

LIBER INGHUALI

3

Li

锂和氢化锂

译文集

原子能出版社



锂和氢化锂译文集

程志翔 等译

原子能出版社

内 容 简 介

本译文集共有十篇论文。

内容包括：锂的生产和制备；锂的某些性质；非金属材料在液态锂中的溶解度；氢化锂和Li-LiH体系的研究。

本书可供从事“轻材料”的生产和研究人员参考，对从事热核研究的科技人员亦有帮助。

锂和氢化锂译文集

程志翔 等译

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $7 \frac{13}{16}$ ·字数207千字

1980年5月第一版·1980年5月第一次印刷

印数001—1,520·统一书号：15175·215

定价：1.40元

目 录

金属锂的工业生产：文献评述·····	1
在1000安电解槽中电解氯化锂·····	12
氮在液态锂中的溶解度和固体 Li_3N 的热分解作用·····	28
用吸气法制取高纯锂·····	42
非金属在液态锂中溶解度的评论·····	67
锂用作核反应堆冷却剂的有关性质·····	80
锂在聚变堆中使用时的化学、物理和热性质的 文献评述·····	145
氢化锂的加工和性质·····	197
锂-氢化锂体系·····	208
锂-氰化锂体系的热力学·····	230

金属锂的工业生产:文献评述

R. V. 霍姆西

文献调查揭示了工业生产金属锂的操作条件。当电流密度为4千安/米², 最大电能效率接近50%时, 能量效率在9—41%之间变化。能量效率低的主要原因是电解质中的欧姆电势降及热能损失。对生产金属锂的其他方法也做了评论。

一、引言

对现有工厂的操作条件及由锂的化合物生产金属锂方法的技术文献做了调查。本报告归纳了这个调研结果。

劳伦斯利弗莫尔实验所 (LLL) 的锂-水-空气电池电车设计的目标是发展原型锂电池, 这种锂电池安上马达, 就可发动汽车, 与标准汽油发动机的性能相同。

这种电池的最终产物估计是碳酸锂 (Li_2CO_3) 的沉淀或其他微溶的锂化合物^[1]。为了对电池再充电, 人们将耗尽了的材料转变为金属锂, 这一工作需要在工厂完成。劳伦斯利弗莫尔实验所与洛克希德导弹和空间公司共同实施锂-水-空气电池计划, 而劳伦斯利弗莫尔实验所负责对最终产物进行再处理^[2]。

二、结果

1. 方法

(1) 电解

LiCl-KCl 熔融混合物的电解是工业生产金属锂的唯一方法, 该方法将在下一节详细讨论。1891年Gmelin用电解熔融 LiCl 的方法生产锂^[3]。因为需要在高温下电解 (LiCl 在878K熔融), LiCl

的腐蚀性很强,所以此法在工业上不能使用。其他电解质,如采用溴化锂(LiBr)和氧化锂(Li_2O)也不合适,因为前者材料昂贵,后者电流效率低^[3]。由于发生副反应,也不能采用氢氧化锂(LiOH)做电解质^[4]。

Morachevskii 等人^[5]报道了采用氯化锂和氟化锂低共熔混合物研究金属锂在液态铋阴极上沉积的结果。

可采用在有机溶剂中电解的方法生产锂^[6],但是该法没有成功地用于工业规模生产^[2,3]。Minnick 等人^[7]报道了在氨中由高氯酸锂生产金属锂的实验结果^[8-10]。

(2) 金属还原

可用多种金属还原熔融锂盐来生产金属锂。但只在高达 1273K 的温度时,才能得到高的产率,故在工业上不采用此法。可用铝、硅^[8]和钡^[11]还原 LiCl ,而用镁^[9]和铝^[12]还原 Li_2O 。也可以用镁^[13]和铝^[14]还原 LiOH ,前者反应速率在 883K 时最大,产率为 80.7% 。

