金属锂提取工艺比较分析

狄晓亮[1,2],庞全世[1],李　权[1]
(1.中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁　810008;
2.中国科学院研究生院,北京　100039)

摘　要:简述了金属锂的应用以及熔盐电解法和真空热还原法提取金属锂的技术特点,评述了两种方法的优缺点并提出了改进方法,对金属锂冶炼的未来发展进行了展望。

关键词:金属锂;电解;真空热还原;提取工艺;比较分析
中图分类号:犜犉826 3　　**文献标识码**:犃　　**文章编号**:1008-858犡(2005)02-0045-08

锂是自然界中最轻的金属,银白色,密度0 534犵/犮犿^3,熔点180 54℃,沸点1 336℃[1]。自从1817年瑞典地质学家阿弗维得松(犃·犃狉犳狏犲犱狊狅狀)在锂云母和锂长石中首次发现锂以来。锂在玻璃陶瓷、石油化工、冶金、炼铝、纺织、合成橡胶、润滑材料、医疗等传统领域[2-6]得到了广泛应用。近年来,随着上述传统领域对锂需求量的增加,以及锂在航空航天、核能发电、高能电池、轻质高比强合金等高技术领域[7-11]的开发应用研究不断深入,锂成为工业生产中十分重要的金属,被称为“21世纪的能源金属”[12]。目前世界金属锂的产能约为5 000犾/欆,其中美国为2 000犾/欆,德、法均在500犾/欆,日本为650犾/欆,我国大约只有300犾/欆[13-16]。

金属锂的生产方法主要有熔盐电解法和热还原法,其中90%以上是由电解氯化锂—氯化钾熔盐法制备。自从1893年岗茨(犌狌狀狋狕)电解含有等量氯化锂和氯化钾熔体制取金属锂以来,电解法一直应用至今。“真空热还原法”早在20世纪40年代就已有研究,近年由于市场对金属锂的需求量不断增大,以及真空技术的发展,“真空热还原法”制取金属锂又开始活跃起来,并开始应用于工业生产[17]。

1　金属锂的消费及应用

金属锂具有质量轻、负电位高、比能量大等优点,成为新的电池能源材料[7,8,10,11]。锂电化学当量仅次于铍,每克锂能放出3 86犃·犺的电量,是常用电池材料中最高的。由于以锂为负极组成的电池具有比能量大,电池电压高的电性能,并且放电电压平稳,工作温度范围宽(-40-50℃),低温性能好,贮存寿命长等优点。应用领域不断扩大,如手机、电子手表、笔记本电脑、心脏起博器、无线电通讯设备、导弹点火系统、潜艇、飞机及一些特殊的军事用途等[11]。此外,锂还可以制作大型锂蓄电池[7],此种电池是一种既安全又经济的存储装置,它可以把非高峰时期发的电能、太阳能、核能、风能等储存备用。利用这一特性,不仅可节省能源,还有利于环境保护。2000年全世界生产锂电池3 76×10^{8}只,消耗金属锂400犾,其中仅日本在电池行业就消耗金属锂约170-180犾[15]。近年来,我国锂电池工业发展速度较快,生产锂电池消耗的金属锂逐年增加。

收稿日期:2004－07－04
基金项目:青海省重点科技攻关项目(2003-犌-105)

作者简介:狄晓亮(1980-),男,硕士研究生,研究方向:稀有金属提取工艺.

由于锂是金属中最轻的元素，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、镁合金等。当铝中含锂2%－4%时，可使合金强度提高10%，但重量却减少15%－20%。用铝—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%。向镁合金中添加1%－5%的锂，合金的密度下降，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。由于锂合金具有加工性能好、延展性大、抗腐蚀性强、抗高速离子、穿透能力大等特性，被广泛用于人造卫星、宇宙飞船、高速飞机的结构材料。同时锂具有较大的中子吸收截面，可作为原子飞机、宇宙飞船等运载反应堆的防护屏[7,10]。

利用锂的核聚变反应堆发电，具有效力高、价格低、安全易控制，放射性危害小等优点[7,9,10]。20世纪80年代，随着受控核聚变反应堆研究取得突破性进展，使得金属锂在该领域的应用前景变的非常巨大。一个1 000 犕犠的核聚变反应堆大约需要金属锂1 000狋，相当于目前世界锂产量的1/5。目前，国内外已建成240多座核聚变反应装置，中国的1号核聚变反应堆也已取得重大研究成果，预计到2006年有望实现受控核聚变反应堆发电工业化[15]。一旦受控核聚变反应堆实现工业化，锂的消费量将成倍增长，世界每年需要用于反应堆的金属锂将在5 000－10 000狋左右[14]。

