамика, затвердевающая при комнатной температуре и используемая в военной технике, металлургии, и, в перспективе, в термоядерной энергетике. Огромной прочностью обладает стекло на

основе литий-алюминий-силиката, упрочняемого волокнами карбида кремния. Литий очень эффективно упрочняет сплавы свинца и придает им пластичность и стойкость против коррозии.

- **Электроника**

Триборат лития-цезия используется как оптический материал в радиоэлектронике. Кристаллические ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$  и танталат лития  $\text{LiTaO}_3$  являются нелинейными оптическими материалами и широко применяются в нелинейной оптике, акустооптике и оптоэлектронике.

Литий также используется при наполнении осветительных газоразрядных металлогалогеновых ламп. Гидроксид лития добавляют в электролит щелочных аккумуляторов для увеличения срока их службы.

- **Металлургия**

В чёрной и цветной металлургии литий используется для раскисления и повышения пластичности и прочности сплавов. Литий иногда применяется для восстановления методами металлотермии редких металлов.

- **Ядерная энергетика**

Изотопы  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$  обладают разными ядерными свойствами и сфера их применения различна. Гафниат лития входит в состав специальной эмали, предназначенной для захоронения высокоактивных ядерных отходов, содержащих плутоний.

Литий-6 может применяться как замена радиоактивного, нестабильного и неудобного в обращении трития как в военных (термоядерное оружие), так и в мирных (управляемый термоядерный синтез) целях. Перспективно также использование лития-6 для получения гелия-3 с целью дальнейшего использования в дейтерий-гелиевых термоядерных реакторах.

Литий-7 применяется в ядерных реакторах, использующих реакции с участием тяжёлых элементов, таких, как уран, торий или плутоний.

Благодаря очень высокой удельной теплоёмкости и низкому сечению захвата тепловых нейтронов жидкий литий-7 (часто в виде сплава с натрием или цезием) служит эффективным теплоносителем. Фторид лития-7 в сплаве с фторидом бериллия применяется как

высокоэффективный теплоноситель и растворитель фторидов урана и тория в высокотемпературных жидкосолевых реакторах, и для производства трития.

- **Силикатная промышленность**

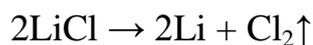
Литий и его соединения широко применяют в силикатной промышленности для изготовления специальных сортов стекла и покрытия фарфоровых изделий.

- **Прочие области применения**

Соединения лития используются в текстильной промышленности для отбеливания тканей, в пищевой промышленности - для консервирования, в фармацевтической - для изготовления косметики, в изготовлении смазочных материалов, в медицине (соли лития обладают нормотимическими и другими лечебными свойствами), в пиротехнике нитрат лития используют для окрашивания огней в красный цвет.

## Получение

В настоящее время для получения металлического лития его природные минералы или разлагают серной кислотой (кислотный способ), или спекают с CaO или CaCO<sub>3</sub> (щелочной способ), или обрабатывают K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (солевой способ), а затем выщелачивают водой. В любом случае из полученного раствора выделяют плохо растворимый карбонат лития Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, который затем переводят в хлорид LiCl. Электролиз расплава хлорида лития проводят в смеси с KCl или BaCl<sub>2</sub> (эти соли служат для понижения температуры плавления смеси):



В дальнейшем полученный литий очищают методом вакуумной дистилляции.

## Электролиз расплава хлорида лития

Электролизом расплавов получают такие металлы, как алюминий, натрий, кальций, магний и их сплавы. Он отличается от электролиза растворов большей электропроводностью электролита и меньшим выходом по току. Это обусловлено испарением продуктов электролиза, их растворением, последующим окислением на аноде и поверхности электролита. Выход по току понижается также из-за анодного эффекта - увеличения сопротивления ванны в результате образования газового мешка вокруг анода. Для повышения выхода по току необходимо вести процесс при возможно низкой температуре, подбирая соответствующие эвтектические смеси солей, при уменьшении общего количества электролита и увеличении электродной плотности тока.