(3) 热分解

分解熔融锂化合物可生产金属锂^[15,16]。温度需要高达 1200K ,而且生产速率慢。因此工业生产不现实。

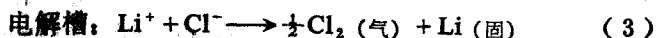
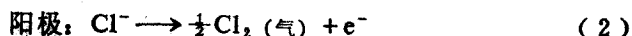
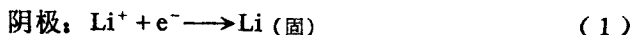
(4) 等离子体反应

Mctaggart^[17-20]通过气体卤化物的等离子体放电使卤化锂还原而生产金属锂。由碘化锂生产锂的最高产率为 75% 。

2. LiCl-KCl 熔融混合物的电解

把 KCl 加入 LiCl 中,该混合物的熔点比纯 LiCl 的熔点低得多。现代工厂使用 LiCl-KCl 低共熔混合物(熔点^[3]为 625K)或带有一些 LiBr 的低共熔混合物^[21]。Thieler^[22]报道了在 LiCl-KCl 低共熔混合物中将 Li_2CO_3 或 LiOH 直接转变为金属锂的流程。

在锂电槽中发生下述反应:



电解槽的图解如下:

阴 极	金 属 锂	电 解 质	阳 极
α	β	δ	α'
C(固)-Fe(固)	Li(固)	LiCl-KCl	C(固), Cl ₂ (气)

垂直线表示相间隔^[23]。

表1中列出723K时电解质的各种性质。前四项表示不同浓度单位的低共熔混合物的组成: LiCl的重量分数^[24], 克分子分数, 体积克分子浓度和重量克分子浓度。其次是熔点^[24]、密度^[24, 25]、电导^[25]及表观标准槽压 E° ^[26], E° 的标准状态条件为723K, 低共熔混合物组成和氯气分压接近大气压, 即 $P_{Cl_2} = 10^5$ 帕斯卡^[27]。表中还列出了在723K时纯LiCl及纯KCl熔盐的分解电压^[26]。

表1 LiCl-KCl低共熔混合物在723K时的物理化学性质

性 质	数 值
w氯化锂的重量分数	0.448
x氯化锂的克分子分数	0.588*
c氯化锂体积克分子浓度(克分子/升)	17.4*
m氯化锂重量克分子浓度(克分子/公斤)	10.6* ^①
T_m , LiCl-KCl低共熔混合物熔点(K)	625
ρ 电解质密度(每公斤/米 ³)	1.648
κ 电导(姆欧/厘米)	1.57
E° 表观标准槽压(伏)	3.626
E°_{LiCl} LiCl分解电压(伏)	3.684
E°_{KCl} KCl分解电压(伏)	3.805
$\hat{I}_{th}$ 理论电耗率(千安·小时/公斤锂)	3.863*
$\hat{E}_{th}$ 理论能耗率(千瓦·小时/公斤锂)	14.01*

*为计算值。

① 原文为19.2, 我们计算为10.6。——译者注

因为KCl的分解电压较高, 所以在低共熔混合物中它不被还原。相反, 由于氯化钠的分解电压较低, 故共熔物中的杂质钠完全被还原出来^[26], 因此需要严格控制电解质的质量。表1中最

后两项为锂电解槽的理论电耗率及能耗率。用法拉第定律及表观标准槽压计算出这些数值。

工业电解槽采用石墨阳极和低碳钢阴极，用钢制隔膜将阴、阳极分开，从而阻止反应产物氯气和金属锂的混合与再化合。氯气和金属锂穿过电解质上升，然后分别收集之。

工业上使用两种类型的电解槽：美国型和德古萨 (Degussa) 型。后者和制取钠的东斯式 (Downs) 电解槽相似。参考文献[3]对两种电解槽做了详细描述。用气、油或电供给所需之热量，以保持电解质的温度在其熔点之上。