金属锂及锂化合物制成的优质高能燃料[7]，具有燃烧温度高、速度快、火焰宽、单位重量小、排出气体速度快等优点，是宇宙火箭、人造卫星、超音速飞机、导弹核潜艇的必备燃料。

此外，锂在空调、医药、农业、电子技术、合成橡胶纺织以及金属的焊接和脱气等方面也有广泛的应用。

2 金属锂的制备

金属锂的生产方法主要包括熔盐电解法和真空热还原法，而真空热还原法根据还原剂的不同分为氢热还原法、碳热还原法、铝热还原和硅热还原法等。

2.1 熔盐电解法

2.1.1 电解锂原理[18]

当前金属锂唯一的工业生产方法是氯化锂—氯化钾熔盐电解法。电解质中氯化锂为55%，氯化钾为45%，以氯化钾为支持电解质，它起稳定和降低熔点的作用，电解温度在390－450℃之间。犔犻犆犾－犓犆犾体系为简单的二元共晶系，晶点在犔犻犆犾 40%左右，实际电解质中采用犔犻犆犾 40%－50%范围内，初晶温度在360－450℃之间。工业锂电解槽采用石墨阳极和低碳钢阴极，在直流电作用下，阳极产生氯气，阴极产生锂。

2.1.2 电解锂设备

目前工业上用的锂电解槽主要有法国式、美国式和德国式三种类型。

锂电解槽示意图如图1所示。在法国有隔板锂电解槽[19]中，钢阴极从槽底中心导入，两根石墨阳极通过侧部槽衬导入。阴极和阳极表面由钢制网状隔板隔开。电解出的锂浮在阴极上方并汇集于铸铁制成的集锂槽内。氯气则由槽盖上的短管从阳极空间导出。犔犻犆犾熔体由槽盖上的小孔注入两极之间。

美国无隔板锂电解槽[19]槽体由钢板焊成，外壁和底部用气体火焰加热，由顶部插入5根直径203 2犿犿，长1 52犿的石墨阳极，垂直安放。阴极固定在槽底，由低碳钢制作。正常作业条件时，槽温450－475℃，直流电压6－6 5犞。电解槽总容量约为3犿^3，每千克金属锂耗电46度（不包括加热熔盐用能耗）。

德国“德古萨”公司电解槽[20]是用耐火砖做成的，用滑石或人造刚玉做槽衬，槽上有用同一材料制成的盖板。在盖板上有操作孔，供添加盐、舀取金属以及排出氯气等用。阴极是从槽底垂直插入的一根棒，阴极上部悬挂有一特制的、顶部为开孔的圆筒接收器，其作用在于收集从熔融体中浮起的金属锂。在接收器中金属是被收集在特制的高沸点油层中。接收器周围包有一铁丝网制成的隔膜。阳极是由3个石墨板组成的，它们环绕在阴极的周围。用螺纹将6个石墨棒固接在3个阳极上，以便与直流电源相接通。

法国式电解槽及德国“德古萨”公司电解槽均采用陶瓷做槽衬,这种槽衬极易被高温熔盐所腐蚀,电解槽使用寿命不长。美国式电解槽的优点是使用期长达 15 – 20 年,但其它指标不如有隔板电解槽。

