



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111097920 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 202010007931.X

C22C 1/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.01.03

C22C 23/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 权雯雯

申请公布号 CN 111097920 A

(43) 申请公布日 2020.05.05

(73) 专利权人 四川万邦胜辉新能源科技有限公司

地址 620860 四川省眉山市彭山区青龙镇工业大道附8号

(72) 发明人 张广立 杨培 干勇

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理有限公司 51214

代理人 吕玲

(51) Int. Cl.

B22F 9/20 (2006.01)

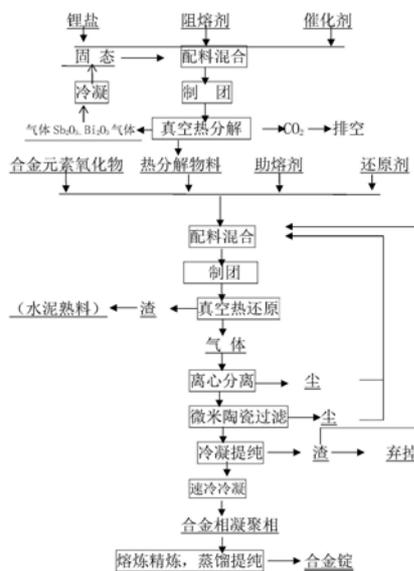
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种气态共冷凝法生产镁锂合金的方法

(57) 摘要

本发明属于轻金属合金材料制备技术领域，具体为一种气态共冷凝法生产镁锂合金的方法。该方法包括步骤1) 将锂盐、阻熔剂和催化剂混合后压力制团，热分解形成不饱和复合氧化物；2) 将不饱和的复合氧化物、氧化镁与还原剂、助熔剂分别粉碎球磨后制团；3) 将球团真空还原；4) 将气体通过控温装置的第一冷凝室，并进行净化；5) 净化后纯的金属气体通过急冷装置的第二冷凝室冷凝为合金的凝聚相；6) 熔炼，熔剂精炼，得到纯度为99.5%以上的镁锂合金，然后通过蒸馏提纯。本申请中得到的镁锂合金不偏析，形成稳定的β相固溶体或化合物，纯度提升，达到99.95%。



1. 一种利用气态共冷凝法生产镁锂合金的方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将锂盐、阻熔剂和催化剂按比例混合后压力制团;制团后的混合物放置在工业管式炉内进行热分解,氧化锂与阻熔剂生成不饱和的复合氧化物,催化剂升华冷凝后再利用;所述的锂盐为含锂的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硅酸盐或含锂的硫化物;所述的阻熔剂为CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或MgO;所述的催化剂为Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;锂盐、阻熔剂与催化剂的摩尔比为1:1.4-1.8:0.2-0.8;

2) 将步骤1)中生成的不饱和的复合氧化物,和氧化镁、还原剂与助熔剂分别粉碎球磨后制团,助熔剂为CaF<sub>2</sub>;

3) 将步骤2)中的球团装入工业耐热管式炉内进行真空还原,此时还原产物为气态,并携带有固体物料;

4) 将步骤3)中携带有固体物料的气体通过可控温装置除尘室中的离心过滤器,然后进入第一冷凝室,用气流速度为1.2-1.8m/sec的气体,控制离心分离器与第一冷凝室温度在850-950℃;使绝大部分的固体颗粒被除掉;再将其通过陶瓷微米过滤器,使大于99.95%的固体颗粒携带尘被净化,出口温度控制在700-750℃;

5) 被净化后纯的金属气体通过急冷装置的第二冷凝室,第二冷凝室内的冷凝器外层用小于-100℃的冷却液体与金属气体进行热交换,冷凝器中心的气体带走传热到内壁的热量,迅速使金属气体冷凝为合金的凝聚相;

6) 将凝聚相的镁锂合金在井式炉内,并在Ar气保护下进行熔剂熔炼,精炼,得到纯度为99.5%以上的镁锂合金;

7) 将粗镁锂合金进行蒸馏分离,得到纯度99.95%以上的镁锂合金。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤1)中锂盐、阻熔剂和催化剂的粒度均小于100um,制团要求为杏核形,25-35g/个重,压力制团的条件为35-45Mpa,热分解温度为860-900℃。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤2)中不饱和的复合氧化物、氧化镁、还原剂与助熔剂分别粉碎球磨后制团,其球磨后的粒度为40-100um,制团的条件为:在30-45Mpa压制成25-35g/个,杏核形。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的还原剂为高硅的硅铁,Al含量≥99wt%的铝粉,活性占70wt%且粒度小于8um的铝粉,铝硅含量大于等于98%的铝硅粉或碳粉,助熔剂CaF<sub>2</sub>的纯度为97.5%,不饱和复合氧化物与氧化镁的质量比为3-80:20-97,不饱和复合氧化物与氧化镁的总质量、还原剂与助熔剂的质量比为76-87:15-23:1-3。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:热分解工业管式炉的真空度为10-20pa,温度860-950℃,尺寸为φ159-φ330mm\*3300mm,热分解率≥99%。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:工业耐热管式炉的尺寸为φ159-φ330mm\*3300mm,真空度为1-20pa,温度900-1300℃,热还原率≥99%。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述急冷装置包括反应区(1)、除尘室(2)、第一冷凝室(3)、第二冷凝室(4)、除尘室排渣孔(5)、真空管(6);反应区(1)与除尘室(2)连通;除尘室(2)内设离心分离器,在除尘室(2)的下端设置漏斗;在漏斗的一侧下端设置加热区进口(7),漏斗的底部为除尘室排渣孔(5);在除尘室(2)一侧的上端设置加热区出口(8),在除尘室(2)的顶部设置第一冷凝室(3),在第一冷凝室(3)与除尘室(2)连接的位置上

