

21 世纪的能源金属—— 锂的冶金现状及发展

张明杰, 郭清富

(东 北大学, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 从锂的资源出发, 全面 阐述了金属锂的应用, 特别是在锂电池、航天航空合金材料, 核聚变反应及有机合成方面的应用。评述了熔盐电解法、碳热还原法、氢热还原法、硅热还原法和铝热还原法的技术现状。指出各种方法存在的问题和研究方向, 最后得出 结论, 金属锂是 21 世纪的能源金属, 在最近几十年中将得到迅猛的发展。

关键词: 锂; 锂冶金

中图分类号: O614.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2001)03-0052-09

随着锂电池、润滑脂、轮胎橡胶工业对锂 需求量的增加, 及航天、航空工业对锂合金的需求, 特别是核聚变反应, 核反应堆冷凝剂的不断扩大, 金属锂的生产规模和产量近年来得到迅猛发展, 被称为 21 世纪的金属。据报道, 美国到 2010 年对锂的需求将达到 70000 吨, 而我国目前年产量尚不足 100 吨。

本文从我国锂资源出发, 对金属锂应用的新进展及锂的冶金方法与存在的问题等方面进行了较全面地论述。最后指出了锂冶金中存在的主要问题并对锂冶金的未来进行了展望。

1 炼锂的原料及我国的锂资源

1.1 锂的资源

已知含锂的矿物有 145 种之多, 其中含氧化锂高于 2%, 具有开采价值的约 35 种, 其中最重要的有 4 种。(带* 的 4 种)

* 锂 辉 石 (spodumene) $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

* 透 长 石 (petalite) $\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{25}$

* 锂 云 母 (lepidolite)

$\text{K}(\text{Li}^{+}\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$

* 磷 锂 石 (lithiophosphate) Li_3PO_4

锂 霞 石 (eucryptite) LiAlSiO_4

锂冰晶石 (cryolithionite) $\text{Li}_3\text{NaAl}_2\text{F}_2$

锂绿泥石 (cookeite)

$\text{LiAl}_4(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

铁锂云母 (xinnwaldite)

$\text{K}_2(\text{Li}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_8$

$\cdot (\text{F}, \text{OH})_4$

硅硼锂石 (manandonite)

$\text{Li}_4\text{Al}_4\text{B}_4\text{Si}_6\text{O}_{29}(\text{OH})_{24}$

磷猛锂石 (lithiophyllite) LiMnPO_4

带 云 母 (tainiolite) LiAlPO_4OH

磷锂铝石 (montebasite) LiAlPO_4OH

锂矿物主要分布在地壳上层, 多呈离子化合物。其矿床主要分锂辉石和锂云母两大类, 都是伟晶岩矿床。

1.2 我国的锂资源

锂辉石的主要产地为美国、加拿大、扎伊尔、津巴布韦。在我国主要是新疆和四川。

锂云母的主要产地为: 津巴布韦、非洲、加拿大、美国、墨西哥。在我国, 江西宜春有巨大的锂云母矿。

世界各地的卤水都含有锂, 其总资源超过伟晶岩中的锂含量。储量较多的国家有智利、美国、玻利维亚、阿根廷、苏联, 中国的新疆和西藏有丰富的卤水锂资源。

收稿日期: 2001-03-21

探明的锂资源储量是逐年增加的。这可能与国民经济对锂的需求量逐年增加有关。1974 年统计时锂的储量为 190 万吨, 1980 年则增加到 762 万吨, 1986 年统计时为 1167.1 万吨。表 1 给出了世界的主要锂资源表。

表 1 世界主要锂资源 (锂含量 kt)

Table 1 Main lithium resources in the world

洲 别	国家和地区	探明储量	潜在储量	资源总储量
北美洲	加 拿 大	180	270	450
	美 国	420	360	780
	合 计	600	630	1230
南美洲	玻 璃 维 亚	—	90	90
	巴 西	3	15	18
	智 利	1180	2730	3910
	合 计	1183	2835	4018
欧 洲	东欧 (苏联)	180	180	360
	西 欧	1	1	2
	合 计	181	181	362
非 洲	津 巴 布 韦	60	50	110
	扎 伊 尔	180	1640	1820
	合 计	240	1690	1930
亚 洲	中 国	2	42	440
大洋洲	澳 大 利 亚	22	22	44
世界总计		2228	5400	8024

表 2 世界锂资源 (美国矿务局统计、金属锂千吨)