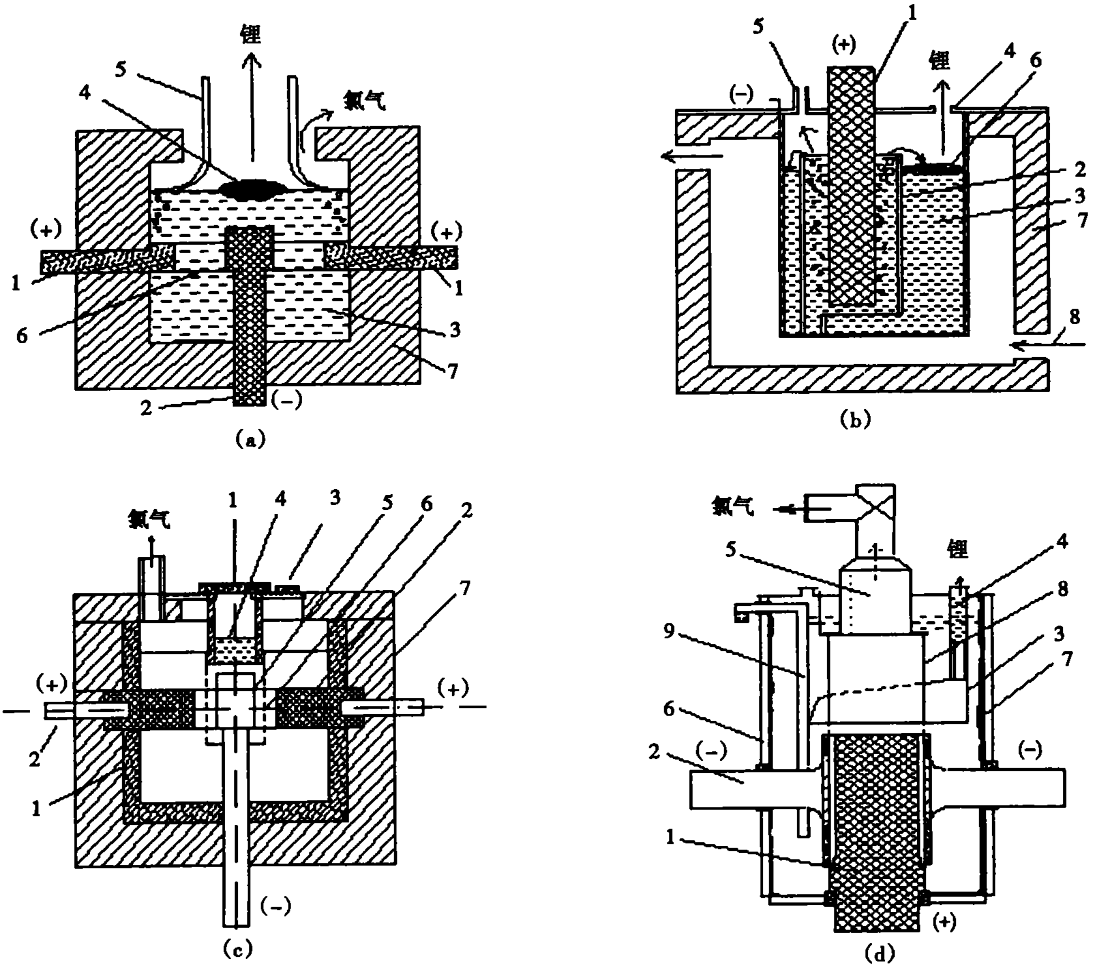

图 1　锂电解槽结构图

[illegible]

(a) 法国有隔板电解槽:1 – 环形石墨阳极;2 – 钢阴极;3 – 氯化锂 – 氯化钾熔体;4 – 液态锂;5 – 铸铁集钾室;6 – 钢制网状隔板;7 – 热绝缘。(b) 美国无隔板电解槽:1 – 石墨阳极;2 – 钢筒阴极;3 – 氯化锂 – 氯化钾熔体;4 – 金属钾出口;5 – 氯气出口;6 – 液态锂;7 – 热绝缘;8 – 燃烧气体。(c) 德国“德古萨”公司电解槽:1 – 槽衬;2 – 阳极;3 – 装盐孔;4 – 液态锂;5 – 阴极;6 – 隔膜;7 – 槽壳。(d) 中国某公司电解槽:1 – 石墨阳极;2 – 铸钢阴极;3 – 金属锂收集罩;4 – 液态锂;5 – 氯气;6 – 冷却水套;7 – 电解质冻壳;8 – 氯气收集罩;9 – 交流电极。

20 世纪 90 年代末,国内某公司提出了一种圆柱型冻壳式电解槽[21],槽体采用碳钢或不锈钢板,在槽壁外围和槽底部用钢板焊接成冷却套,生产时冷却套内通入冷却水,使电解质在槽内壁形成冻壳,槽内设有 3 个交流电极,用于熔盐加热。阴阳极之间用不锈钢隔膜隔开,电解产物金属锂通过锂收集罩及提升管导出,并用金属漏勺舀出金属锂,铸成锂锭。该电解槽由于在槽内壁形成冻壳,避免了高温熔盐对槽体的腐蚀,使电解槽寿命大大提高,同时金属锂纯度达到 99 5%,远高于上述 3 种电解槽所制得的 97% – 98% 的金属锂。但是通冷却水以在槽内壁形成冻壳以及采用交流电极加热,使电解槽能耗高出其它槽三分之一左右。几种锂电解槽技术指标见表 1。

表1　金属锂电解槽的技术参数

[illegible]

