

稀有金属知识

锂、铷、铯

《稀有金属知识》编写组 编

冶金工业出版社

前 言

在党的十大精神鼓舞下，冶金战线上的广大职工，认真学习十大文件，贯彻十大精神，继续贯彻执行鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义的总路线，狠抓革命，猛促生产，夺取革命和生产的新胜利。冶金工业战线和其他工业战线一样，形势大好。

工业战线技术革新的群众运动，在各地迅速发展，广大工农兵和革命干部为了在“抓革命，促生产”中作出更大的贡献，迫切要掌握科学技术知识。为适应冶金工业发展的需要，满足广大工农兵和革命干部学习冶金科技知识的要求，我们组织编写了《稀有金属知识》，供有关领导、工人和管理人员参考。

全书分成八个分册：《锂、铷、铯》；《钛》；《铍》《锶与钡》；《钽与铌》；《稀土》；《稀散》和《半导体材料》。书中主要介绍各种稀有金属及半导体材料的生产发展概况，它们的性能、用途、生产方法、生产的主要设备和主要技术经济指标等。

此分册是全书的《锂、铷、铯》部分，由有色金属研究院广东分院编写。

由于我们水平有限，书中缺点错误在所难免，恳切希望广大读者批评指正。

《稀有金属知识》编写组

一九七三年十月

目 录

锂

一、锂的性质.....	1
二、锂的用途.....	2
三、锂的生产.....	5
(一) 原料.....	5
(二) 生产方法.....	6
(三) 石灰烧结法技术工艺.....	8
1. 料浆制备.....	8
2. 烧结.....	10
3. 浸出.....	12
4. 蒸发结晶.....	14
(四) 发展中的提锂新工艺.....	15
(五) 熔盐电解法生产金属锂.....	16
1. 原料准备.....	18
2. 熔盐电解.....	21
3. 产品的精炼和包装.....	24

铷 与 铯

一、铷与铯的性质.....	25
二、铷与铯的用途.....	27
三、铷与铯的生产.....	30
(一) 原料.....	30
(二) 生产方法.....	31

1. 从光卤石和盐卤中提取铷和铯·····	33
2. 从锂云母中提取铷和铯·····	35
3. 从铯榴石中提取铯·····	36
(三) 盐酸法处理铯榴石·····	39
(四) 硫酸法处理铯榴石·····	41
1. 硫酸分解·····	41
2. 铯矾结晶·····	42
3. 铯矾转化·····	42
(五) 铷铯盐类的制取·····	44
(六) 铷铯盐类的分离提纯·····	45
1. 多卤化物法·····	45
2. 碘铋酸盐法·····	46
3. 取代苯酚萃取法·····	48
4. 无机离子交换剂离子交换法·····	50
(七) 金属铷和铯的制取·····	51
1. 熔盐电解法·····	51
2. 热分解法·····	52
3. 金属热还原法·····	52
(八) 安全防护问题·····	53

锂

锂于1817年发现至今已有 150 多年的历史。在两次世界大战中，由于军事工业的发展，锂的应用受到普遍重视。五十年代以后，世界锂工业有了显著的发展，锂的用途也逐渐在扩大。近年世界锂的消费增长率每年达10~12%。

我国锂工业是在1958年的大跃进年代里，开始建设并发展起来的。在毛主席的无产阶级革命路线的指引下，近年我国锂工业的生产技术过程有了很大改进。我国锂资源丰富，随着工业建设各方面的需要，锂的生产将不断地得到发展。

一、锂的性质

锂是周期表中第一族元素，居于碱金属的首位。金属锂呈银白色，与湿空气相遇时，可与氧、氮迅速化合，表面生成氧化锂、氮化锂以及氢氧化锂的覆盖层，呈淡黄色，以至黑色，所以金属锂必须在石蜡或汽油中保存。

锂的比重很小，在常温下，锂是固体材料中最轻的。在20°C时，纯锂的比重为0.534。锂比铅还软，用小刀就能切开，所以很容易加工压延成薄片。在碱金属中，锂的原子半径最小，所以具有最坚固的晶格，锂在碱金属中具有最高的熔点和沸点。碱金属元素的物理性能比较如表1。

表 1 碱金属元素的物理性能

元素	原子量	半径, Å		熔点 °C	沸点 °C	电离势 伏	密度 20°C 克/毫升	熔融 潜热 卡/克	蒸发 潜热 卡/克	电子逸出功 电子伏
		原子	离子							
锂	6.940	1.56	0.60	179.0	1317	5.363	0.534	158	4680	2.49
钠	22.997	1.86	0.95	97.9	883	5.12	0.97	27.05	1005	2.28
钾	39.10	2.23	1.33	63.7	760	4.318	0.87	14.6	496	2.24
铷	85.48	2.43	1.48	38.5	688	4.16	1.532	6.1	212	2.09
铯	132.91	2.62	1.69	28.5	705	3.87	1.90	3.766	146	1.81

天然锂由两个同位素组成，即锂⁶（7.4~7.52%）及锂⁷（92.48~92.60%）。已发现的人工放射性同位素有锂⁵（半衰期很短），锂⁸（半衰期0.84秒）及锂⁹（半衰期0.17秒）。

天然锂同位素的热中子俘获截面：天然锂为 67 ± 2 巴，锂⁶为910巴，锂⁷为0.033巴。

锂的氧化物、氢氧化物及卤化物等固体盐类，常为离子晶格，故易溶于水。

金属锂和水作用放出氢，并生成氢氧化锂。锂与氢在400°C开始反应，710~720°C时反应特别剧烈，温度再高氢氧化锂就分解。与氧反应可生成氧化锂和过氧化锂。与氮反应，在室温下就可进行，红热温度下会引起燃烧甚至爆炸。与碳在高温下反应生成一种强还原剂碳化锂。与卤素元素化合生成相应的卤化物。与硫、磷和硅反应可生成硫化物、磷化物及硅化物。

锂的腐蚀性很强，熔化锂应在不锈钢坩锅中进行。

二、锂的用途

锂有着广泛的用途。

锂是氢弹的原料。可控热核反应一旦成功，就可建造一种锂反应堆，作为能源，可代替铀反应堆。锂比铀的储量、价格低、没有裂变产物、无污染，是很有希望的一种材料。

锂是反应堆热载体、防护屏、减速剂、熔剂等材料，又可作为火箭喷嘴的冷却剂。

锂和锂的化合物，作为优质高能燃料，具有燃烧温度高、燃烧速度快、火焰宽、单位重量发热量大、排气速度快等优点。

锂是制造轻合金、超轻合金、耐磨合金的材料。有色金属、黑色金属及其合金的脱气与精炼时使用锂。例如，铜中稍加锂就可提高导电率。在热处理、烧结、锻冶诸工艺中，用锂作控制气氛，可防止金属表面层的氧化、碳化和脱碳。锂化物用作电解质的组分已在铝的冶炼方面大量使用，可以降低电解温度，提高电流效率3~4%。在电解法生产钛、锆、铀和锶等金属时，也使用锂化物作电解质材料。锂化物可作为焊剂、焊料，大量使用于有色金属及合金的焊接。

硫酸锂、钛酸锂和锂锌铁素体用于无线电及电子技术，在高频领域中得到应用。在激光技术中使用碘酸锂、铌酸锂及硫酸锂作为倍频晶体和热电晶体材料。

碱性蓄电池中加入氢氧化锂，可增加电容量12~15%，延长使用寿命2~3倍。氯化锂、溴化锂可制作低温干电池，在-50°C下仍能工作。新兴的锂-硫、锂-硒、锂-碲及有机锂高能电池，单位储电能力大、重量轻、充电速度快，适用范围广，可用于轻便通讯设备、无线电装置、火箭、导弹、飞机的加速和爬升、铁路运输和电动轿车的电源，也可作为

人造心脏的动力。在硅酮基的太阳电池中加入锂时，能防御放射线，延长电池寿命。由氢化锂作成的动力电池，勿需贮备燃料，且体积小，应用于空间飞行的电源。

锂基润滑脂（每100公斤含氢氧化锂2.3~3公斤），具有优良的热稳定性、机械稳定性、化学稳定性及抗水性。可在零下50°C至零上150°C的温度范围内正常工作，而不改变其润滑性能，用于飞机、坦克、战车及精密仪器的润滑。

含锂的陶瓷，具有在高温下的化学稳定性。同时可以制作小膨胀系数的陶瓷，这种陶瓷能经受多次剧烈热变化，在急热骤冷的情况下不受影响。含锂的珐琅，可作为金属表面涂层，薄而轻、光亮又耐热。含锂的玻璃，可提高密度、抗酸碱稳定性、电阻及紫外线、红外线透过能力。在玻璃纤维中加入少量碳酸锂，可提高纤维强度。

空气调节方面，在宇航及潜艇密封舱呼吸再生系统中使用无水氢氧化锂和氧化锂。在除湿机、冷暖气设备、制冷技术及空气净化中使用氯化锂和溴化锂。

在有机、无机、高分子化学及制药工业方面，也广泛应用着锂。丁基锂是合成橡胶的催化剂，获得的产品收率高、耐磨性大。在人造纤维及一些有机合成中使用着锂化物，如氢氧化锂、铝氢化锂和硼氢化锂。锂是合成甲种维生素的材料，酒石酸锂可作为风湿症和神经疼的镇静剂。已有七种用碳酸锂做成的药品来治疗精神病。游泳池水的消毒使用氯酸锂，可避免眼病传染。醋酸锂可作为利尿剂。锂也可用来制造避孕药、食物防腐以及携带式氢源、氧源等方面。在农业上可提高植物生长的稳定性及水土保持。

目前锂的用途，在不断地扩大。

以美国和日本为例，锂在各部門（除軍工外）的消费量列于表2。

表 2 美日两国锂的消费量
(以碳酸锂计, 单位: 吨)

部 门 别	美 国		日 本		
	1968年	2000年预计	1968年	1969年	1970年
玻 璃 陶 瓷	726	约1800	240	279	357
润 滑 剂	595	2721	209	253	335
空 气 调 节	307	544	430	662	900
焊 剂 焊 料	379	1442	68	88	175
冶 金	262	907	11*	193*	205*
其 它	118	726	36	64	57
总 计	2387	8140	994	1539	2029

* 用于铝冶金。

三、锂 的 生 产

(一) 原料

锂在地壳中埋藏量很大，以氧化锂 (Li_2O) 计，平均含量为0.01%。当前生产上使用的矿石原料有：锂辉石、锂云母、透锂长石、铁锂云母及磷铝石等，其中以锂辉石和锂云母使用量最大也最普遍。近来，从一些地区的盐湖和卤水中提锂的工作，受到人们的注意。

锂矿石常见于伟晶花岗岩矿床，一般与绿柱石、鋇、铌矿及少量铯榴石伴生。原矿中含0.9~1.2%氧化锂，主要脉石为长石、石英和云母，大都露天开采。原矿经过选别，得到精矿，送去冶炼。

锂精矿的成分，因产地不同而有差别，表3列出一些主要锂精矿的成分以资参考。

表 3 一些主要锂精矿的成分

成 分	锂 辉 石 %	锂 云 母 %	透锂长石 %	铁锂云母 %	磷 铝 石 %
Li ₂ O	6.78	3~4	4.16	3.28	8.48
Al ₂ O ₃	28.42	27.48	17.20	22.50	22.95
Fe ₂ O ₃	0.53	0.12	0.12	0.66	0.02
MnO	—	0.18	—	1.75	—
CaO	0.11	—	—	—	0.15
MgO	0.13	—	—	—	痕
Rb ₂ O	—	2.20	—	—	—
Cs ₂ O	—	0.25	1.02	—	—
K ₂ O	0.69	7.40		10.46	0.30
Na ₂ O	0.46	0.94		0.42	1.63
F	—	7.20	—	7.94	2.67
P ₂ O ₅	—	—	—	0.08	54.42
SiO ₂	62.91	51.74	75.30	45.87	5.16
工业品位的Li ₂ O 含量%	4~8	2~4	2~4	2~3.5	8~9

(二) 生产方法

从矿石中提锂的主要生产方法有：

1. 石灰烧结法

将精矿与石灰石混合配料，进行焙烧，然后用水浸出，浸出液经过蒸发结晶，获得氢氧化锂。本法仅消耗石灰石，可直接得单水氢氧化锂，适于处理锂辉石、锂云母，是一项普遍采用的重要方法。在另一节里专门介绍本法的 技术 工艺。

2. 硫酸法

将矿石煅烧后，与硫酸混合，进行硫酸化焙烧，生成硫酸锂，经水浸出净化后，用苏打沉淀出产品碳酸锂。本法适于高、低位品矿石，反应快，矿石勿需细磨。但需耐酸设备，且硫酸价格贵。

3. 硫酸盐法

精矿与硫酸盐（硫酸盐可以是硫酸钾，也可以用硫酸钾和硫酸钠混合料，也可以用硫酸钙等）混合配料，烧结后生成硫酸锂，经水浸出脱除杂质后，用苏打沉淀出碳酸锂。本法要消耗大量钾盐，烧结温度要严格掌握。是仍在继续改进的一个方法。

4. 高压浸出法

精矿与纯碱混合配料，在压煮器内，进行高压蒸煮，将锂转化成碳酸盐，再于低温下，通入二氧化碳，使锂转化成碳酸氢锂进入溶液，与硅铝渣分离。将碳酸氢锂溶液加热赶出二氧化碳，即获得碳酸锂产品。本法产品纯度和回收率均高，但需高压设备。

5. 从盐湖卤水中提锂

要先熬盐，然后回收硼、钾、碘、溴，将溴母液与重晶石及煤混合焙烧提收氯化钡。提钡后的母液为提锂的原料液。料液中存在少量杂质钙、镁、锶等，可加入计算量的苏打和烧碱，使它们生成碳酸盐和氢氧化物沉淀除去。然后将溶液浓缩析出大量的氯化钠，过滤后，溶液中氯化锂的浓度达到每升100~120克，然后加入苏打饱和溶液，沉淀出产品碳酸锂。这个方法的缺点是回收率太低。近来研究了铝酸盐沉淀法的工艺，将天然卤水经过蒸发浓缩，回收其中的食盐及硼、钾、碘、溴后的母液，以石灰乳中和至 pH10，使

镁成氢氧化物沉淀而除去。然后往滤液中加入铝酸钙固体粉末（或加入铝酸钠溶液，也可以加入活性氢氧化铝），同时加入适量盐酸，使溶液中的锂，随铝酸钙水化所生成的活性氢氧化铝吸附沉淀，与其它碱金属及碱土金属杂质分离。将含锂的氢氧化铝沉淀，按液固比 1:1 调浆，在压煮器内于 170~180°C（7~8 大气压）压煮 1 小时，锂从氢氧化铝上解吸进入溶液。过滤，得到较纯的氯化锂溶液。再加入少量苏打和石灰乳，除去残余的钙和镁。溶液净化后，即可经过浓缩，加入苏打饱和液沉淀出产品碳酸锂。或者将净化后的溶液流经钠型阳离子交换柱，将锂吸附在树脂上，再以氢氧化钠溶液（1~2N）淋洗，得到纯锂溶液，经蒸发浓缩、冷却结晶，得单水氢氧化锂产品。

金属锂的生产，有真空热还原法和熔盐电解法两种，后者在工业上得到普遍应用。

（三）石灰烧结法工艺技术

本法的工艺过程包括：料浆制备、烧结、浸出、蒸发结晶几个步骤。工艺流程如图 1。

1. 料浆制备

使用的原料是锂辉石精矿（一般含氧化锂 6%）和石灰石。石灰石中 SiO_2 、 MgO 的含量应尽可能低， CaO 含量应大于 50%，否则浸出率降低。原料粒度和混合均匀程度，也直接影响到烧结过程。

一个克分子锂辉石，需加 7~8 克分子氧化钙，过量石灰的存在对浸出过程是必要的。一般锂辉石与石灰石可按 1:2.5~3 重量比配料。配料前应将原料先磨细至粒度小于 0.25 毫米（如锂辉石浮选精矿的粒度已小于 0.25 毫米，就不必再

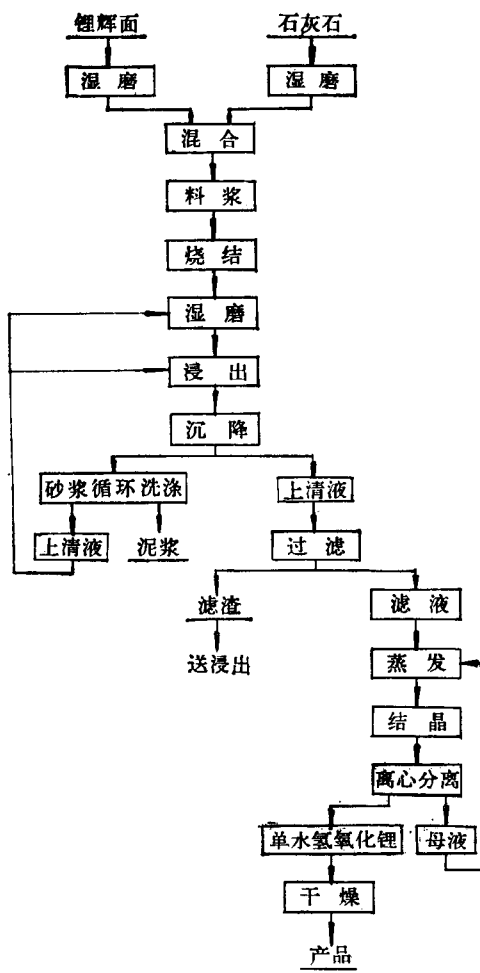
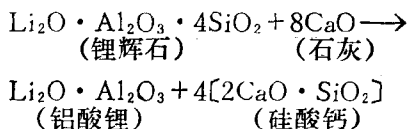


图 1 石灰烧结法工艺流程图

预先磨细)，配料时应将混合料充分混匀，并再细磨，通常是在与分级机呈闭路循环的球磨机中进行。分级机溢流的粒度小于 0.074 毫米。一般混合料不采用干磨的办法。磨好后的料浆，送入调整槽中，根据控制分析，调整到规定的配料比，才可送至回转炉烧结工序。在保证料浆有足够的流动性，能顺利用泵输送的前提下，料浆的含水量应尽量低，以提高回转炉的产能。料浆含水量一般为 37~39%。

2. 烧结

在烧结过程中，应尽可能地把精矿中的氧化锂，转化成铝酸锂，以便获得尽可能高的浸出率。石灰烧结过程按下述反应进行：



上述反应的最佳温度条件，应视原料成分而定，一般采取 1150~1250°C。要严格控制烧结温度，温度未达规定值时，炉料反应不完全，温度过高，又会引起炉料熔化，降低矿石分解率。工业生产上都是用回转炉进行烧结过程的，如图 2 所示。回转炉的大小由工厂的生产规模决定。

烧结过程是全流程的一道关键工序，而回转炉的操作好坏，对烧块质量及炉产能影响很大。为了保证回转炉的正常工作，应注意以下各点：

回转炉在点火前，必须做好一切准备工作，应使整个系统处于正常完好状态。

开炉时，先点燃放置在炉前端部位的木柴，当木柴已充分燃烧，炉衬耐火砖发微红之后，开始往炉内送入燃料，逐

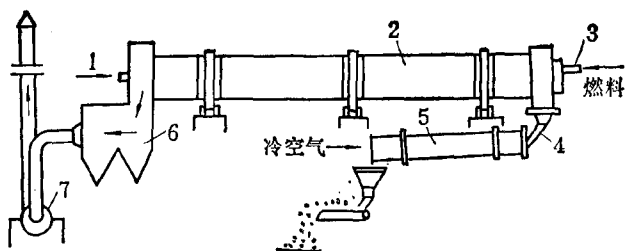


图 2 烧结工序回转炉系统示意图

1—料浆喷射器；2—回转炉；3—燃料喷射器；4—下流槽；
5—冷却机；6—烟道；7—排风机

渐增加燃料量和排风量，使炉内温度缓慢上升，同时应不断地转动炉体，以免炉体因受热不均而变形。

当炉子烘干到预定温度后，可逐渐增加燃料和排风量，并饲入料浆。首先将生料经过加热达到高温的生成带时，变成半熔融状态，附着在衬砖上，这样可避免炉衬被物料的化学侵蚀及腐蚀，这叫做“挂炉皮”。经过挂炉皮之后，可使喂料量和操作进入正常运行。

按计划检修停炉时，停车前应逐渐减少和停止向炉内进料，减少燃料量，使炉体温度逐渐下降。在需要临时修理短时间停炉时，须设法保持炉内热量，为此在停止送料后，停住鼓风机和排风机，关闭烟道闸门。为使炉体不致因自身重量而弯曲，必须间断地将炉体转动。

工作人员在回转炉正常运行中，必须严格遵守操作规程，作到三班一致，以保持炉内热工条件稳定。要注意观察：①废气温度与成分；②炉内物料状况；③火焰位置与性

质；④入炉的料浆成分和水分；⑤烧块的质量；⑥炉壳及其它机械设备状况。

炉尾温度的高低反映着全炉热量的变化，必须切实控制在规定的范围内。正常运行时，炉气出口温度为 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。引起废气温度高的原因，如果是燃料加入过多，应减少燃料，饲料量少，应加快转速以增加下料量。如果是因为拉风大，因而火焰延伸近于炉的冷端，以致烧成带离炉头过远，应降低排风机的转数或关小闸门。

炉气的成分应有一定比例。如炉气中存在一氧化碳，说明燃烧不完全，一氧化碳含量不应超过 0.5% ，烟囱不应冒黑烟。造成燃料燃烧不完全的原因可能是燃烧用的空气不足；烧成带过短并靠近炉的燃烧端；燃烧带的温度低；燃料中水分多，须针对这些原因采取措施改进。

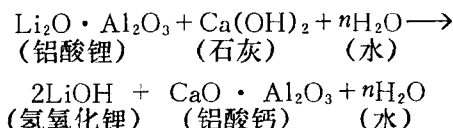
在生料组成一定与正常运行情况下，物料层均匀向炉前移动，炉内没有结圈。由冷却机出来的烧结块一般质量较坚硬，断面表里大体一致，呈青绿色或蓝绿色，也有淡青色的。当烧成带温度过高时，易得到较大的烧结块产生“过烧”。当温度不够时，烧结料呈浅色并有大量粉料即“欠烧”。如果温度高于 1300°C 时炉料“烧熔”，这些都将引起烧块的浸出率降低。

为了保持正常的物料性状，应严格遵守烧结温度制度，料浆的供给量及均匀性、化学组成、水分和粒度等都应严守规定。在炉的进料、排风、燃料的燃烧量、炉子转速及其它烧结条件之间，必须很好的适应与配合。

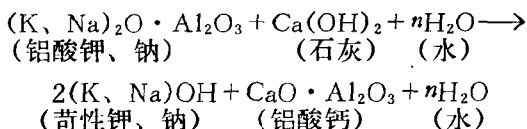
3. 浸出

由锂辉石精矿与石灰进行烧结获得烧块的主要成分是铝

酸锂和硅酸钙，此外还含有铝酸钾钠。在过量石灰存在下，用水浸出时，难溶的铝酸锂转化成苛性锂而被浸出，铝又与钙结合成铝酸钙变为不溶残渣。浸出过程的化学反应可用如下式子表示：



同样，铝酸钾钠也得到相似的转化：



所以浸出液中，除了含有苛性锂外，还含有苛性钾、钠及少量的铝酸盐，而泥渣中主要是硅酸钙和铝酸钙。选择适当的浸出条件，使烧块中的锂尽可能地被浸出到溶液中，这是浸出工序的任务。

在工厂实践中，当烧块从回转炉中排出后，立即用水或循环液进行水淬冷却，这时烧块中有部分锂被浸出，然后在与分级机呈闭路循环工作的球磨机中，进行烧块的细磨和部分浸出。湿磨后烧块粒度达到0.147毫米，经在真空过滤机中脱水或浓缩后，送到浸出槽进一步浸出。浸出的固液比采用1:3，浸出温度90°C，浸出时间1~3小时。浸出完了后，将泥浆放在沉降槽中，用逆流洗涤法多次洗涤后弃去。浸出液送至蒸发结晶工序。废弃的泥浆中氧化锂含量不应超过0.1~0.15%。泥浆的主要成分为：

