

国外锂铷铯工业

李 銘 謙 編

中国工业出版社

前 言

书中叙述了国外鋰鉍銻工业的发展状况和目前水平。内容共分两篇計八章，第一篇介紹鋰的部份，第二篇介紹鉍銻部份。各章分別叙述了国外鋰鉍銻工业的发展概况，鋰鉍銻的主要性能和詳細用途，国外鋰鉍銻工业的若干技术經濟資料，鋰鉍銻工业的生产方法和重要工艺流程，并且对鋰鉍銻工业的发展动向、新方法新技术的研究和应用作了分析和介紹。

在附录1里介紹了苏联若干鋰鉍銻产品的品种和規格：包括金属鋰及其化合物52項，金属鉍及其化合物23項，金属銻及其化合物34項。

附录2及附录3将資本主义国家的生产企业状况，列成了一覽表，以便查考。

虽然作者力图通过这份材料希望能够全面反映出国外鋰鉍銻工业的状况，以供有关人員参考。但是，由于这方面的詳尽材料还缺乏系統的报导，而有关生产和应用的最新和实际情况，則因种种原因，缺乏資料，所以在編写本书过程中，只能就已发表的公开文献加以选择整理。由于水平所限和缺乏写书經驗，錯誤和缺点在所难免，尚希讀者指正。

本书初稿写于1962年12月，1963年进行了改写，1964年10月再次作了补充和修改。

編 者

1965年3月

目 录

前 言

第一篇 锂

第一章 锂的性质和用途	3
第一节 性质	3
第二节 用途	12
第二章 国外锂工业的技术经济资料	23
第一节 原料基地及开采状况	23
第二节 锂矿石的精选	28
第三节 锂工业的生产状况	29
(一) 美国	29
(二) 加拿大	34
(三) 南美	35
(四) 西欧	35
(五) 非洲	37
第四节 锂精矿的进出口状况	42
第五节 产品品种和规格	44
第六节 产品价格及消费状况	67
第三章 国外锂工业的生产方法	71
第一节 锂的硅酸盐矿石和精矿的处理方法	71
1. 硫酸钾法	71
2. 硫酸法	76
3. 石灰法	81
4. 氯化焙烧法	85
第二节 锂的磷酸盐矿石和精矿的处理方法	86
第三节 工业锂盐的生产	88
1. 由碳酸锂制取氢氧化锂	88
2. 氯化锂的制造	91
3. 溴化锂的制取	93

4. 氟化鋰的制取	93
5. 由 Li_2CO_3 制取其它鋰化物	93
6. 由 LiOH 制取其它鋰化物	94
7. 氯化鋰的生产	94
8. 鋁氯化鋰的生产	95
第四节 金属鋰的生产	95
1. 电解法制取金属鋰	95
2. 金属热还原法制取金属鋰	99
第五节 金属鋰的提炼	101
1. 机械净化法	101
2. 真空蒸馏和精馏法	102
3. 化学净化法	106
第六节 金属鋰的包装和儲存	109
第四章 国外鋰工业发展的特点和动向	109

第二篇 鈷 与 鉍

第五章 鈷和鉍的性质和用途	119
第一节 性质	119
第二节 用途	134
第六章 国外鈷和鉍工业的技术經濟資料	142
第一节 原料基地及开采状况	142
1. 鈷和鉍資源分布	142
2. 工业原料基地及开采状况	144
第二节 鈷和鉍工业的生产状况	151
第三节 产品品种和規格	154
1. 精矿的品位和成份	154
2. 鈷鉍产品的品种和規格	160
第四节 产品价格及消費状况	160
第七章 国外鈷和鉍的工业生产方法	163
第一节 从光鹵石中提取鈷 和 鉍	163
第二节 从鋰云母中提取鈷和鉍	167
第三节 从鉍榴石中提取鉍	168
1. 酸法	168