Table 2 Worldwide lithium resources

地区和国家	储量	储量基础	占百分数%	名次	
北 美	加 拿 大	——	363	3. 11	5
	美 国	363	408	3. 50	4
	小 计	363	711		
南 美	阿 根 廷	3. 6			
	玻 璃 维 亚		5443	46. 64	
	巴 西	1			1
	智 利	1270	1360	11. 65	
	小 计	1274. 0	6803	58. 29	3
	扎 伊 尔	——	318	2. 72	6
非 洲	津巴布韦	23	27	0. 23	7
	小 计	23	345	2. 95	
亚 洲	中 国	1562. 5	3434	29. 42	2
大洋洲	澳大利亚	272	318	2. 72	6
总 计		3495. 1	11671	100	

近年来,世界各国对卤水的开发日益重视,因此,卤水锂资源也大幅增加。1974 年,世界锂储量为 190 万吨,其中绝大部分是伟晶岩资源,卤水锂资源

仅占 2%,之后,由于智利阿卡玛、玻利维亚的乌尤尼等巨大盐湖卤水资源先后发现和探明,使世界锂资源成百倍增长,卤水锂资源由原来的 2% 增加到 84%,我国的情况与此相似,青海和西藏盐湖卤水锂资源的发现,使我国卤水锂资源所占的比例,由原来的 53% 增长到 79%,美国矿务局 1986 年统计,中国锂储量仅次于南美的玻利维亚,居世界第 2 位,其中卤水储量居世界第 3 位,伟晶岩储量居世界第 6 位。

2 金属锂的应用迅猛扩大

由于锂的质量较轻,熔点较低,具有体心立方结构,所以经常用于合金生产。特别是铝合金、镁合金、铅合金等。

2.1 锂在铝合金中的应用

当铝中含 Li 2%~4% 时,可使合金强度提高 10%,但重量却减少 15%~20%,这对航天、航空具有巨大的吸引力。

目前应用较多的合金牌号有 8090 和 2090 等,其化学成份如表 3。

表 3 主要工业铝合金的化学成份

Table 3 Chemical components of industrial alloy of aluminium

成份 合金	Li	Cu	Mg	Zr	Ti
8090	2.2~2.7	1.0~1.6	0.6~1.3	0.04~0.16	—
8091	2.4~2.8	1.7~2.4	0.5~1.5	0.08~0.16	
2090	1.9~2.6	2.4~3.0	≤0.25	0.08~0.15	0.01
2091	1.7~2.3	1.8~2.5	1.1~1.9	0.04~0.16	
CP276	1.9~2.6	2.5~3.3	0.2~0.8	0.04~0.16	
1420	1.8~2.2	—	4.9~5.5	0.08~0.15	

铝—锂合金最先应用于航天飞行器中。美国空军战斗机 F-15 采用 8090 铝—锂合金,制造飞机翼板,强度增加,重量减轻,裂纹率下降了 30~50%。

欧洲空军客车也决定采用铝—锂合金代替 2024T3 和 2014T6 铝合金。

苏联研制的 1430 铝—锂合金成功的应用到米格 29 战机上。

日本和美国共同研制的 21 世纪民航机 YXX 客机,每架准备采用铝—锂合金 25 吨。

据报导,1994年美国 Alcos 公司生产铝—锂合金 3000吨, Pechney 公司生产铝—锂合金 5000吨,加拿大生产铝—锂合金 6000吨。

我国从 80年代中期开始研究 Al—Li 合金,“七五”期间曾把开发铝—锂合金列入“八六三”计划,并取得很大成绩。“八五”末,西南铝加工厂自己建成 1吨级铝—锂合金生产线,1997年,又从俄罗斯引进 6吨级铝—锂合金生产线,这样已经形成 3000吨/年的铝—锂合金生产能力。

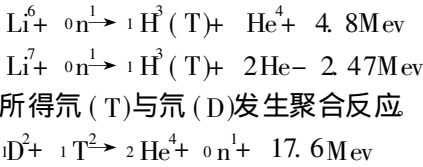
向镁合金中添加 1%~5%的锂,使合金的密度降到 1.35g/cm³,使合金中的镁由六方晶格转变为正方面心结构,提高了塑性,便于加工。

向铅合金中添加 0.2%的锂,合金的硬度提高三倍,抗腐蚀性能和抗变形性能都有明显的提高。用锂代替巴合金中的锡,合金的熔点提高,耐腐蚀能力增强,轴瓦不易断裂。

当铜含 2%锂时,其导电性能比纯铜还好,并且强度也有所提高。

2.2 金属锂在可控热核聚变中的应用

金属锂是与氢结构最相近的元素,当中子冲击锂时:



在极短的时间内 ($3 \times 10^{-6}\text{sec}$) 放出巨大的能量,中心温度可达亿度以上,如图 1

反应所用的氘,可在海水中提取。每升海水中含有 0.003 氘,聚变后的能量相当于 300 升汽油的能量,所以占地球 70% 的海洋相当于一个大汽油库,即使

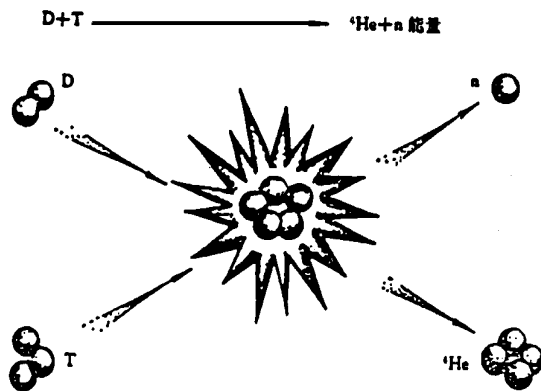


图 1 D—T 聚合反应示意图
Fig. 1 D—T fusion reaction

人类能源要求量增加 100 倍,也足够人类用几十亿年。

锂的熔点很低,只有 180°C,但沸点却很高,为 1347°C,具有很大的热容,为 0.848 卡/g·K,不侵蚀钢铁。因此,在核聚变反应中是理想的冷凝剂和载热体。对于一个 1000 兆瓦的核聚变反应堆,用锂量可达 1000 吨之多。

2.3 金属锂在电池中的应用

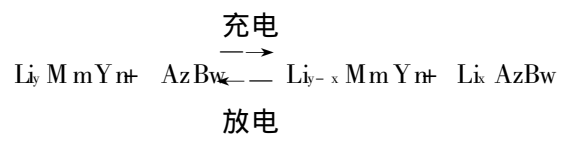
锂是电位最负的金属,因此用它做电极组成的电源电压最高;锂电化学当量仅次于铍,每克锂放出 3.86 安·时的电量,是常用电池材料中最高的。见表 4

表 4 各种电池的理论比能
Table 4 Theoretical energy of various battery

电 对	He/O ₂	Li/O ₂	Ma/O ₂	Mg/O ₂
理论比能 Wh/kg	3662	5207	1685	3953
标准电动势 V	1.23	2.9	1.95	2.9
Ca/O ₂	Zn/O ₂		Cd/O ₂	
理论比能 Wh/kg	3905		1092	
标准电动势 V	3.13		1.65	
			488	
			1.1	

70 年代中期,人们发现过渡金属氧化物、硫化物具有夹层或称隧道结构,允许锂原子或离子在其晶格中嵌入和脱嵌,而且嵌入和脱嵌具有良好的可逆性,依此原理制成的电池称为锂离子电池。常用的夹层化合物如表 5

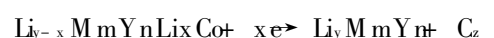
锂离子电池的基本原理是:



常用的正极 (+) 材料有: LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄ 和 LiWO₂ 常用的负极材料有: TiS₂、WO₃、NbS₂、V₂O₅ 和 LiC₆

当充电时, Li⁺ 从正极脱嵌入到碳负极,
$$\text{Li}_y\text{MmYn} + \text{Xe} \rightarrow \text{Li}_{y-x}\text{MmYn} + \text{Li}_x\text{C}$$

放电时, Li⁺ 从负极脱出嵌入到正极:



如此循环构成锂离子的二次电池

表 5 某些夹层化合物正极活性材料特征

Table 5 Characteristics of active cathode materials in some layered compounds

夹层化合物	每摩尔材料中锂的嵌入量(摩尔) ¹	放电中期的电池电压(伏) ²	比能量瓦时/千克 ^{3,4}
TiS ₂	1.0	2.1	480(158)
VSe	1.0	2.0	248(82)
V ₂ S ₃ (无定形)	4.8	2.0	950(3.3)
F _{0.25} V _{0.25} S ₂	0.65	2.6	375(124)
C _{10.5} V _{0.5} S ₂	1.0	2.3	518(171)
NiPS ₃	~ 1.5	1.8	375(124)
FePS ₃	~ 1.5	1.8	380(125)
CuCoO ₂ S ₄	~ 0.8	1.5	253(84)
CuS	~ 0.9	1.7	405(133)
MoS ₃ (无定形)	3.0	1.9	720(237)
LiCoO ₂	1.0	4.0	1095(360)

注: 1.系半理论值,试验电池以低速放电,终压为 1.5 伏;
2. C/10~ C/20 低速放电时的电压中值;
3.根据实验室电池容量及放电终压算出;
4.括号中的值指制成实际电池时可能的比能量,约为 33% 的半理论值。