表 2 工业锂电解槽操作条件范围

性 质	数 值
w 氯化锂的重量分数	0.442—0.60
T 温度(K)	673—773
ρ 电解质密度(公斤/米 ³)	1.6—1.7
κ 电导(姆欧/厘米)	1.40—1.85
A_a/A_c 阳极表面积与阴极面积之比	0.67—2.08
d 电极距离(厘米)	3—8.89
I 阴极总电流(千安)	0.5—40
γ 金属锂的化学收率(%)	84—99.98
P 金属锂纯度(%)	97—99.9
R_{LiCl} LiCl 耗率(公斤/公斤锂)	6.12—7.3
$R_{LiCl, th}$ LiCl 理论耗率(公斤/公斤锂)	6.109*
R_{KCl} KCl 耗率(公斤/公斤锂)	0.07—0.23
R_{Cl_2} 氯气产率(公斤/公斤锂)	5—5.1
$R_{Cl_2, th}$ 氯气理论产率(公斤/公斤锂)	5.109*

* 为计算值。

表 2 示出了工业锂电解槽操作条件的范围。电解质组成和操作温度可在适当的范围内变动。观察 LiCl-KCl 混合物相图^[3]，可以发现 723K 氯化锂的重量分数在 0.374—0.60 范围内，电解质仍为液体。在所调查的工厂中，阳极表面积与阴极表面积之比 A_a/A_c 及电极距离 d ，两者变化的范围都接近 3 倍。

一般讲金属锂的收率与纯度是高的，而总的电解槽电流变化

表 3 锂电解槽的操作条件及过程效率

编号	阴极电流 密度 千安/米 ²	槽电压 伏	锂产率 公斤/天	电流耗率* 千安小时/ 公斤锂	电能耗率* 千瓦小时/ 公斤锂	热能耗率* 千瓦小时/ 公斤锂	总能耗率 千瓦小时/ 公斤锂	电流效率 %	电压效率* %	电能效率* %	总效率* %	参考文献
1	5.5	6-6.5	41	5.0	30-33	—	—	77*	56-60	43-46	—	21
2	21	8-9	4-5	4.1-5.4	33-49	100*	133-149*	72-95*	40-45	29-42	9-11	21
3	3.4	5.7*	4.56	5.264	30.2	41.9	72.1	73*	64	46.4	19.4	24
4	3.4	5.7*	6.90	3.48	19.8	—	—	111*	64	70.6	—	24
5	4.8	6.8	6.50	5.244	35.7	—	—	74*	53	39.3	—	24
6	1.67	4.86	1.9	6.48	31.5	—	—	60*	74.6	44.5	—	24
7	3.41	5.85	4.9	4.90	28.7	—	—	79*	62.0	48.9	—	24
8	5.19	6.55	7.4	4.86	31.9	—	—	79*	55.4	44.0	—	24
9	7.44	7.39	9.9	4.85	35.8	—	—	80*	49.1	39.1	—	24
10	8.29	8.19	12.0	4.81	39.4	—	—	80*	44.3	35.6	—	24
11	4.3	6.1	49.0	5.14	31.4	—	—	75*	59.4	44.6	—	4
12	4.8	—	54.4	5.29	—	21.2	—	73	—	—	—	4
13	—	6.1	100-200	4.8-9.6	29-59	—	—	40-80*	59.1	24-48	—	3
14	—	6.1	30-60	4.8-9.6	29-59	5-10	34-69*	40-80*	59.1	24-48	20-41	3
15	—	6-6.5	36-45	—	—	—	—	—	56-60	—	23-30	28