2. 燒結法	172
3. 直接由矿石制取鉍	172
第四节 鉍和鉍的各种盐类制取方法	172
第五节 金属鉍和鉍的制取	173
第六节 金属鉍和鉍的儲存和 安全操作	176
第八章 国外鉍鉍工业发展的动向	178
結束語	184
附录 1 苏联若干鉍、鉍、鉍产品的品种和規格	185
〔一〕金属鉍及其化合物	185
〔二〕金属鉍及其化合物	203
〔三〕金属鉍及其化合物	210
附录 2 资本主义国家鉍企业一覽表	224
附录 3 资本主义国家鉍鉍生产企业一覽表	230
参考文献	233

第一篇 鋰

鋰于1817年由埃·阿弗維德遜 (A. Arfvedson) 在分析靠近瑞典斯德哥爾摩之烏托 (Üto) 的透鋰長石礦物時所發現，隨即借用希臘文 “λίθος” (意即石頭) 命名為鋰。

雖然鋰的發現已有 150 年的歷史，但長期以來沒有受到注意。在第一次世界大戰以前，鋰化合物僅極少量地用於玻璃工業、顏料、琺瑯、釉質生產以及用於醫藥方面。當時鋰的生產工藝落后，成本很高，因而限制了它的應用，所以長期未得到迅速發展。

在第一次世界大戰期間，鋰才開始受到重視。當時德國人使用金屬鋰來制作硬鉛合金（又稱 B-金屬），作為軸承材料，以代替鉛錫銻合金來節約錫和銻。此外還利用鋰制成了質量輕而強度高的含鋰鋁合金——斯克列朗 (Scleron)，大大節約了銅。從此時起鋰的優異性能，日益被發現和應用，鋰在工業上的作用才顯示出來。

在第二次大戰期間，由於各國軍事工業的發展，因而鋰的重要用途也得到迅速增加。這一時期鋰產品的主要用途為：用氫氧化鋰作為 CO_2 吸收劑在潛水艇中淨化空氣；用 LiCl 制作干電池；用 LiH 作為方便的 H_2 源；用 LiH 作為制造噴氣式飛機燃料用的硼氫化物的原料；用金屬鋰制取新型輕合金，如 Li-Mg 合金；金屬鋰、鋰鋁氫化物及鋰鉍化物作為有機合成之用。

隨著鋰的各種優異性能日益發現，以及近代技術發展的需

表 1 资本主义国家及非洲国家几种重要稀有金属精矿及钨精矿增长情况比较[1,2] ①

情 况	年 代		1949~1953 (平均)	1954	1955	1956	1957	1958	备 注
	吨	%	吨	吨	吨	吨	吨	吨	
钨精矿	3,480,000	100	9,580,000	275	11,540,000	8,950,000	6,910,000	5,000,000	
					330	245	200	142	
钼 矿	6,800	100	7,700	110	8,900	12,900	11,900	7,000	
					130	184	170	101	
钨 矿	21,790②	100	17,959	82	28,110	44,174	56,782	30,443	为1952~1954年 的平均数字, 以前 数字尚未发表②
					130	210	260	140	
钛 矿	966,900	100	1,234,950	120	1,405,150	1,791,550	1,972,050	1,710,900	金红石矿未包括 在内
					150	180	200	180	
锂 矿	25,500	100	102,763	460	150,000	225,000	250,000	—	
					580	890	1000	—	
铝 矿	2,018,000	100	3,095,000	150	3,410,000	3,720,000	3,925,000	3,890,000	铝和铜精矿的世 界产量估计数字
					170	180	180	190	
铜 矿	2,850,000	100	3,110,000	110	3,410,000	3,780,000	3,900,000	3,740,000	
					120	130	136	134	

① Minerals yearbook 1959, vol. 1有关各章。

② Б.И. Коган. Данные 1960.