项　目	法国有隔板电解槽[19]	美国无隔板电解槽[19]	德国“德古萨”电解槽[20]	国内某公司电解槽[21]
产能/(犽犵犱)	100－200	30－60	4－5	65
电流强度最大值/犽犃	40	12	2	13
槽电压/犞	6 1	6 1	6－6 6	7－9
电能消耗/(犽犠·犺/犽犵)	28	32	30	39
电流效率/%	85	74	83	80
金属锂纯度/%	97－98	97－98	97	99 5

数据为作者估算值

2.2　真空热还原法

人们研究电解法制取金属锂的同时，也在进行着热还原提取金属锂的研究工作[20]。1894年，瓦连(犌狌狀狋狕)用镁作还原剂，还原氢氧化锂制得含镁50%左右的金属锂；加克什皮里(Гакщрщъ)用钙还原氯化锂，得到含钙3%～4%的金属锂。此后，又有人用碳化钙还原锂的氯化物、氟化物和硫化物或用碳还原碳酸锂也很难制得纯的金属锂。1930年，布尔(犅狌狉犵犲狊)和布鲁斯(犅·犚狅犵犲狉)曾用锆还原锆酸锂，得到特别纯的金属锂，但产率低，成本高。

由于真空冶金对一些低沸点且化学性质活泼的金属而言具有重要的意义，可以利用金属锂的沸点不高(1 336℃)而采用真空热还原的方法。犠犅 克罗尔(犓狉狅犾犾)[22]等人做了分别用硅、铝、镁做还原剂真空热还原氧化锂的实验，同时还研究了碳酸锂、氯化锂、氟化锂的金属热还原。犃犃犅犪犽犲狉[23]等用犃犾和犛犻分别还原了氧化锂和锂辉石。试验在1 173犓、1犘犪下将犔犻2犗犃犾混合料加热160犿犻狀，得到锂的回收率为87%。同时试验还得出，以铝还原氧化锂或锂辉石，从反应温度和锂蒸气的纯度来看，要比硅还原更为优越。犚犃 石塔费[22](犛狋犪狌犳犳犲狉)研究了在真空中还原锂辉石提取锂的实验，用铝还原时，当加入的犃犾量是锂辉石的1 5倍，反应在1 050～1 150℃温度下进行2犺，得到的锂的最高产率为92 2%。

近年，由于真空技术的发展，以及市场对金属锂的需求特别是高纯金属锂的需求不断增大，用真空热还原法制取金属锂的尝试又变得活跃起来。昆明理工大学[24－29]做了分别以碳、碳化钙、铝、硅(硅铁)和铝硅合金等还原碳酸锂、氧化锂的真空热还原法的研究，其得到的金属锂成分与熔盐电解法[30]和国家标准的比较见表2。赵国光[31]等设计了制备金属锂的还原反应罐，每次生产5～10犽犵金属锂，产品质量达到国家标准犌犅4369 84犔犻－1之规定；贾永忠[14,32]等提出了一种将锂的制备和提纯一体化的金属锂热还原设备和工艺，最后提纯得到的产品纯度在99 9%以上；谢尔盖·弗拉基米洛维奇·斯帕谢尼科夫(犛пасенников 犛ергей 犅ладимирович)[33]选取犔犻2犗和犃犾(犛犻)3在化学计量比为1 03∶1混合后，在800～850℃下煅烧制得犔犻2犗，然后用犃犾在1 100℃、10犘犪下还原10－12犺，得到锂的回收率为92%。

从锂的纯度来说，以氧化锂硅、铝硅合金还原产出的金属锂纯度为高，而以碳或碳化钙做还原剂产出的金属锂纯度最低，而从所用还原剂成本来讲，以碳的成本最低，并且产渣量也很少(0 532犽犵/犽犵－犔犻)，分别是硅热法(6 20犽犵/犽犵－犔犻)和铝热法(2 45犽犵/犽犵－犔犻)的8 6%和21 7%。因此，寻找一种还原效率高而又成本低的还原剂对降低生产成本和提高产品纯度来讲具有重要意义。

3　提取锂工艺比较及改进方法

3.1　熔盐电解法与真空热还原法比较

传统熔盐电解法和真空热还原法用于提取金属锂，两种方法各有优缺点。熔盐电解法工

艺成熟，但存在流程长、能耗大、环境污染、金属锂杂质主要是钠等缺点；真空热还原法成本低，不污染环境，金属锂不含杂质钠和钾，但存在还原罐寿命短、操作工艺难于控制等缺点。

⑴ 传统熔盐电解法所需原料无水氯化锂需要经过锂盐初级产品的氯化，且对其纯度要求较高；真空热还原法直接利用碳酸锂或氢氧化锂，不需要再进行锂盐的氯化合成，可缩短金属锂的生产周期，简化生产流程。熔盐电解法和真空热还原法的生产流程见图 2。由于真空热还原法减少了工序及原材料消耗，同时还原剂硅、铝和碳等也都是价廉易得的，降低了生产成本。熔盐电解法与真空硅热还原法生产金属锂成本比较见表 3。由表可知，真空还原法比电解法只有较大的成本优势，其成本降低幅度在 20%以上。

⑵ 熔融电解法生产过程中阳极产出的氯气容易污染环境；真空还原法，对环境不污染或污染少。

⑶ 熔盐电解法是目前工业上用于生产金属锂的唯一方法，其工艺较成熟；真空热还原法目前基本上处于实验室研究阶段，要用于大规模工业生产，其工艺还不成熟。新疆锂盐厂[34]曾根据俄罗斯真空热还原法生产金属锂专利进行试验，但存在工艺流程与俄方介绍的流程不同，俄方专家的试验随意性大，以及生产成本高等原因而放弃试验。由于碳酸锂的熔点低，而分解温度高，故它在分解前熔化，而熔化则挥发和分解同时进行，很难控制。

表 2　不同方法制取金属锂的成分与国家标准（%）

[illegible]（%）

还原剂		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
		≥	≤								
真空还原法	碳[24]	54 34	0 034	0 0026	0 10	0 0042	0 011	0 014	0 0085	24 80	－
	碳化钙[25]	58.28	0 28	0 024	0 15	0 0047	0 027	0 018	0 0023	41 11	－
	铝[26]	98 89	0 053	0 40	0 65	－	－	－	－	－	0 0029
	铝硅合金[26]	99	0 16	0 65	0 15	－	－	－	－	－	0 01
	硅[27,28]	99 24	0 011	0 35	0 013	－	0 22	0 012	－	－	0 005
熔盐电解法[30]		99	0 2	－	0 04	0 02	0 04	0 01	0 005	－	－
[illegible]4369－84[illegible]－01		99 0	0 2	－	0 04	0 02	0 04	0 01	0 005	－	－
[illegible]4370－84[illegible]－03		99 9	0 02	－	0 02	0 005	0 004	0 002	0 003	－	－
[illegible]4370－84[illegible]－04		99 99	0 001	－	0 005	0 0005	0 0005	0 0005	0 0005	－	－

真空碳热还原法产品中氧含量为 20 69%

表 3　熔盐电解法与真空硅热还原法生产成本比较

[illegible]

	项　目	单　位	单　价/万元	单　耗/[illegible]	成　本/万元	比　例/%
熔盐电解法	氯化锂	[illegible]	3 30	6 50	21 45	66 10
	氯化钾	[illegible]	1 80	1 50	2 70	8 30
	能源（电能）	[illegible]	4×10^{-5}	32000	1 28	4 00
	其它成本	－	－	－	7	21 60
	成本合计	－	－	－	32 43	100
真空热还原法	碳酸锂	[illegible]	2 40	6 61	15 86	61 20
	硅铁	[illegible]	0 70	1 83	1 28	4 90
	氧化钙	[illegible]	0 09	9 91	0 89	3 40
	能源（电能）	[illegible]	4×10^{-5}	22000	0 88	3 40
	其它成本	－	－	－	7	27
	成本合计	－	－	－	25 91	100

(4) 真空热还原法特别是铝、硅热还原法得到的产品纯度较好，甚至高于电解法得到产品纯度，但纯度仍然没有达到99.9%，要想得到高纯金属锂，还需要进一步精馏提纯，这样势必增大成本。由于只是在实验室中得到的克量级产品，如要用于工业规模生产，其产品纯度由于各方面原因将难保证。

(5) 熔盐电解法中助剂氯化钾在生产开始加入后消耗很少甚至不消耗，随着电解的不断进行，只需根据产出锂的质量不断加入氯化锂以维持电解平衡，反应过程中基本没有槽渣；而真空热还原法还原炉单位体积的生产能力低，用硅铁还原碳酸锂，在锂回收率为80%时得到的渣率高达93.1%，产品率仅为6.9%[35]。

3.2 金属锂提取工艺改进方法

在不同应用领域，对金属锂的纯度要求也差别很大。在目前众多用途中，除合成橡胶及有机合成用锂，对锂的纯度要求不高外，其它用锂量较大的锂电池、含锂结构合金以及核能发电等高新技术领域的应用，均要求锂的纯度在99.9%以上。以上两种提锂方法所得到金属锂均没有达到要求，目前生产纯度在99.9%以上的金属锂是通过熔盐电解法或真空还原法得到的普通级产品精馏提纯制得的，这显然增大了高纯金属锂的生产成本，经估算将纯度为98.5%的金属锂提纯为99.9%，其成本约10×10^4元/t 因此完全有必要对现有提金属锂方法进行改进，以提高产品纯度。

对于熔盐电解法，要制得纯度在99.9%以上的电池级金属锂，首先要保证电解过程及后续处理过程无杂质玷污，同时熔盐氯化锂及氯化钾也要求具有足够高的纯度。由于传统工艺中所使用的电解槽[19,36]采用槽衬，从而增大了

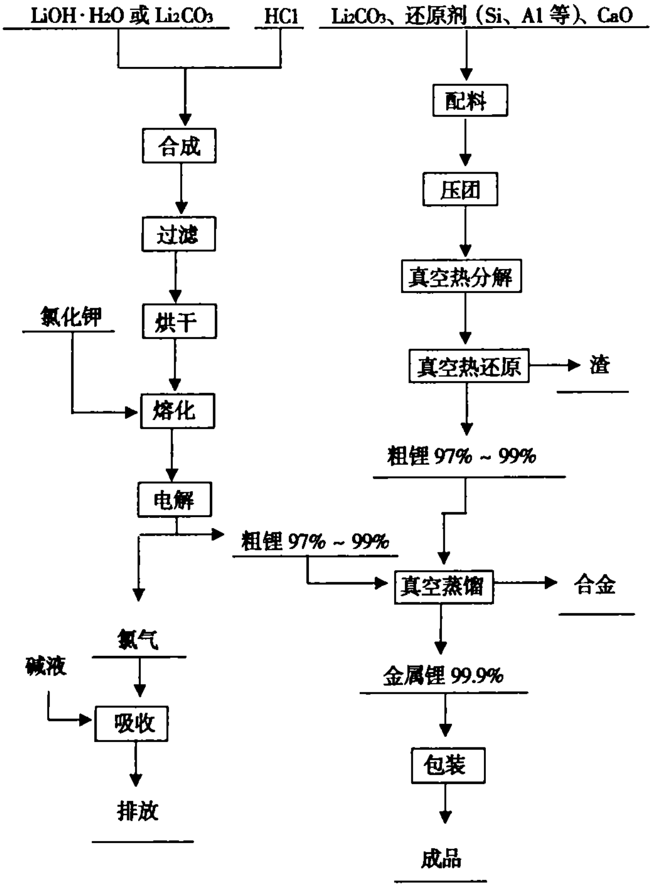
$LiOH\cdot H_2O$ 或 Li_2CO_3
HCl
合成
过滤
氯化钾
烘干
熔化
电解
粗锂 97% ~ 99%
氯气
碱液
吸收
排放
Li_2CO_3、还原剂（Si、Al 等）、CaO
配料
压团
真空热分解
真空热还原
渣
粗锂 97% ~ 99%
真空蒸馏
合金
金属锂 99.9%
包装
成品

图2 电解法与真空热还原法提取金属锂的工艺流程

[illegible]

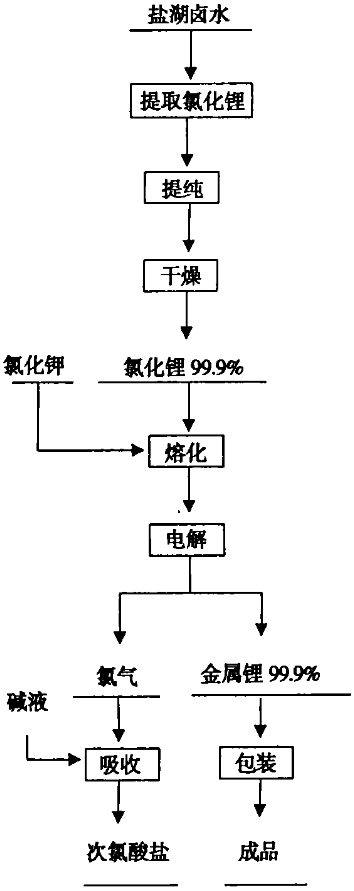
盐湖卤水
提取氯化锂
提纯
干燥
氯化钾
氯化锂 99.9%
熔化
电解
氯气
碱液
吸收
次氯酸盐
金属锂 99.9%
包装
成品

图3 电解法改进工艺提取金属锂的工艺流程

[illegible]

对金属锂的玷污。国内某公司虽然采用电解槽冻壳法成功解决了槽衬对产品污染的难题,但仍然采用人工手动出锂,使金属锂在舀出过程中被空气氧化或氮化,也仅得到 99 5%的金属锂。所以还需要改进现有电解工艺,关键是设计一种高效金属锂自动收集导出装置,同时在整个电解、金属锂收集导出以及铸锭过程中充以惰性气体加以保护。这样既避免槽衬对产品的污染,又可避免操作过程中对产品的玷污,降低劳动强度。

影响金属锂产品质量的主要杂质是钠、镁,因钠、镁氯化物的分解电位小于锂氯化物的分解电位,电解过程中原料中的钠、镁将全部进入产品中。因此需要使用高纯度的原料氯化锂以及助剂氯化钾,传统的制取氯化锂的方法[37]是将矿石或卤水中的锂[illegible]转化为单水氢氧化锂或碳酸锂,然后再与盐酸反应制取氯化锂,生产成本高,价格昂贵。东北大学[16,38]发明了一种流程短、成本低的提纯氯化锂的方法,他们得到的氯化锂的纯度达到 99 9%以上。我国青藏高原有丰富的卤水锂资源,中国科学院青海盐湖研究所[39]以[illegible]做萃取剂从盐湖卤水中直接提取氯化锂,得到纯度 99 0%的无水氯化锂。如以盐湖卤水直接提取的氯化锂,用文献[38]所述方法提纯得到的 99 9%氯化锂,直接用于电解,则可以得到电池级 99 9%的金属锂。因此,就可以把熔盐电解法得到的粗锂再经真空精馏获得 99 9%以上纯锂的传统工艺流程,改进为在过程不玷污条件下,经熔盐电解生产 99 9%纯锂的工艺流程,其改进工艺流程见图 3。改进后的工艺,优点是工艺流程缩短,可以省去碳酸锂的制备及转换为氯化锂的过程,避开了锂真空精馏的设备投资和运转费用,直接电解法的生产效率,要比真空精炼的效率高的多。

对于真空热还原法,虽已开始工业化试验,要用于大规模工业生产,其生产工艺还有待于进一步完善,可以考虑从还原罐材质、冷凝系统结构、操作工艺控制的稳定性和简易性等方面入手。因碳酸锂在分解前就已熔化,挥发和分解同时进行,使反应很难控制,因此需要寻找好的助剂和合理的分解工艺;并且由于碳酸锂的分解、氧化锂的还原以及粗锂的精炼都是在温度 1 000℃左右下进行,寻找耐腐蚀、抗高温、价格适宜的还原罐仍是努力的方向,同时降低反应温度对于减少能耗,减少高温金属锂对反应罐的腐蚀,降低生产成本具有非常重要的意义。目前,各种真空还原法生产金属锂的产率都不是很高,仅有 70%左右[26],产渣率比较高,因此有必要寻找合适的还原剂以提高还原率,降低产渣率。

4　展　望

随着高新技术的高速发展,锂已成为 21 世纪能源和轻质合金的理想资源,金属锂的需求量会逐年增加,这必将促进金属锂提取工艺的不断进步。熔盐电解法是生产金属锂的最主要的方法,通过改进原有生产工艺,可以使金属锂生产成本将大幅降低,金属锂的纯度将会有很大提高,产量也将不断增加。预计在将来一段时间内提取金属锂仍然是以熔融电解法为主。虽然真空热还原法还存在很多问题,但仍然不失为一种提取金属锂的好方法。随着真空技术的不断发展,真空热还原法提锂工艺也必将更加成熟和完善,并最终实现工业化,成为提取金属锂的重要方法。

参考文献:

[1] 师昌绪. 材料大词典[M]. 北京:化学工业出版社,1994.
[2] 游清治. 锂在玻璃陶瓷工业中的应用[J]. 有色金属,2000,(2):26-31.
[3] 游清治. 锂及其化合物在医药中的应用[J]. 世界有色金属,1997,(12):41-43.
[4] 游清治. 锂在润滑脂中的应用[J]. 世界有色金属,1998,(2):39-44.
[5] 李承元,李勤,朱景和. 世界锂资源的开发应用现状及展望[J]. 国外金属矿选矿,2001,38(8):22-26.
[6] 钟俊辉. 锂应用的发展动向[J]. 上海金属(有色分册),1993,14(1):42-46.
[7] 李钟模. 锂——21 世纪的“元素新星”[J]. 中国化工,1997,(11):33,57.
[8] 刘世友. 锂在电池工业中的应用与发展[J]. 上海有色金属,1998,19(2):87-90.
[9] 王秀莲,李金丽,张明杰. 21 世纪的能源金属——金属锂在核聚变反应中的应用[J]. 黄金学报,2001,3(4):249-252.
[10] 游清治. 锂在高新技术领域中的应用及进展[J]. 新疆有

色金属，2003，26([illegible]2)：70-75.

[11] 郭炳坤，李新海，杨松青．化学电源[M]．长沙：中南工业大学出版社，2000.

[12] 朱子保．二十一世纪的金属——锂[N]．中国化工报，1998-03-19.

[13] 杨守春．锂[J]．现代材料导报，2002，(12)：17.

[14] 贾永忠，周园，杨金贤．真空热还原—蒸馏法制备高纯金属锂[J]．无机化学学报，2001，17(5)：735-739.

[15] 封国富，张晓．世界锂工业发展格局的变化对中国锂工业的影响和对策[J]．稀有金属，2003，27(1)：57-61.

[16] 李席孟，兰为君，刘秀儒，等．关于锂冶金的技术进步和我们的试验研究[J]．新疆有色金属，2001，24([illegible]1)：31-32.

[17] 周鉴芳．云南首家院士领衔专利作价投资企业成立[N]．云南日报，2001-11-21.

[18] 张明杰，郭清富．21世纪的能源金属——锂的冶金现状及发展[J]．盐湖研究，9(3)：52-60.

[19] 杨重愚．轻金属冶金学[M]，北京：冶金工业出版社，2002.

[20] [illegible]奥斯特罗什科等著，曾华酰译．锂的化学与工艺学[M]．北京：中国工业出版社，1965.

[21] 张崇栋，芮元营，洪家和，等．一种金属锂电解槽[P]．中国专利：[illegible]7164[illegible]，2003-8-6.

[22] 戴永年，杨斌．有色金属材料的真空冶金[M]．北京：冶金工业出版社，2000.

[23] [illegible] [J]．[illegible]，1991，100.

[24] 陈为亮．真空精炼锂的研究与氧化锂真空碳热还原初探[D]．昆明：昆明理工大学，2000.

[25] 林智群，黄占超，杨斌，等．氧化锂真空碳化钙热还原提取锂的研究[J]．2001，30(6)：31-34.

[26] 林智群．真空热还原提取金属锂的新工艺[D]．昆明：昆明理工大学，2002.

[27] 杨斌，戴永年，王达健．金属锂的制备及应用[J]．昆明理工大学学报，1996，21(6)：42-45.

[28] 杨斌，戴永年．真空冶炼法提取金属锂的研究[M]．云南：云南科技出版社，1999.

[29] 戴永年，杨斌，张国靖，等．锂的真空冶炼法[P]．中国专利：[illegible]065283[illegible]，2001-5-2.

[30] 《稀有金属手册》编辑委员会编著．稀有金属手册(下册)[M]．北京：冶金工业出版社，1995.

[31] 赵国光．制备金属锂的还原反应罐[P]．中国专利：[illegible]2476562[illegible]，2002-2-13.

[32] 贾永忠，杨金贤，周园，等．金属锂的热还原制备及提纯工艺和设备[P]．中国专利：[illegible]1299884[illegible]，2001-6-20.

[33] Спасенников СерYей Впадимирови ч Способ Пол[illegible]цеия лития иY стройство для Его осуществления[P]．俄罗斯专利：[illegible]2149911，2000-5-27.

[34] 朱力．新疆锂盐十年技术工作的思考[J]．新疆有色金属，2003，26([illegible]2)：103-105.

[35] 曹大义．真空热还原制锂工艺的技术经济分析[J]．有色金属(冶炼部分)，2003，(2)：33-39.

[36] 程志翔，等．锂和氢化锂译文集[M]．北京：原子能出版社，1980.

[37] 孙建之，邓小川，马培华．盐湖卤水直接提取氯化锂的研究进展[J]．盐湖研究，2003，11(4)：47-51.

[38] 李席孟，蓝为君，刘秀儒，等．一种氯化锂提纯工艺方法[P]．中国专利：[illegible]1483673[illegible]，2004-3-24.

[39] 黄师强，崔荣旦，张淑珍，等．一种从含锂卤水中提取无水氯化锂的方法[P]．中国专利：[illegible]87103431[illegible]，1987-11-4.

[illegible]

[illegible][1,2]，[illegible][1]

(1．[illegible] 810008，[illegible]

2．[illegible] 100039，[illegible]

[illegible]

[illegible]