目前开发的锂离子电池材料如表 6 日本是世界上主要锂电池生产国,1991 年生产 4.1 亿只,耗锂 100 吨,1995 年生产 6.56 亿只,耗锂 160 吨

表 6 含锂的夹层化合物特征
Table 6 Characteristics of lithium-containing layered compounds

化合物 特 性	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiMn ₂ O ₄
结晶类型	ANaFeO ₂	ANaFeO ₂	正交晶系
材料费	高	一般	低
理论容量 m Ah/g	274	273	283
实际容量 m Ah/g	140	210	160~ 190
电池循环寿命,次	500~ 1000	不明	不明
平均工作电压,伏	4.1	3.8	3.0
开发程度	已使用	开发中	开发中

锂离子电池最早是由日本索尼公司首先研制成功的。目前,锂离子电池比能量达到 100~ 115Wh/kg,体积比为 240~ 253Wh/L,平均电压为 3.6V。

2.4 金属锂在有机合成工业中的应用

由于金属锂与氢的结构相似,所以广泛应用于有机合成反应中,特别是橡胶工业中。

除某些锂的有机物用于产生具有高活性的脱氢苯、卡宾等中间体之外,有机锂最重要的化合物是丁

基锂,(C₄H₉Li),如图 2

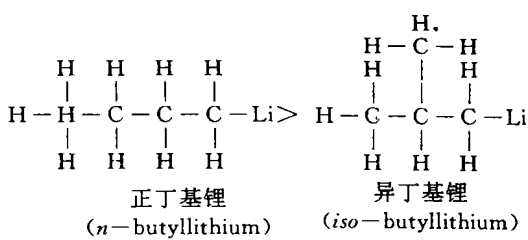


图 2 丁基锂结构图

Fig. 2 Structure of butyllithium

工业上生产丁基锂的方法,通常是采用 1-氯丁烷分散在不同烃类溶剂中与金属锂反应进行生产的,最常用的分散剂是乙烷。为了降低丁基锂的生产成本和增加分散体系的活性,可用少部分钠代替金属锂。这就是为什么生产丁基锂时允许锂中含有较多杂质钠的缘故。

天然橡胶中有 97% 以上的顺式 1,4 聚异戊二烯。用丁基锂可以生产与天然橡胶十分相近的聚异戊二烯,其中顺式 1,4 中聚异戊二烯组份可达 94%。

1984 年,西方橡胶需求量为 1200 万吨,其中合成橡胶对丁基锂的需求量为 600 吨,我国岳阳化工厂生产丁基锂,每年需锂 10 吨。

3 锂的提取冶金

3.1 锂的冶金简史

锂是 1817 年瑞典阿弗维得松 (A^o Arfvedson) 在研究透长石时发现的,命名为锂,希腊文意为石头。

1818 年,英国人戴维 (Davy) 在成功地制取 K、Ca、Mg 之后,首先电解碳酸锂制得少量金属锂。

之后,1855 年,德国人本生 (J^o Bansen) 电解熔融氯化锂制取了较多的金属锂,并开始研究金属锂的性质。

1893 年,岗次 (Guntz) 提出电解含有等量氯化锂和氯化钾熔体制取金属锂,可在 450℃ 左右下进行电解使电解温度大幅度降低,使电解效率明显提高,奠定了现代电解法生产锂的基础。

1906 年,鲁弗 (O^o Ruff) 为了制得不含钾、钠等杂质的金属锂,只采用 LiBr 和 LiCl 做电解质。从提纯的角度上看是有一定道理的,但从经济角度上去看是增加成本的,因为 LiBr 是比较贵重的盐。

1900年,拉斯(J. Russ)曾经电解溶于丙酮中的氯化锂,1936年,科罗奇科(М. А. Крючко)曾经电解溶于硝基苯溶液中的氯化锂,虽然也得到了金属锂,然而都不是经济生产锂的方法。

1932年伊兹加雷谢夫(Н. А. Ицгаричев)详细研究了岗茨法,优化了生产条件,提高了锂的质量,降低了电解温度提高了电流效率,扩大了电解槽规模,槽电流强度提高到235安培,槽电压降到17伏,电流效率达到85%,电耗降到75kWh/公斤锂,基本完善了半工业生产。

虽然电解法是生产锂的一种相当有效的方法,但它仍有明显的缺点。一是它必须采用高纯的氯化锂作原料,而高纯氯化锂的制备具有一定困难,因此,其价格较贵;二是因为钠的析出电位低于锂,所以无论是原料氯化锂带入的,还是电解质氯化钾带入的,均会进入到金属锂中,污染锂;三是阳极产物是氯气,将污染环境。因此,在研究电解法的初期,热还原法的研究就一直没有中断。