При постановке в лаборатории работ по электролизу расплавов значительную трудность может представить обезвоживание исходных солей, создание высоких температур и поддержание их на протяжении длительного времени (получение магния, алюминия и т. д.). При проведении электролиза расплавов необходимо помнить, что в расплавы можно вводить только тщательно высушенные электроды, трубки и др. Все работы необходимо вести при хорошо работающей вентиляции, в защитных очках и рукавицах.

**Цель работы:** провести электролиз расплава хлорида лития и рассчитать выход по току лития и расход энергии.

**Реактивы:** хлорид лития, хлорид калия, сульфат меди (II), концентрированная серная кислота, этиловый спирт.

**Оборудование:** установка для электролиза расплава хлорида лития (рис. 1), фарфоровая чашка, дырчатая ложка, бюкс.

### Порядок проведения работы

Электролиз расплава проводят в вертикальной муфельной печи 1, дающей возможность проводить опыт при температуре 773-

873 К. В печь вставляют фарфоровый стакан или тигель 2, в который помещают фарфоровую трубку 3 с находящимся в ней графитовым анодом 4 и железный катод 5. Температуру расплава определяют при помощи термопары 6, вставленной в фарфоровый или кварцевый карман, и регулируют автоматическим терморегулятором 7.

Перед работой необходимо обезвоживать хлорид лития. Предварительное обезвоживание проводят в сушильном шкафу при температуре 323 К. Затем готовят смесь солей, состоящую из 59,53% LiCl и 40,47% KCl, которую тщательно перемешивают и помещают в фарфоровый стакан. Включают печь, расплавляют смесь и выдерживают ее некоторое время в расплавленном состоянии до прекращения выделения пузырьков. На этой стадии происходит окончательное обезвоживание хлорида лития, и в расплав опускают тщательно высушенные катод, анод, диафрагму и термопару, закрывают печь асбестом и включают через выпрямитель 9 постоянный электрический ток.

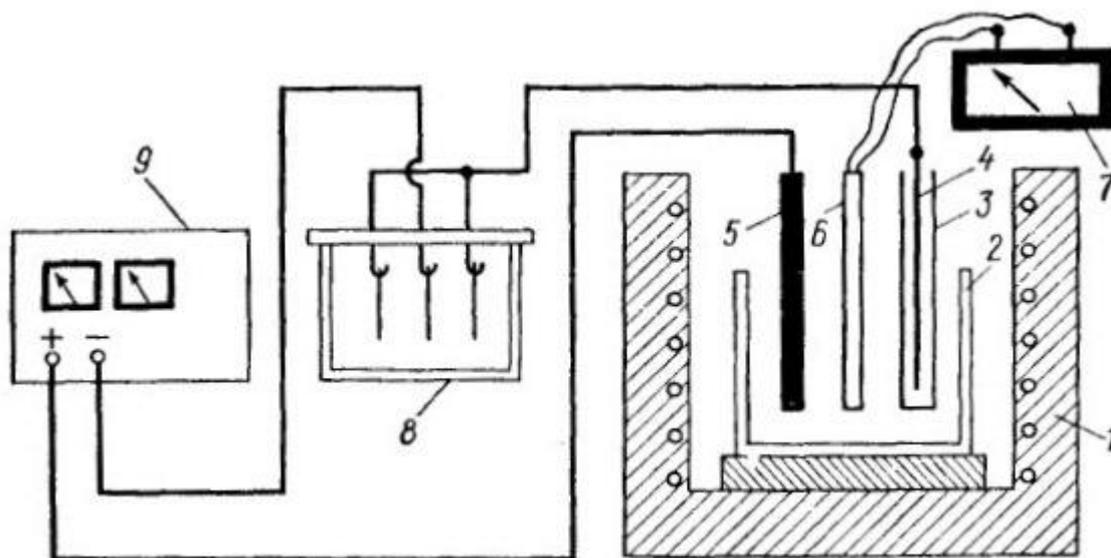


Рис. 1. Установка для получения лития электролизом расплава хлорида лития

1 - муфельная печь; 2 - фарфоровый стакан; 3 - фарфоровая трубка; 4 - графитовый анод; 5 - железный катод; 6 - термопара; 7 - терморегулятор; 8 - кулонометр; 9 - выпрямитель.