要，自二次世界大战后，鋰的重要作用日益显露。自1960年以来鋰产品的主要用途趋向于下述几个方面：

1. 火箭推进燃料（以 LiH 生产硼氢化鋰）。
2. 火箭固体推进剂的氧化剂（以 LiClO_4 作氧化剂）。
3. 新型鋰合金（各种质量輕，机械性能好的輕合金）。
4. 作特殊聚合作用的接触剂（使用烷基鋰）。
5. 各种有机合成的应用（使用金属 Li ， LiAlH_4 ，及 鋰基鋰）。
6. 用于核反应技术。
7. 应用于原子能技术。
8. 用于冶金工业方面。

由于鋰在近代尖端技术及国民經济各部門应用范围的日益扩大，故发展速度很快，与几种重要稀有金属及有色金属的发展速度比較，有表 1 的数据可資参考。

由表 1 可看出，如果以 1949~1953 年精矿开采量的平均值作为 100%，則到 1957 年，稀有金属鉭、鈮、鋳、鈦等的精矿产量增加到 200~260%，鋰精矿产量增加到 170%，鋰精矿产量則增加到 1000%，而同一时期，鋁、銅精矿产量的增长不到两倍。

由此可見，近 15 年来鋰工业的发展是非常迅速的。本篇就鋰的性质和用途，国外鋰工业的一些技术經济資料，鋰工业的生产方法，以及国外鋰工业发展的特点和动向，作一介紹和分析，借以提供情况，以資参考。

第一章 鋰的性质和用途

第一节 性 质

鋰属于周期表中第一族元素，金属鋰呈銀白色，但与湿空气相遇，能与其中之 O_2 、 N_2 迅速化合，表面生成 Li_2O 、 LiOH

及 Li_3N 的覆盖层，覆盖层呈淡黄色以至黑色，所以必須在石腊或汽油中保存之。

鋰的比重很小，它不仅是最輕的金属，也是所有在常温下呈固态的材料中最輕的物质。純鋰在 20°C 时其比重为 0.531 ± 0.001 [1]，但是鋰的比重随其杂质含量的不同而有差别，例如，含 $0.27\% \text{Al}$ 及 $0.14\% \text{Fe}$ 的鋰其比重为 0.537 ，而含 $0.7\% \text{Al}$ 及痕量 Fe 的鋰其比重則为 0.546 [2]。

鋰的硬度很小，莫氏硬度为 0.6 ，所以比鉛还軟，用小刀即易将其切开，因而易于加工，能够压延为薄片。

鋰的熔点，根据各种文献认为是介于 $179 \sim 186^\circ\text{C}$ 之間 [2, 3, 4, 5]，这种差别是由于杂质含量的不同而引起的。道格拉斯 (I.B. Douglas) 采用最純的金属鋰 (99.99%) 进行熔点測定，結果确定其数值为 180.54°C [5]。

鋰的饱和蒸汽压和温度的关系，在不同温度范围内有如下关系式 [5]：

① 当 $T = 298 \sim 453.7^\circ\text{K}$ 时

$$\log P(\text{固}) = 14.2121 - \frac{8551.18}{T} - 3.79295 \lg T + 6.7167 \\ \cdot 10^{-3}T - 6.400 \cdot 10^{-6}T^2 + 2.684 \cdot 10^{-9}T^3$$

② 当 $T = 453.7^\circ \sim 1350^\circ\text{K}$ 时

$$\log P(\text{液}) = 10.1184 - \frac{8442.53}{T} - 1.64098 \lg T + 2.5968 \\ \cdot 10^{-4}T.$$

在大气压下，鋰的沸点，很多作者介紹的数据都不相同，介于 $1120 \sim 1400^\circ\text{C}$ 之間 [2, 3, 6, 7, 8]，最新的数据是 1327°C [8]。

鋰的比热很大，在 0°C 时为 0.784 卡/克·度；在 100°C 时为 0.905 卡/克·度；在熔点时鋰的比热达到 1.046 卡/克·度 [5]。

鋰的比电阻，随温度的不同而有如下数值 [9]：

$t^\circ\text{C}$	200	250	300	350	400	450	300	350
$\rho \cdot 10^6$ 欧姆·厘米	25.06	26.66	28.28	29.70	31.04	32.22	33.44	34.68

不同溫度下鋰的粘度值如下:

溫度, °C	183.4	192.3	208.1	216.0	250.8	285.5
粘度, 毫泊厘	5.918	5.749	5.541	5.406	4.917	4.548

鋰的光学特性: 鋰蒸汽在高溫下为鮮紅色, 鋰的光譜可用各种方法激发, 主要的綫条分布在 6708.2~2302.2Å 之間共有 42 条綫, 光譜分析鋰的最灵敏綫为 [10]:

波长, Å	激发电势, 电子伏特
6707.84.....	1.9
6103.64.....	3.87
4603.00.....	4.54
3232.61.....	3.83

天然鋰由两个同位素組成: Li^6 (7.4~7.52%) 及 Li^7 (92.48~92.60%)。已經发现的人工放射性同位素有 Li^5 (半衰期很短), Li^8 (半衰期为 0.84 秒) 及 Li^9 (半衰期为 0.17 秒)。

鋰的热中子吸收截面为:

天然鋰	67 ± 2 巴
鋰 ⁶	910 巴
鋰 ⁷	0.033 巴

鋰的晶体构造为体心立方晶格, 晶格参数为 $a_{20} = 3.5023 \text{ Å}$, $a_{183} = 3.4762 \text{ Å}$ 。

在鋰原子 K 电子层上有 2 个电子, 在 L 电子层上有一个价电子。由于鋰的化学性质主要决定于最外层容易丢失一个价电子, 故与其它元素化合时总是形成离子键。其氧化物、氢氧化物及卤化物等固体盐类常为离子晶格, 故易溶于水。鋰的原子半径为 1.5 Å, 离子半径为 0.78 Å。由于在碱金属中鋰的原子半径最小, 所以具有最坚固的晶格, 因此它在碱金属中熔点和沸点都是最高的。

就化学性质來說, 鋰在湿空气中, 表面易生成黑色覆盖膜, 这是由氧化鋰和氮化鋰所組成的。金属鋰和水作用放出 H_2 并生成 LiOH , 但反应程度要比 Rb、Cs 与水的作用平稳得多, 純鋰

与水作用不发生自燃现象。

从400°C开始Li与H₂进行反应，在710~720°C反应特别剧烈，温度再高LiH即行分解。

锂与O₂作用可生成两种氧化物——Li₂O及Li₂O₂。

金属锂与N₂作用，生成Li₃N，此反应在室温下即可进行，在红热温度时会引起燃烧甚至爆炸。Li₃N的反应速度因杂质存在而有显著影响，例如，加入K时则反应加速；在Al、Mg存在下则反应变慢；有H₂及O₂时能起抑止作用；如果N₂中有14%O₂或>3.5%H₂（体积%）就可完全阻止这种反应。

锂在高温下与碳作用生成Li₂C₂。Li₂C₂为强还原剂，可与F、Cl、Br、I等作用并发生燃烧，与水反应生成乙炔及LiOH。

在常温下锂与F₂、Cl₂能剧烈化合而生成LiF及LiCl。在加热时与Br和I化合生成LiBr及LiI。在加热到熔点温度下Li与S反应生成Li₂S。锂与磷反应得磷化锂。锂与硅一起熔融可生成Li₆Si₂。

锂易溶于稀硫酸，在浓硫酸中溶解较慢，在盐酸中溶解剧烈，在浓硝酸中强烈氧化，以至熔融和燃烧。

由于锂的化学活性很强，因此要选择用来盛装液态锂的材料是很困难的，因之对锂抗腐蚀性的材料研究曾经引起人们极大注意。貝其考夫（Бычков）等曾研究了一些金属在锂中的溶解度，得到如下数值〔11, 12〕：

金属在锂中的溶解度

金属名称	温度, °C	溶解度, 重量%
純 鉄	900	0.01
	1000	0.02~0.1
	1200	0.35
鎳	700	0.15
	750	0.5
	850	1.36
	950	3.2

鈦	900	0.014
鉬	1000	10^{-4}
	1200	0.03~0.1
鈮	1000	$<10^{-4}$
鉍	1000	0.25

已經查明^[13]，鋰比鈉和鉀對結構材料的腐蝕性要強，鋰中雜質的存在對侵蝕性的影響更大。例如 Li_3N 對結構材料的腐蝕非常嚴重，目前還未能找到在熔融 Li_3N 中能夠保持穩定的金屬和陶瓷材料。鋰中 O_2 多數是以 LiOH 狀態存在，它在熔融時對結構材料的腐蝕作用同 Li_3N 一樣。當加熱到 455°C 時 LiOH 分解生成 Li_2O ， LiOH 及 Li_2O 對大多數金屬氧化物都起作用。

液體金屬鋰與水蒸汽或氫作用時，生成氫化鋰，在高溫下它與金屬及陶瓷材料都起作用。

因此選擇與鋰接觸的結構材料問題是應當注意的。安德烈也夫等建議^[13]：在工作溫度為 700°C 以下時可選用 316 及 347 型鎳鉻鋼；工作溫度為 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 時，可選擇 310 型不銹鋼；在 800°C 以下對鋰穩定性的滿意材料為 Mo 、 W 、 Nb 、 Ta 及純鐵。

孟奈爾合金對鋰的穩定性小，當 300°C 時在鋰中的溶解量可達 18%。

在 1000°C 時，鉍在鋰中迅速破壞，在 500°C 時 Be 的腐蝕速度為 1600 微克/厘米²·月。

在 1000°C 時， W 在熔融 Li 中會受到損害。

Li 與 Zr 作用，使 Zr 表面生成暗色薄膜，這是因為 Li 中有 N_2 的緣故。

下列各種材料，對鋰的抗腐蝕能力很小： Al 、 Ba 、 Bi 、 Ca 、 Cd 、 Au 、 Pb 、 Mg 、 Pt 、 Si 、 Ag 、 Sr 、 Tl 、 Sn 、 Cu 、 Ni 及 Ni 基合金。

在 280°C 下不含 O_2 、 N_2 的鋰對石英穩定，但溫度再高則與石英反應而生成 Li_6Si_2 。一般玻璃也不適宜與熔融鋰接觸。

大多数陶瓷材料都会被鋰侵蝕，所以熔化鋰应在鋼坩堝或鉄坩堝中进行。

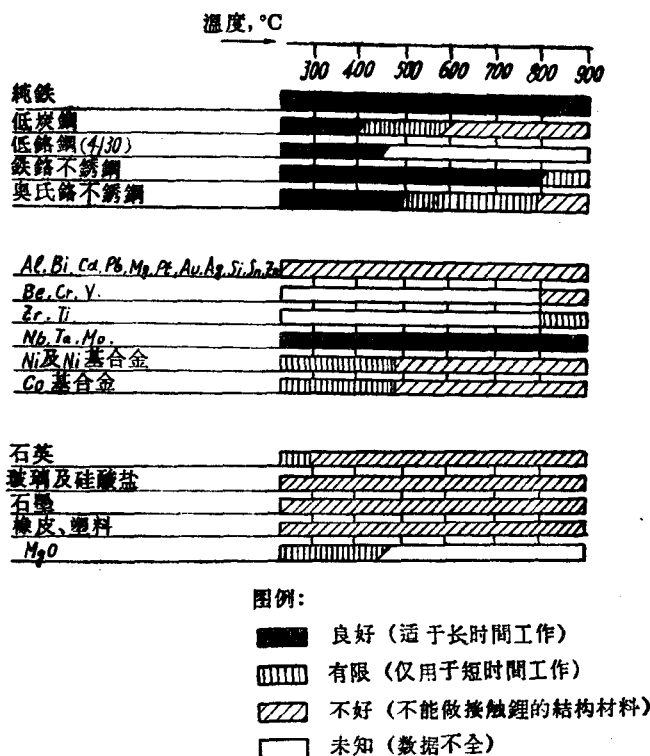


图 1 鋰对各种材料的腐蝕稳定性

表 2 金属锂的物理化学性能[14, 15]

原子序数	3
原子量	6.940
原子体积	13.1厘米 ³ /克原子
稳定同位素	7和6
放射性同位素	5, 8和9
原子半径	1.56 Å
离子半径	0.78 Å
晶体结构	体心立方晶格
比重:	
20°C时	0.534
- 273°C时	0.562
莫氏硬度	0.6
20°C时线膨胀系数	56×10^{-6}
熔点	186°C①
熔融时体积膨胀	1.5%
沸点	1336~1372°C②
熔融潜热	32.81卡/克
蒸发潜热	4648卡/克③
导热系数 (0~100°C)	0.17卡/厘米秒·度
比热容:	
0°C时	0.784卡/克·度
100°C时	0.905卡/克·度
导电率 (°C时)	16.7×10^{-4} 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹
欧姆电阻 (20°C时)	0.093欧姆·毫米 ² /米
比电阻 (0~20°C时)	8.55~9.293微欧姆/厘米
电阻温度系数 (0~100°C时)	$4.58 \sim 4.35 \times 10^{-3}$
磁化率 (18~20°C)	$+0.50 \times 10^{-6}$
电子逸出功	2.34~2.38伏
标准电极电位 (18°C时)	-2.9伏
极限抗张强度	11.8公斤/毫米 ²
延伸率	50~70%
弹性系数	500公斤/毫米 ²
压缩系数	8.8×10^{-6} 厘米 ² /公斤
体膨胀系数:	
0~178°C时	0.92×10^{-7}
182~235°C时	1.06×10^{-7}
变形压力 (15~20°C时)	1.7公斤/毫米 ²

与 1 克鋰化合的氧重	1.152 克
鋰的氧化热	10.33 千卡/克·鋰
与 1 克鋰化合的硫重	2.309 克
鋰的硫化热	8.75 千卡/克·鋰
鋰的蒸汽压:	
1208°K	17 毫米汞柱
1220°K	22 毫米汞柱
1241°K	28 毫米汞柱
1261°K	35 毫米汞柱
1284°K	46 毫米汞柱
1308°K	57 毫米汞柱
1352°K	92 毫米汞柱
1353°K	94 毫米汞柱

① 另外数据为 179°C 和 180.5°C。

② 另外数据为 1317°C。

③ 另外数据为 4680 卡/克。

表 3 鋰的氧化物、氮化物、氢化物的一些物理性能 [14]

化合物名称 物理性能	氧化鋰 (Li ₂ O)	过氧化鋰 (Li ₂ O ₂)	氮化鋰 (Li ₃ N)	氢化鋰 (LiH)
分子量	29.88	45.88	34.83	7.95
密度, 克/厘米 ³	2.013	2.297	1.38	0.755
熔点, °C	1427	425	275	688
沸点, °C	1527	—	—	—
生成热, 卡/克分子	142.4	151.7	47.5	21.34
热容, 千卡/克分子:				
25°C 时	0.024			8.2 (0°C 时)
100°C 时	2.497	—	—	
200°C 时	8.892			13.5 (527°C)
溶解热, 千卡/克分子	31.3	—	—	—
熔融热, 千卡/克分子	—	—	—	7
水解热, 千卡/克分子	—	—	—	31.76
熵, 卡/克分子·度	—	—	—	5.9

表 4 几种重要锂盐的物理化学性能 [14]

锂盐名称 性 能	LiOH	LiOH· H ₂ O	Li ₂ CO ₃	LiF	LiCl	LiBr	LiI	LiClO ₄	LiBO ₂	LiNO ₃	Li ₂ SO ₄	Li ₂ SiO ₃	Li ₄ SiO ₄
分子量	23.95	41.96	73.89	25.94	42.40	86.86	133.86	106.40	49.76	68.95	109.94	89.94	119.82
密度, 克/厘米 ³	2.54	1.51	2.111	2.64	2.068	3.464	394	2.428	—	2.37	2.22	2.52	2.33
沸点, °C	1925	—	1200	1681	1380	1310	1171	—	1200	—	—	—	—
熔点, °C	471.1	—	735	840	614	552	440	236	846	254	859	1188	1250
热容量, 卡/克分子	19.00	—	23.28	2.59	12.2	—	—	—	—	—	—	—	—
生成热, 千卡/克分子	-105.13	-188.93	-290.54	-145.60	-97.70	-87.40	72.50	-19.90	—	115.28	342.80	376.70	—
熔融热, 千卡/克分子	-2.48	—	—	6.2	-3.2	2.9	1.42	—	6.0	3.1	3.0	7.2	7.4
蒸发热, 千卡/克分子	—	—	51.00	36.00	35.40	40.77	—	—	—	—	—	—	—
溶解热, 千卡/克分子	-4.55	-0.87	—	-1.04	-8.49	11.39	14.8	—	—	0.35	—	—	—
在水中之溶解 度, %	10.90	—	1.31	0.133	46.00	60.40	164.00	35.90	3.50	40.00	25	—	—
焓, 卡/克分子·度	12.80	17.07	21.60	—	13.90	—	—	—	—	—	—	—	—

第二节 用 途

由于鋰的优异性能日益被人們发现和利用，目前鋰在国民經济各部門以及近代尖端技术——原子能的利用，热核反应，洲际火箭和人造卫星等方面都起着非常重要的作用。

在热核反应中，鋰可以用作制取氘（超重氢）。在核子技术中，它可以作为核反应堆热载体，热中子的防护材料，減速剂以及核燃料的溶剂。

金属鋰及一些鋰化物可作为优质高能燃料，这些燃料的燃烧温度高，速度大，火焰寬，单位重量小，排出气体速度快，所以已經有效地用于宇宙火箭、人造卫星、超声速飞机和潛水艇等燃料系統方面。

目前鋰在冶金工业方面的应用正在大力进行研究，鋰可以作为輕合金，超輕合金，耐磨合金及其它合金的組份。鋰与鎂、鋁及鍍等形成的合金，由于其质地輕，加工性能好，强度大已被用作飞机的結構材料。据最近国外文献报导，一种鎂鋰合金已試用于宇宙飞船。鋰又可作为强烈的脫氧剂和除气剂，以消除金属鑄件中的孔隙、气泡和其它缺陷，改善晶粒結構以及增强机械性能等，所以有人称它为金属工业中的“維他命”。在一些金属冶炼过程中，鋰及一些鋰化物可作为还原剂，又可作为电解质成份，这可大大改善电解过程的各项經济技术指标。在玻璃工业中，将鋰化物作为加成剂，可提高玻璃的强度和韌度，降低熔点，增加电阻和延迟透明消失的作用。玻璃中含鋰較多时，就能提高紫外綫透射率，降低热膨胀系数，目前鋰玻璃已普遍用于制造大型电视管和X光技术。用鋰化物单晶可以制造特种光学仪器以用来測量紫外綫和太阳波。

稍加鋰化物于陶瓷中，质量就可大大改善，增加抗热性，陶瓷表面光泽非常稳定。用鋰化物作成的延性陶瓷材料，这种材料耐热，耐腐蝕，又有延展性。把含鋰琺瑯涂在鋼鉄或鋁的表面，則成为薄而輕，光亮耐热的保护层，这种含鋰琺瑯已經使用