1894年,瓦连(Вален)曾用镁作还原剂,还原氢氧化锂制取金属锂,其中含有50%左右的金属镁。之后,加什皮里(Гашпири),用钙还原氯化锂,得到含3%~4%的金属锂。

特鲁斯特(Telust)用钠还原氯化锂,发现氯化锂与钠反应很快就达到平衡,结果只得到含有多量钠的锂。

之后,曾有人试图采用铁做还原剂,还原氯化锂,但是没有成功。

1930年,布尔(J. Roer)和布鲁斯(J. Broos),曾用锆还原铬酸锂,得到很纯的金属锂。



但生产率较低,成本较高。

1936年,约翰逊(M. Johnson)申请了用铝还原锂辉石制取金属锂的第一个专利。

1937年,美国矿务局提出用以碳为还原剂生产金属锂,优点是还原剂是廉价的,但缺点是反应温度较高,为1680℃,而且二次反应不易控制。

1947年,克劳尔(W. Kroll)又以铝、镁、硅为还原剂,以氯化锂、氯化钾和氧化锂为原料制取金属锂。

1945年,波列夫(С. Перев)进行了以铝和硅为还原剂,以碳酸锂、氢氧化锂为原料的真空还原实验。

1955年,奥尔曼(M. Orman)以氢氧化锂和

Li_2CO_3 混合为原料,以铝和硅为还原剂,在真空条件下进行了还原实验。

值得一提的是什塔乌费尔(R. Stauffer),他以硅铁和铝为还原剂,以碳酸锂、氢氧化锂,甚至以锂辉石为原料进行了较为系统地研究,并成功地进行了一次装料10kg左右的半工业实验。锂的提取率达到95%,并于1936年、1947年分别申请了2个专利,奠定了热还原法的基础。

1956~1962年,日本小松龙三和小松龙造又进一步研究了铝热真空还原法生产金属锂,并且申请了专利。

1961年,巴克(P. S. Backer)申请了用钡做还原剂还原氯化锂制取金属锂的专利。

1965年,弗拉斯(F. Frass)研究了碳热还原法制取金属锂,但还原温度较高。

1972年,博恩兹(U. Berndts)以氢为还原剂,在1100℃之上还原氧化锂,并于1973年申请了专利。

3.2 生产锂冶金方法

概括起来,生产锂的冶金方法有如下5种。

3.2.1 熔盐电解法生产锂

熔盐电解法是以氯化钾为支持电解质,它起到稳定、降温和导电的作用,电解温度为450~500℃左右, $\text{KCl}-\text{LiCl}$ 二元相图如图3。

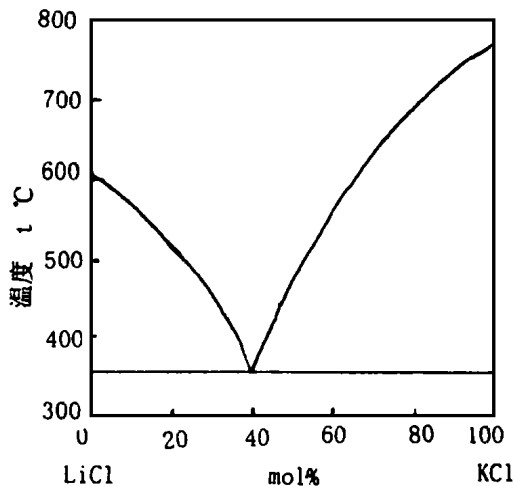


图3 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 二元系状态图

Fig. 3 Binary system state of $\text{LiCl}-\text{KCl}$

由图可知,此体系是简单的二元共晶系,晶点在 LiCl 40 mol%左右。实际电解质中采用 LiCl 45~60wt%范围内,初晶温度在360~450℃之间。

电解槽结构如图4图5。

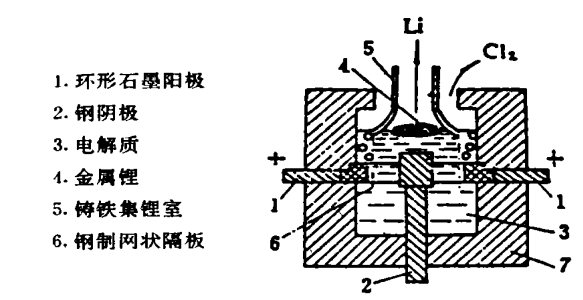


图 4 锂电解槽结构图 (法国有隔板电解槽)

Fig. 4 Structure of electrolysis tank for lithium

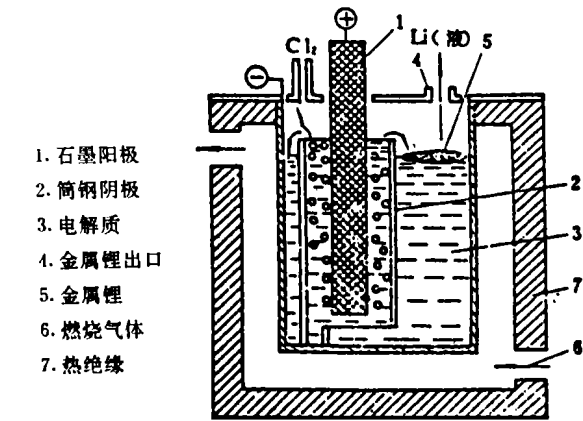
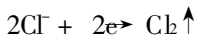


图 5 锂电解槽结构图 (法国有隔板电解槽)

Fig. 5 Structure of electrolysis tank for lithium

阳极多采用石墨制造 ,阴极采用钢棒或钢板 ,在直流电的作用下 ,阳极生产氯气:



阴极生产锂:

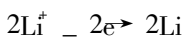
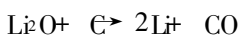


表 7 给出了电解法制锂的工艺参数。

3. 2 2 热还原法生产金属锂

根据元素周期表中的“对角线规则”知 ,金属锂的性质与金属镁相似 ,冶炼方法也如金属镁 ,有熔盐电解法 ,还有真空还原法。

1) 碳热还原法



美国矿物局在 1937 年就提出用炭为还原剂 ,反应温度是 1680℃

实验发现 ,所得产物易与 CO 气体发生二次反应 ,使产品被污染

于是有人提出用碳化物代替纯碳 ,例如: Li_2C_2 和 CaC_2

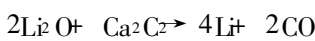
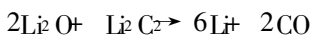


表 7 电解法生产金属锂的某些技术参数

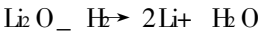
Table 7 Ttechuical parameters for production of metallic lithium by electrolysis

参 数 \ 资 料 来 源	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
原料	氯化锂	氯化锂	氯化锂	氯化锂	氯化锂
电解质组成 w %	KCl- LiCl 48%	KCl- LiCl	KCl- LiCl 44~ 50%	KCl- LiCl 50%	KCl- LiCl 60%
槽电压 (伏)	8~ 9	6~ 7	4. 9~ 8. 2	8~ 10	4~ 6
电流强度 (安培)	800~ 900	8600	3500	800	10~ 20
阴极电流密度 A/cm ²	—	—	0. 5	1~ 2	0. 5~ 3. 0
阳极电流密度 A/cm ²	—	—	—	0. 8~ 1. 0	—
阳极材料	石 墨	石 墨	石 墨	石 墨	石 墨
阴极材料	钢	钢	钢	钢	钢
电解温度 (°C)	400~ 420	410± 5	450~ 460	400~ 420	420~ 450
电流效率	85~ 90	—	80	90	—
电耗率 (kwh /kg)	40	34. 3	31~ 39	—	—
产品质量 w %	w (Li) 97%	—	w (Li) 99%	w (Li) 99%	—

据称用此法可使锂的回收率达 90% ,但没有详细报导。稍加分析就会发现 ,此法将有明显缺点:一是反应温度高;二是二次反应不易控制,三是生产成本也不会太低。

2) 氢还原法

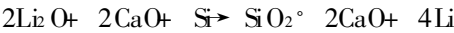
以高纯氢为还原剂,使其加热到 1100℃,通过 Li_2O 与惰性金属混合物,制取金属锂:



实验中发现易产生中间化合物,可能是 LiH

3) 硅还原法

在冶金工业上,硅还原法曾成功地应用在硅热炼镁的皮江法 (Pidgeon) 生产镁,由于锂的性质与镁接近,人们自然会想到用皮江法生产金属锂。硅热还原法反应:



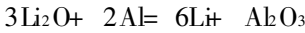
实验中将硅过量 10% ,采用 79 硅铁,采用 40 份 Li_2CO_3 使其在真空中分解,然后与 60 份 CaO 混合,在 1300℃ 1.3×10^{-6} 大气的真空下,锂的回收率可达 92 %。

也曾采用硅铁 (75% Si) 直接还原锂辉石,还原时同时加入 CaO ,此氧化钙可将二氧化硅束缚住,从

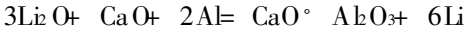
而将 Li_2O 从锂辉石中提取出来,实验中锂的提取率为 91. 7% ,而不加氧化钙,直接由硅铁还原锂辉石时,只得到很少的锂。

4) 铝热还原法生产金属锂

由于铝比硅更高的活性,可大规模生产,价格也不太高,所以采用铝为还原剂,更为适宜。



但实验发现,在采用铝还原剂时会生成铝酸盐,因此,必须向混合物中添加 CaO 这样的强碱,才能使反应顺利进行。因此总反应是:



当采用 Li_2O , CaO 和 Al 混合物压制成团,在 900℃ 下,真空度小于 1.3×10^{-6} 大气压时,经过 15 个小时的反应,锂的回收率可达 80. 6%。

也有人采用锂辉石矿为原料,添加 CaO ,用铝直接还原,在真空条件下,于 1150℃ 时,锂的提取率为 92. 2% ,对此,曾成功地进行过半工业实验,每次装 10kg 左右的料,锂的提取率达到 93% ,由此申请了二个铝热还原法的专利。

表 8 给出了几个公布资料中的工艺参数。

表 8 铝热还原法生产金属锂工艺参数

Table 8 Technical parameters for production of metallic lithium by heated reduction with aluminium

资料来源 工 艺 参 数	1	2	3	4
原料	Li_2O	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Li_2CO_3	Li_2O
还原剂	Al	Al 或 Si	Al	Al
添加剂	CaO	CaO	CaO	SiO_2
还原温度 (℃)	900	1200	1200	1200
真空度 (mm Hg)	$< 1.3 \times 10^{-6}$	$< 2 \times 10^{-2}$	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$
还原率 (%)	80. 6	95	95	91
金属锂质量 (L%)	99	98. 5	99. 5	99. 9

4 锂冶金存在的问题及展望

4. 1 熔盐电解解法存在的问题及解决方向

4. 1. 1 降低锂电耗的电耗率

锂电耗的电耗率可由下式表示:

$$\begin{aligned} W &= K \frac{V}{r} \\ &= 3862 \frac{V}{r} \text{ (度 吨} \cdot \text{锂)} \end{aligned}$$

这里 V 为槽平均电压, r 为电流效率

以 4 为例,则吨锂电耗:

$$W = 3862 \frac{V}{r} (\text{度} \cdot \text{吨} \cdot \text{锂})$$
$$= 38620 (\text{度} \cdot \text{吨} \cdot \text{锂})$$

为降低电耗率可从降低槽电压和提高电流效率入手。

- 首先考虑改进槽结构。
- 增加单槽的电流强度。
- 为提高电流效率,则可优先考虑向电解质中添加电解质改良剂,降低电解质的初晶温度和增加表面张力。

4. 1. 2 提高电解锂质量

金属锂中的杂质来源于四个方面,一是原料 Li-Cl,二是电解质 KCl,三是电解槽砌筑材料,四是机械夹杂。因此可采取如下措施,改进电解过程

- 净化 LiCl和 KCl,提高原料的纯度。
- 设计新型电解槽,可节能又减少污染。
- 采用新型抗腐蚀耐火材料。

4. 1. 3 治理环境污染

电解法是以 LiCl为原料,每生产 1吨锂,则将生成 5吨氯气,如放在空气中必带来严重污染,因此,必须要进行治理。治理后的氯气可返回生产氯化锂,但这里关键是电解槽密封。

- 关键是设计新型密封电解槽
- 回收氯气经净化、可返回利用。

4. 2 热还原法存在的主要问题及解决方向

4. 2. 1 碳酸锂的分解

因碳酸锂的熔点较低,只有 715℃,而分解温度却很高,在 960℃时,只有 63mmHg分解压,所以它在分解之前熔化,而一旦熔化则挥发和分解同时进行,很难控制。

- 寻找合理的分解工艺。
- 分解后不可带进有害杂质。

4. 2. 2 碳酸锂的还原

- 降低还原温度
- 提高还原率。

4. 2. 3 延长还原罐的寿命

- 寻找耐高温抗氧化、价格适宜的还原罐仍是努力的方向。

4. 3 直接生产锂合金

一般情况下,生产合金多采用对掺法,即将二种金属在混合炉中混熔,但如能用原料直接通过电解

法或热还原法直接生产合金,显然将明显地降低生产成本。

重点关注的合金有如下几种:

4. 3. 1 熔盐电解法生产

- Al-Li合金
- Mg-Li合金
- Zn-Li合金
- Ca-Li合金
- Si-Li合金
- Al-Mg-Li合金

4. 3. 2 热还原法生产

- Mg-Li合金
- Al-Li合金
- Ca-Li合金

应该说锂冶金发展起步较晚,规模不大,但锂的价格却很高。几年来,随着锂电池、Al-Li合金、Mg-Li合金等航天航空工业的发展,有机合成、轮胎橡胶工业的发展,核裂变反应电站的需求,锂的需求量正迅猛的发展,我国有丰富的锂资源,因此一定要抓住大好的发展机遇,使我国锂工业有个较快的发展。借用文献中的一句话:“二十一世纪是金属锂的世纪”。

参考文献:

[1] 东北工学院有色金属系、轻金属教研室: 镁锂冶金 [M]. 北京: 冶金出版社, 1961.

[2] 杨重愚. 轻金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.

[3] 李铭谦. 国外锂金如铯工业 [M]. 北京: 中国工业出版社, 1965.

[4] 赵天从, 何福熙. 有色金属提取手册之有色金属总论 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.

[5] G. T. Mantel. Electrochemical- Engineering [M]. London: Me Graw- Hill, 1960.

[6] G. T. Motock. Electrolysis of Lithium Chloride in the 1000 Amperes cell [J]. Electrochem. Tech. 1, 1963, 122-127.

[7] A. T. Kuhn. Industrial Electrochemical Processes [M]. London: U. K. Elsevier, 1971.

[8] 邱仕麟. 研究生论文 [C]. 沈阳: 东北大学, 1989.

[9] 耿良道. 学士论文 [C]. 沈阳: 东北大学, 1990.

[10] 杨四刚. 研究生论文 [C]. 沈阳: 东北大学, 1998.

[11] 邱竹贤, 张明杰. Preparation of Aluminium master alloy by Electrolysis in Molten Salts [J]. Aluminium, 1990, (6): 560-564.

[12] 张明杰, 邱竹贤. 电解法生产铝锂合金的几个基本问题 [J]. 轻金属 1987, (1): 27.

[13] 张明杰, 邱竹贤. 熔盐电解法生产铝锂合金的研究 [J]. 稀有金

属, 1988, (4): 249.

[15] 朱子宝. 二十一世纪的金属——锂 [N]. 中国化工报, 1998-3-

[14] 张明杰, 邱竹贤. 熔盐电解法生产铝—锂合金的 BEMF[J]. 稀

19.

有金属, 1989, (4): 303.

Energetic Metal of the 21st century — the Situation and Development of Lithium Metallurgy

ZHANG Ming-jie, GUO Qing-fu

(North East Univarsity, Shenyant, Liaoning 110004, China)

Abstract From the beginning of the resource the application of lithium was expounded wholly. The applications in battery of lithium, alloy material in space, nuclear fusion reaction and organic compose were explained specially. The technical situation of the methods of electrolysis in molten salts and thermal reduction of carbon, hydrogen, silicon and aluminium was assessed. And the problems and research directions of each method were pointed out. Finally the conclusion was drawn. The metal Lithium is the energetic metal of the 21st century and it will develop quickly in recent years.

Key words Lithium; Metallurgy of Lithium

欢迎订阅 欢迎投稿

《应用与环境生物学报》(双月刊)

刊号 ISSN 1006-687X 邮发代号: 62-15
CN 51-1482/Q

本刊是中国科学院主管、中国科学院成都生物研究所主办、科学出版社出版、国内外公开发行的全国性学术科技期刊(学报级),是我国应用生物学和环境生物学的核心刊物,主要报道我国应用生物学、环境生物学及相关科学领域的基础研究、应用基础研究和应用研究的成果,包括研究论文、研究简报和本刊邀约的综述或述评。读者对象主要为本学科的科研人员、大专院校师生和科研管理干部。本刊获中国科学院科学出版基金资助。

《应用与环境生物学报》为双月刊(1999年由季刊改为双月刊),双月25日出版,每期96页,2001年起改为大16开,高档铜板纸印刷,定价仍为每期11.00元,年定价66.00元。全国各地邮局(所)均可订阅。新订户可向本刊编辑部补购1995-1996-1997-1998-1999-2000年各卷(卷价分别为32.00元、44.00元、44.00元、44.00元、66.00元、66.00元、66.00元),以及1999年增刊(环境微生物学研究),订价每册22.00元。编辑部地址:成都市人民南路4段9号,中国科学院成都生物研究所学报编辑部。邮编:610041 电话:(028)5229903, 5237341(联系人:刘东渝)