При электролизе на катоде выделяется литий:  $\text{Li}^+ + \bar{e} \rightarrow$

Li

Так как потенциалы разрядки лития и калия очень близки ( $\epsilon_{\text{LiCl}} = 3,785 \text{ В}$ , а  $\epsilon_{\text{KCl}} = 3,893 \text{ В}$ ), следовало бы ожидать одновременного выделения калия. Практически же калия в смеси металлов содержится не более 1.5% вследствие его незначительного растворения в литии. На аноде выделяется хлор:



О том, какая должна быть сила тока и время для электролиза, сообщает преподаватель. После окончания опыта выключают выпрямитель, вынимают анод, катод и диафрагму, а литий, плавающий на поверхности расплава, извлекают при помощи ложки с дырками и переливают в фарфоровую чашку с керосином. Отделяют литий от застывшего расплава, переносят в предварительно взвешенный бюкс и определяют массу лития, выделившегося в результате электролиза. По показаниям амперметра и кулонометра рассчитывают количество электричества, израсходованного на электролиз, и, зная массу образовавшегося лития, определяют выход по току лития и расход энергии.

Результаты работы оформляют в виде таблицы:

| Время электролиза, (ч) | Температура, (К) | Сила тока, (А) | Количество электричества по амперметру, (А*ч) | Привес пластины кулонометра, (г) | Количество электричества по кулонометру, (А*ч) | Выход по току лития, (%) |                | Расход энергии, (Дж/кг) |
|------------------------|------------------|----------------|---|----------------------------------|--|--------------------------|----------------|-------------------------|
|                        |                  |                |   |                                  |  | по амперметру            | по кулонометру |                         |
|                        |                  |                |   |                                  |  |                          |                |                         |

### **Охрана труда и техника безопасности:**

Литий, попадая в организм, вызывает общую слабость, потерю аппетита, сонливость, головокружение, сердечную недостаточность, озноб и отрицательно влияет на центральную нервную систему.

Вследствие высокой химической активности лития он должен быть всегда изолирован от воздуха и воды. Расплавленный литий при высоких температурах взаимодействует с большинством материалов, поэтому не исключена возможность разъедания системы и утечки лития, что немедленно приведет к его самовоспламенению. Запрещается касаться литий руками. Отходы лития следует уничтожать, осторожно растворяя их в воде.

### **Вопросы для защиты отчета о проделанной работе:**

Основные области применения лития

Соединения для получения металлического лития

Свойства и состав электролита для получения лития

Конструктивные особенности высокотемпературного электролизера

Правила обращения с металлическим литием

### **Список литературы:**

1. Остроушко Ю.И. Литий. – М. Атомиздат, 1960. – 201 с.
2. Грейвер Н.С. Основы металлургии. Легкие металлы. – М. Металлургия, 1963. – 510 с.
3. Федотьев Н.П. Прикладная электрохимия — М. Химия, 1962. — 642 с.
4. Никифоров А.С. Литий, его химия и технология. – М. Атомиздат – 186 с.
5. «Редкие и рассеянные элементы: химия и технология» – Под общей редакцией С.С. Коровина – М. МИСИС. 1996. – 375 с.

Учебное издание

Ворошилов Федор Анатольевич

## Электролитическое получение лития

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу  
«Электрохимические производства» для студентов V курса, обучающихся по  
специальности 18.05.02 (240501) Химическая технология материалов  
современной энергетики

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2016. Формат 60x84/16. Бумага  
«Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.

Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического  
университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS  
EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru