

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульгач Н.И. Современный уровень производства и перспективы развития постоянных магнитов // Аналитический обзор. НПО «Магнетон». – Владимир, 1992. – 216 с.
2. <http://www.giredmet.ru/Obzory/7.05.03-2.html>
3. Гребнев В.А., Дмитриенко В.П., Макаеев Ю.Н., Шаповал В.Ю. Электролитическое получение неодима // Металлургия цветных и редких металлов: Матер. II Междунар. конф. В 2-х томах. – Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2003. – Т. 2. – С. 283–286.
4. Федоров П.П. Фазовые диаграммы систем из фторидов щелочных и редкоземельных элементов // Современные неорганические фториды: Сб. трудов I Междунар. сибирского семинара ISIF-2003. Новосибирск: ИНХ СО РАН и ОАО «НЗХК», 2003. – С. 265–270.
5. Пат. 2574434 Франция. МКИ C25C 1/22, 7/00. Электролитический способ производства РЗМ и устройство для его осуществления / Sato Turtelli. 1987.
6. Анисимов Д.Д., Житков С.А., Терентьев Г.А. и др. Получение железо-неодимовой лигатуры электролизом в солевых расплавах // Сб. докл. 5-ой научно-техн. конф. Сибирского химического комбината. – Северск: НИКИ, 1999. – С. 45–53.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 669.871.5

ОРГАНИЗАЦИЯ ОБРАЩЕНИЯ ФАЗ В ГАЛЛАМНО-ОБМЕННЫХ СИСТЕМАХ

Д.Г. Видяев

Томский политехнический университет
E-mail: vidyaev@phtd.tpu.edu.ru

Исследованы стадии обращения фаз при разделении щелочных металлов методом химического обмена в системах LiGa-NaOH и LiGa-KOH. Разработаны и испытаны опытные лабораторные установки для прерывистого и непрерывного получения галламы лития в расплавах металлов. Показана возможность реализации многократного процесса разделения щелочных металлов галламно-обменным методом в насадочных колоннах.

Введение

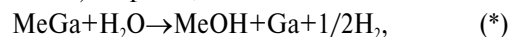
Одним из перспективных методов разделения и очистки веществ является метод химического обмена, т. к. он не требует затрат энергии на проведение непосредственно процесса разделения. Наиболее технологичной из всех систем для разделения элементов данным методом является система газ-жидкость. Однако многие элементы Периодической системы, в частности ряд щелочных металлов, не имеют газообразных соединений [1]. Разделить эти элементы методом химического обмена можно с использованием системы жидкость-жидкость. Одной жидкостью является, как правило, водный раствор соли щелочного элемента, в качестве второй жидкости используется амальгама. Амальгамно-обменный метод разделения имеет существенный недостаток, поскольку он использует в больших количествах высокотоксичную ртуть. Нами предложена замена высокотоксичных амальгам, используемых в процессах обменного разделения и очистки щелочных металлов, на экологически безопасные соединения галлия со щелочным металлом – галламы [2].

При разделении щелочных металлов (Li, Na, K) галламно-обменным способом в системе галлама лития – водный раствор гидроксида натрия (калия) протекает реакция обмена



где Me – натрий или калий.

Параллельно данной обменной реакции происходит разложение интерметаллического соединения (галламы) по реакции



при этом щелочной металл переходит в раствор. Если скорость разложения галламы выше или равна скорости элементного обмена в рассматриваемой системе, то разделить в ней щелочные металлы невозможно. Поэтому нами были проведены исследования кинетики указанных процессов в системах LiGa-NaOH и LiGa-KOH в интервале температур 40...80 °С [3]. Установлено, что скорость процесса обмена примерно в 40...70 раз превышает скорость процесса разложения галламы в исследованном интервале температур, следовательно, можно утверждать, что в этих системах возможно многократное умножение единичного эффекта разделения.

Для реализации многократного процесса разделения щелочных металлов галламно-обменным методом в насадочных колоннах необходимо рассмотреть вопросы организации противотока обменивающихся фаз и их обращения. Возможность организации противотока фаз и необходимые для этого условия показаны в работе [4]. Данная статья посвящена изучению организации обращения обменивающихся фаз в системах LiGa-NaOH и LiGa-KOH.

Процесс обращения фаз включает в себя две стадии перевода металла: 1) из фазы галламы в раствор гидроксида – разложение галламы; 2) из раствора гидроксида в галламу – получение галламы.

Прежде всего, как сказано выше, была изучена кинетика процесса разложения галлам щелочных металлов. Установлено, что галлама хорошо разлагается водой по реакции (*), и скорость ее разложения примерно в два раза выше скорости разложения амальгамы в аналогичных условиях. Кроме того, с помощью катализаторов (например, графита) можно увеличить скорость протекания данного процесса. Таким образом, первая стадия обращения фаз легко реализуема.

Получение галламы лития можно осуществлять двумя способами: электрохимическим – электролизом в водных и неводных растворах электролитов и прямым растворением щелочного металла в галлии (в расплавах металлов).

Электрохимическое получение галламы лития

Остановимся коротко на рассмотрении результатов исследований по получению галламы лития электрохимическим способом.

В этом направлении нами были проведены опыты по получению галламы лития электролизом с галлиевым катодом из водных растворов электролитов. Вывод, сделанный по результатам данных исследований, совпадает с выводом авторов [5]: низкое перенапряжение водорода на галлии приводит к тому, что перенос ионов водорода сводит почти к нулю перенос ионов лития, что делает невозможным использование данного способа для получения галламы лития. С целью снижения электропереноса ионов водорода нами были использованы катионитовая и анионитовая мембраны, которыми были изолированы электроды. Максимальный выход лития по току не превышал 50 %.

Попытка использовать водно-органические растворители (вода – этанол) также не привела к успеху. Даже незначительное присутствие воды (4 %) в растворе электролита заметно снижало величину выхода лития по току (до 30 %). Следовательно, для получения галламы лития целесообразно использовать неводные (органические) растворы электролитов.

Опыты по получению галламы лития электролизом с галлиевым катодом из неводных растворов хлорида лития в пропиленкарбонате, проведенные авторами [6] показали, что этот способ получения галламы лития имеет почти 100 % выход лития по току и пригоден для организации обращения фаз. Однако при его использовании возникают сложности с переводом водного раствора гидроксида лития в органический раствор, т. к. гидроксид лития непосредственно не растворяется в органических растворителях. Следовательно, сначала его придется переводить в какую-либо промежуточную химическую форму (например, хлорид лития), а затем уже получать органический раствор этого соединения, а из него электролизом – галламу лития. Кроме того, потребуется очистка полученной галламы лития от следов органического растворителя для дальнейшего ее использования в разделительном процессе.

Возникновение указанных трудностей делает нежелательным использование рассматриваемого способа получения галламы лития при обращении фаз в исследуемых обменных системах.

Получение галламы лития прямым растворением лития в галлии

Процесс получения галламы лития прямым растворением лития в галлии при повышенных температурах можно осуществлять в прерывистом и непрерывном режимах. Поэтому были разработаны конструкции и испытаны две опытные лабораторные установки по прерывистому и непрерывному получению галламы в расплавах металлов.

Нами был разработан способ и изготовлена опытная лабораторная установка прерывистого получения галламы. Ее схема представлена на рис. 1.

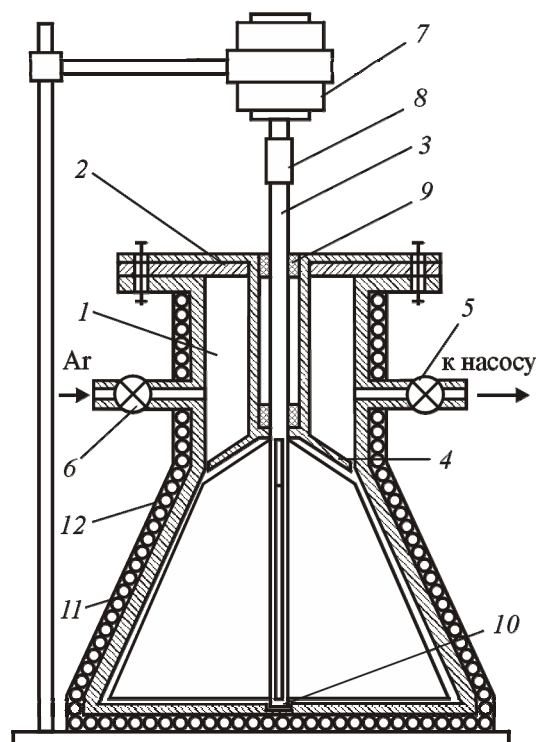


Рис. 1. Эскиз опытной лабораторной установки для прерывистого получения галламы лития

Установка состояла из реактора – 1, крышки реактора – 2, лопастной перфорированной мешалки – 3, отбойника – 4, двух штуцеров с кранами (5 – для откачки объема реактора, 6 – для напуска инертного газа) и электродвигателя – 7, соединенного со штоком мешалки муфтой – 8. Внутри трубчатой части отбойника расположены сальники – 9. В дне реактора – 1 имелось углубление для оконечника штока мешалки – 10, служащее для центровки оси вращения мешалки. Детали – 1–6 были изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, сальник – 9 – из тефлона. Снаружи поверхность реактора сплавления покрыта слюдой, снабжена нагревательными элементами – 11 и те-

плоизолятором – 12. Крышка – 2 крепилась к корпусу реактора – 1 шестью болтами. Степень перфорации лопастей мешалки составляла 60 %.

Для данной установки был отработан режим прерывистого получения галламы лития. В опытах использовался металлический галлий квалификации «х.ч.» (с содержанием основного вещества 99,9 %) и металлический литий марки ЛЭ-1. Установка помещалась в герметичный бокс, внутри которого создавалась инертная атмосфера. Металлический галлий плавился при температуре 50 °С и заливали в реактор сплавления. Уровень жидкого галлия не превышал половины расстояния от дна реактора до нижнего конца конусной части отбойника. Затем металлический (твердый) литий в количестве, необходимом для получения галламы лития с концентрацией 0,8...1,0 моль/л, помещался сверху конусной части отбойника. Зазор между стенками реактора и конусной частью отбойника не превышал $2 \cdot 10^{-3}$ м. Крышка реактора герметично закрывалась. Включался вакуумный насос, затем открывался кран штуцера – 5, соединённый с ним вакуумным шлангом (кран напуска инертного газа при этом закрыт). Объем реактора откачивался до предельно возможного разряжения. После этого перекрывался кран – 5 вакуумного насоса и открывался кран – 6 напуска аргона для создания в объеме реактора инертной атмосферы, после чего кран – 6 также перекрывался. Включались нагревательные элементы, обеспечивающие прогрев внутри реактора до температуры 250...280 °С. Через небольшой промежуток времени (примерно 5 мин.) включался электродвигатель, вращающий мешалку со скоростью 2000 об/мин.

До температуры 180 °С внутри реактора мешалка перемешивала жидкий галлий, диспергируя его на мелкие капли, затем, по мере плавления, жидкий литий стекал по отбойнику и вступал в контакт с галлием, также при этом диспергируясь. Форма нижней части реактора и отбойник не позволяли подниматься вращающемуся расплаву вверх по реактору. Вращение мешалки обеспечивало активное перемешивание расплавленных металлов. Процесс сплавления длился 10 мин. После чего крышку реактора снимали, полученную галламу лития удаляли из реактора и анализировали на содержание в ней лития.

В данном режиме проведена серия опытов по прерывистому получению галламы лития. После опытов отбирали пробы галламы, которые разлагали водой по реакции (*), и титрованием раствора гидроксида определяли содержание лития в галламе. Результаты анализа полученного продукта показали, что в данной установке можно порционно получать галламу лития необходимой для обменного разделения щелочных элементов концентрации 0,8...1,0 моль/л в количестве, достаточном для проведения исследовательских работ в лабораторных условиях. Данная установка обладает, на наш взгляд, недостаточной производительностью чтобы обеспечить потребность в галламе при проведе-

нии непрерывного разделительного процесса. Поэтому была предпринята попытка разработать способ и лабораторную установку по непрерывному получению галламы.

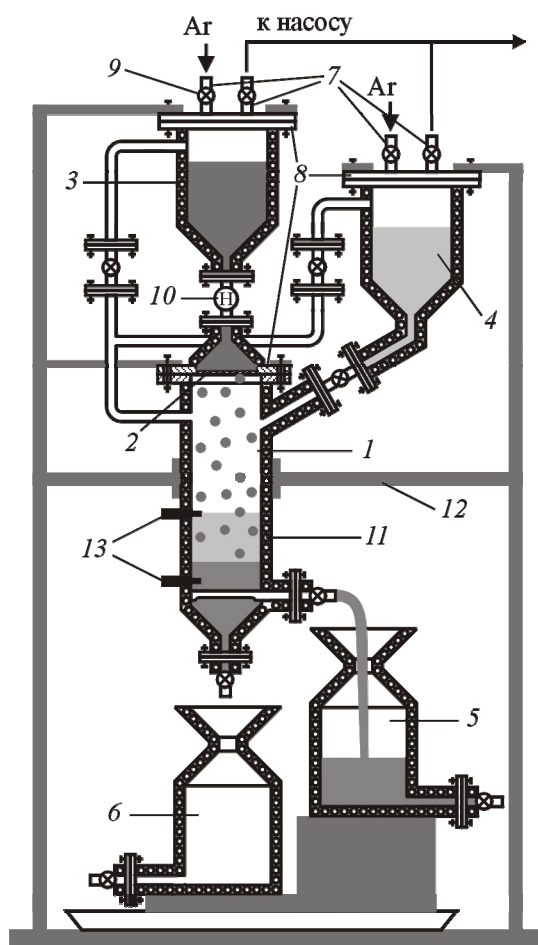


Рис. 2. Эскиз опытной лабораторной установки для непрерывного получения галламы лития

Установка для непрерывного получения галламы лития (рис. 2) состоит из цилиндрического реактора – 1, перфорированной пластины – 2, напорной емкости – 3 с металлическим галлием, напорной емкости – 4 с металлическим литием, емкости – 5 для сбора полученной галламы лития и сливной емкости – 6 для освобождения реактора от реагентов. Емкости – 3 и 4 имеют штуцеры – 7. Внутри напорных емкостей помещаются стаканы из мелкой стальной сетки (на рисунке не показаны) для задержания шламов и окисных пленок, образующихся в процессе плавления металлов. Реактор и напорные емкости имеют фланцевые соединения – 8. Установка снабжена конусными вентилями – 9. Между напорной емкостью – 3 и реактором располагается перекачивающий насос – 10, обеспечивающий подачу галлия с постоянной скоростью для поддержания над перфорированной пластиной высоты столба галлия, необходимой для его капельного истечения.

Снаружи реактор, напорные емкости и комму-

никации изолированы асбестом и слюдой, снабжены нагревательными элементами – 11. Установка крепится на металлическом каркасе – 12, обеспечивающем устойчивое вертикальное расположение реактора и напорных емкостей. Установка выполнена из химически стойких материалов.

Твердые галлий и литий помещаются в соответствующие напорные емкости. Установка продувается с нижней части реактора до выходных штуцеров – 7 напорных емкостей – 3 и 4 аргоном для вытеснения атмосферного воздуха. Откачивается до давления 10^{-7} Па и заполняется аргоном. Включаются нагреватели, поддерживающие во всех частях установки температуру 250...280 °С. Галлий и литий плавятся. Реактор заполняется литием до уровня 0,18...0,23 м. Включается насос, обеспечивающий подачу ~6 л/ч галлия в верхнюю часть реактора. Образование галламы лития происходит в процессе диффузии лития в галлий при перемещении капель галлия под действием силы тяжести сквозь слой лития.

Полученная галлама лития скапливается в нижней части реактора, вытесняя за счет разности плотностей литий. Через 20 с (время, необходимое для заполнения галламой реактора выше уровня сливного патрубка) открывается сливной вентиль, и через сливной патрубок галлама удаляется из реактора. Галлама лития служит гидрозатвором жидкому литию, закрывая выемку сливного патрубка выпуклым мениском.

По мере снижения уровня лития в реакторе он порционно вводится из напорной емкости – 4. Толщина слоя лития контролируется с помощью датчиков уровня – 13, смонтированных в корпус реактора.

Для организации бесперебойной подачи лития и галлия в реактор в установке предусмотрены две напорные емкости для каждого металла, соединен-

ные параллельно. Пока одна емкость работает, во второй производится загрузка и плавление металла. По мере опорожнения первой емкости установка переключается на вторую емкость, а в первой осуществляется подготовка металла к технологическому процессу.

Проведенные испытания установки показали, что она обеспечивает непрерывное получение 6 л/ч жидкометаллической галламы лития с концентрацией 0,8...1,0 моль/л.

Использование укрупненной, подобной разработанной, установки позволит получать галламу лития заданной концентрации в количестве, необходимом для непрерывного процесса разделения щелочных металлов в противоточных насадочных колоннах.

Выводы

Исследованы стадии обращения фаз при разделении щелочных металлов методом химического обмена в системах LiGa-NaOH и LiGa-KOH.

Разработаны и испытаны опытные лабораторные установки для прерывистого и непрерывного получения галламы лития в расплавах металлов. Показано, что последняя из указанных установок обеспечивает получение галламы лития заданной концентрации 0,8...1,0 моль/л в количестве, достаточном для реализации непрерывного колонного процесса разделения щелочных металлов.

Показана возможность организации обращения фаз в галламно-обменных системах LiGa-NaOH и LiGa-KOH и многократного умножения единичного эффекта разделения щелочных металлов в насадочных колоннах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 208 с.
2. Тихомиров И.А., Орлов А.А., Видяев Д.Г. Разделение щелочных металлов // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76. – № 6. – С. 888–891.
3. Тихомиров И.А., Лавренко П.И., Орлов А.А., Видяев Д.Г. Исследование кинетики разложения галлам щелочных металлов в водных растворах гидроксидов // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75. – № 1. – С. 30–33.
4. Тихомиров И.А., Орлов А.А., Видяев Д.Г. Исследование вязкости системы галлий-литий // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 4. – С. 77–80.
5. Сабо К.Н., Багоцкая И.А., Григорьев Н.Б. Поведение капельно-галлиевого электрода в щелочных растворах в области водородного перенапряжения // Журн. физ. химии. – 1964. – Т. 38. – № 8. – С. 2059–2061.
6. Кабанов Б.Н., Киселев И.Г., Астахов И.И., Томашова Н.Н. Катодное внедрение лития в галлий в неводном растворе // Электрохимия. – 1974. – Т. 10. – № 5. – С. 765–767.

Поступила 07.12.2006 г.