* 由操作条件计算出的数值。

很大。表的最后 5 项表示产品的产率与反应物的耗率（以生产 1 公斤金属锂为基准）。并列出现理论值以便于比较。

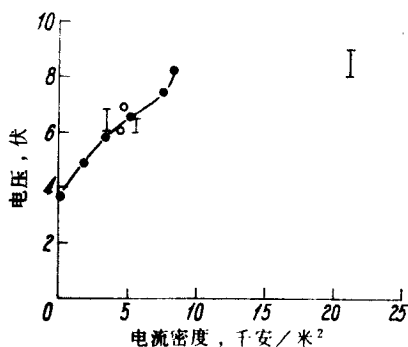


图1 锂电解槽的极化曲线
实心点为某工厂所作参数研究的结果 [24]。

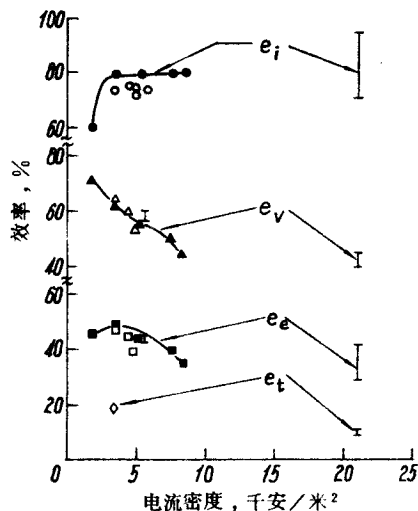


图2 由电流效率、电压效率、电能效率和总效率
(从上到下)表示的锂电解槽效率与电流密度的关系
实心点为某工厂所作参数研究的结果 [24]。

工业锂电解槽的操作条件和过程效率见表 3。电流密度随槽压的增加而增加，图 1 也表示出这种性质。表中槽压下一栏列出

工厂金属锂的产率。在表的随后几栏中列出电流耗率, 电能耗率及热能耗率, 为的是计算出相应的过程效率, 并列入最后四项。

图 2 表示锂电解槽效率与电流密度的关系。在大部分电解过程中电流效率 e_i 接近80%, 而电压效率 e_v 随电流密度增加而迅速下降。在表 3 中第 4 行电流效率大于 100% 的原因不明。在电流密度为 4 千安/米²左右时, 电解的电效率 e_e 达到最大值, 接近 50%。总能量效率 e_t (包括维持电解质操作温度在 673 至 773 K 所需热能) 为 9—41%。在表 3 中第 14 行的较高数值没有 在图中表示, 因为该工厂没有报道电流密度, 而且该数据来源于一篇评论性文章^[3], 文章没有注明数据的出处。因为不能用原始工作核实该数据的准确性, 故未必准确。

三、讨论与结论

反应产物的混合与再化合很可能是电流效率低的原因。一种改进了的隔膜分离器结构可稍微减少这种影响。

超电压 (定义为槽压减去表观标准电压) 与电解质溶液的欧姆电势降近乎相等。可用下式计算欧姆电势降

$$\Delta\Phi_{\text{欧姆}} = \frac{id}{\kappa} \quad (4)$$

式中 i 为阴极电流密度, d 为电极距离, κ 为电导。这个性质与以前观察到的在融盐中阴极金属沉积的情况是一致的^[2,9]。由此可见, 造成大于欧姆电势降的超电压, 即表面及浓度超电压, 在中、小电流密度情况下, 可忽略不计。

除了低电流密度操作的电解槽以外, 电压效率将随电极距离的减少而增加, 随之, 电流效率很可能会降低。

在电流密度约 4 千安/米²时操作的电解槽, 能最有效地利用电解电能。

报道的热能耗率变化范围很大, 从 5 到 100 千瓦小时/公斤锂, 很可能是由于绝缘不好和加热设备设计不合理所致。

根据原始数据来源, 总能量效率低于20%。效率低的主要原因是电解质中的欧姆电势降及热能损失。

附 录

文献调查范围

我们利用了下列文摘调查由锂化合物生产锂金属的方法及在工厂里的操作条件。

文 摘	卷 号	年 份
应用科学与技术索引(Applied Science and Technology Index)	50—64	1962—1976
化学文摘(Chemical Abstracts)	56—84	1962—1976
工程索引(Engineering Index)	61—75	1962—1976
政府报告通告(Government Reports Announcements)	71—74	1971—1974
政府报告通告和索引(Government Reports Announcements and Index)	75—76	1975—1976
金属学会冶金文摘(Institute of metals, Metallurgical Abstracts)	29—32	1962—1965
金属文摘(Metals Abstracts)	1—9	1968—1976
冶金文摘(Metallurgical Abstracts)	1—2	1966—1967
核科学文摘(Nuclear Science Abstracts)	16—33	1962—1976
宇宙航行科技报告(Scientific and Technical Aerospace Reports)	2—14	1962—1976
美国政府研究及进展报告(U. S. Government Research and Development Reports)	68—71	1968—1971

参 考 文 献

- [1] L. G. O'Connell, B. Rubin, E. Behrin, I. Y. Borg, J. F. Cooper, and H. J. Wiesner, *The Lithium-Water-Air Battery: A New Concept for Automotive Propulsion*, Lawrence Livermore Laboratory, Rept. UCRL-51811 (1975).

- [2] *Proposal for Development of the Lithium-Water-Air Battery for Automotive Propulsion*, Lockheed Missiles and Space Company, Inc., Palo Alto, CA, Rept. LMSC-D083765 (1975).
- [3] Richard Bauer, *Chemie-Ingenieur Technik* 44, 147 (1972).
- [4] R.G. Verdieck, "Production of Lithium by Fused Salt Electrolysis," in *TMS Paper Selection, TMS-AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, 1970* (The Metallurgical Society of AIME, New York City, 1970), Paper No. A70-26.
- [5] A.G. Morachevskii, A.I. Demidov, L.N. Gerasimenko, and G. V. Bikina, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met.*, 17, 94 (1974) [English transl.: Lawrence Livermore Laboratory, Rept. UCRL-TRANS-11105].
- [6] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Interscience Publishers, New York, 1967) 2nd ed., rev., Vol. 12, p. 535.
- [7] Leonard John Minnick and Chetenham and Cyril Presgrave, *Electrolytic Process of Producing Alkali and Alkaline Earth Metals*, U.S. Patent 2, 615, 838 (Oct. 28, 1952).
- [8] L.V. Vaulin and S.I. Kuznetsov, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met.*, 16, 48 (1973), abstracted in *Chemical Abstracts* 80, 502 (1974).
- [9] *Ibid.*, 17, 31 (1974) [English transl.: Lawrence Livermore Laboratory, Rept. UCRL-TRANS-11104].
- [10] J. Jorné and C.W. Tobias, *J. Appl. Electrochem.*, 5, 279 (1975).
- [11] P.S. Baker, F.R. Duncan, and H.B. Greene, *Lithium Metal Production*, Oak Ridge National Laboratory, Tenn., Rept. CF-53-4-185 (1953).
- [12] A.S. Mikulinskii and G.N. Kozhevnikov, in *Redk. Shchelochnye Elem., Sb. Dokl. Vses. Soveshch., 2nd. Novosibirsk 1964*, V.E. Plyushchev, Ed. (Izd. "Nauka" Sib. Otd., Novosibirsk, USSR, 1967) pp. 343-349, abstracted in *Chemical Abstracts* 69, 8332 (1968).
- [13] S.I. Kuznetsov, *Zh. Prikl. Khim.*, 46, 2555 (1973) [English transl.: *J. Appl. Chem. of the USSR* 46, 2703 (1973)].
- [14] A.S. Mikulinskii and I.E. Sipeiko, in *Redk. Shcheleochnye Elem., Sb. Dokl. Vses. Soveshch., 2nd. Novosibirsk 1964*, V. E. Plyushchev, Ed. (Izd. "Nauka" Sib. Otd., Novosibirsk,

- 1967) pp.350—360, abstracted in *Chemical Abstracts* 69, 7432 (1968).
- [15] G.N.Kozhevnikov and A.S.Mikulinskii, *Tr. Inst. Met. Sverdlovsk* 11, 84 (1966), abstracted in *Chemical Abstracts* 67, 7132 (1967).
- [16] K.Luther, J.Troe, and H.G.Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76, 53 (1972), abstracted in *Chemical Abstracts* 76, 77081 (1972).
- [17] F.K.McTaggart, *Australian J.Chem.* 18, 937 (1965).
- [18] *Ibid.*, 949 (1965).
- [19] F.K.McTaggart, in *Advan.Extr. Met. Proc. Symp., London 1967* (Inst. Mining Met., London, 1968) p.541, abstracted in *Chemical Abstracts* 69, 79356 (1968).
- [20] Fredrick K.McTaggart, *Use of Plasma in Production of Metals from their Halides*, U.S.Patent 3,533,777 (Oct. 13, 1970), abstracted in *Chemical Abstracts* 74, 144 (1971).
- [21] C.L.Mantell, *Electrochemical Engineering* (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1960), 4th ed., pp.420—424, 656—657.
- [22] Erich Thieler, *Method of Producing Lithium*, U.S. Patent 3,344,049 (Sept. 26, 1967).
- [23] John S.Newman, *Electrochemical Systems* (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973) p.29.
- [24] G.T.Motock, *Electrochem. Tech.* 1, 122 (1963).
- [25] E.R.Van Artsdalen and I.S.Yaffe, *J. Phys. Chem.* 59, 118 (1955).
- [26] S.N.Flengas, "Fused Salt Electromotive Force Series," in *The Encyclopedia of Electrochemistry*, Clifford A. Hampel, Ed. (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964) pp. 644—649.
- [27] H.A.Laitinen and J.W.Pankey, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1053 (1959).
- [28] P.E.Landolt and Marshall Sittig, "Lithium," in *Rare Metals Handbook*, Clifford A. Hampel, Ed. (Reinhold Publishing Corporation, London, 1961) pp.239—263.
- [29] S.N.Flengas, "Fused Salt Overvoltage Measurements," in *The*

Encyclopedia of Electrochemistry, Clifford A. Hampel, Ed.
(Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964) pp.649—
652.

[吕作元译自UCRL-52124 (1976), 李妙秀、程志翔校]

在 1000 安电解槽中电解氯化锂

G.T. 莫托克

在400—550℃，1000—3500安，以及5—9伏的条件下，用熔融的LiCl-KCl低共熔混合物实现了锂的电解生产。连续收集的高纯金属不经固化即可直接使用。生产的氯气可直接使用或加以中和而废弃。测定了操作特性及其相互关系，其中包括：融盐的制备、槽压随温度和电流的变化、阴极和阳极电流密度、电流效率和化学效率、能量消耗、物料衡算和热平衡。

从锂盐制备锂，最切实可行的方法是高温电解氯化锂-氯化钾融盐。

在一些生产锂的装置中，并不收集氯气直接加以使用，而只从融盐浴表面收集锂，进行固化、重熔和净化。

本文描述一种电解槽的设计和工艺过程的改变，它们将使锂和氯分别作为高纯产品直接生产和收集，随后可不经特殊的处理或制备而使用。

一般仍然认为锂是一种稀有元素，虽然它比某些更熟知的金属更为普通。据估计地壳中锂的含量约为65克/吨^[1]。

主要锂矿大部分发现在北美洲的北卡罗来纳、南达科他、缅因、加利福尼亚和魁北克，以及欧洲、南美和非洲的一些地方，值得注意的是南罗得西亚和西南非^[2]。最重要的锂矿是^[3]：锂辉石（4—8%Li₂O），锂云母（4%Li₂O），透锂长石（2—4%Li₂O）和锂磷铝石（8—10%Li₂O）。

已提出许多从锂矿石中提取锂的方法，但目前只有少数方法具有工业价值^[4-11]。

在处理液态金属锂时，涉及到的重要物理性质^[3,12]是：20℃时比重为0.534，熔点180℃，沸点1336℃，在碱金属中锂

具有最宽的熔化范围。

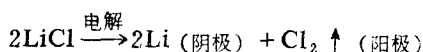
锂的蒸气压随温度上升而迅速增高。不同温度下的蒸气压如下：

温度, °C	蒸气压, 毫米汞柱
745	1
890	10
1084	100
1156	200
1236	400
1336	760

锂的表面张力是400尔格/厘米²，而钠只有190，由此可以预计在处理液态金属时会遇到某些问题。

一、氯化锂的电解

工业上采用在电解槽（图1）中，电解熔融LiCl和KCl低共熔混合物生产锂。早先是用电解熔融LiCl的方法制备实验室数量的锂。



由于LiCl熔点高（606°C）及其对电解槽材料的严重腐蚀，因而维持电解很困难，所以采用LiCl-KCl低共熔混合物作为电解质。

二、氯化锂-氯化钾体系

LiCl-KCl低共熔混合物在352°C熔化，约含LiCl44.8%（重量）。图2是LiCl-KCl体系的熔点图^[13]。熔融低共熔混合物和电解产品的特性是重要的，将影响到生产锂的效率。

电解时，LiCl离解为锂离子，锂离子向阴极运动并放电。然