端设置加热区出口二(10),在第一冷凝室(3)内设置陶瓷微米过滤器(15);第一冷凝室(3)与第二冷凝室(4)连通;在第一冷凝室(3)内与第二冷凝室(4)连接的位置设置加热区进口二(9);在第二冷凝室(4)内与第一冷凝室(3)连接处设置真空管(6),在第二冷凝室(4)两侧分别设置冷却液进口(12)和冷却风进口(13)、冷却液出口(11)和冷却风出口(14)。

8.根据权利要求7所述的方法,其特征在于:所述的第一冷凝室(3)和第二冷凝室(4)均为双层套管式冷却器,第二冷凝室(4)内冷凝器中心的气体流速为1.5-4m/sec,冷却面积与凝聚相的金属比为0.4-0.7dm<sup>3</sup>/kg。

9.根据权利要求8所述的方法,其特征在于:蒸馏步骤中,控制蒸馏塔下部温度850-950℃,中部温度700-800℃,上部温度<100℃,然后进行蒸馏分离,中部液体为99.95%的镁锂合金,铸锭得镁锂合金成品。

## 一种气态共冷凝法生产镁锂合金的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于轻金属合金材料制备技术领域,涉及纯度高,晶粒超细、合金均匀的一种镁锂合金制造的新方法,具体为一种气态共冷凝法生产镁锂合金的方法。

### 背景技术

[0002] 金属锂原子序数为3,原子核由三个质子和四个中子组成,核的周围有三个电子,在K电子层上有2个电子,电子层结构为 $1S^22S^1$ ,锂的化学性质非常活泼,化合物是极性分子易吸水,使提取金属困难,这种金属与许多元素形成非常重要的化合物,固溶体等合金,形成合金可变形性能好,易加工。

[0003] 金属锂的熔点为 $180.54^{\circ}\text{C}$ ,沸点为 $1327\pm 10^{\circ}\text{C}$ ,熔点偏低,而镁、铝、钙、银、铋等熔点偏高,在熔炼温度时,这些气体都具有一定的蒸汽压,这些金属气体互溶共存。可供冷凝凝聚成含量不同的合金。得到的合金相均匀,物理和化学性质稳定一致。

[0004] 我们国家的锂资源比较丰富,目前金属锂和其他金属元素形成的合金,例如镁锂合金,镁锂合金又分为富镁合金与富锂合金,现在普遍应用的还是富镁合金例如 $\beta$ 相的LA141、LA91。镁锂合金普遍采用的是“对掺法”,将用电解法得到的锂与其他金属熔融对掺,或电解沉积,由于合金元素的熔点远远超过锂的熔点,对掺,电解温度一般较高, $800^{\circ}\text{C}$ 时,纯金属锂的蒸汽压就达到了 $390.6\text{Pa}$ ,而锂的性质非常活泼,在合金化时会与空气中的氧、氮、氢等起反应,造成锂的大量损失;锂的密度仅是 $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ ,其他合金元素密度远远大于锂,在合金化时造成偏析,影响其加工性能和应用领域。

[0005] 目前工业上生产锂的方法仍是高温电解氯化锂-氯化钾熔融盐法,这种方法所用原料价格高,要求严,建工厂固定投资巨大,设备易被腐蚀,因有氯气产生,环保投入大,生产环境恶劣,收率也不高,锂中含有的K、Na偏高,去除困难,因而使得金属锂的制造成本居高不下,提高了合金的制造成本。

[0006] 锂和锂的合金具有许多优异的性能,在许多领域有不可替代性,在原子能工业、热核反应、洲际导弹、人造卫星,锂及一些锂的化合物还是一种高能燃料,用于宇宙火箭、人造卫星、超音速飞机、导弹、潜水艇等;锂和镁、铝等制造出来的合金是最轻的结构材料,锂及锂的化合物更是理想的广泛应用的电池材料,锂合金还具有良好的变形性能和加工性能,应用前景非常广泛。

### 发明内容

[0007] 本发明根据以上技术问题,提供一种气态共冷凝法生产镁锂合金的方法。该方法制备得到的镁锂合金纯度高达 $99.0\text{wt}\%$ - $99.95\%$ ,可应用到更多的领域;另外,该方法易于实现工业化,降低制造镁锂合金的成本,相比现有技术,更节能环保。

[0008] 为了实现以上发明目的,本发明的具体技术方案如下:

[0009] 一种利用气态共冷凝法生产镁锂合金的方法,其包括以下步骤:

[0010] 1) 将锂盐、阻熔剂和催化剂按比例混合,并在 $35\text{-}45\text{Mpa}$ 的压力条件下制团;将制作

好的物质放在工业管式炉内进行热分解,催化剂升华冷凝后再利用,氧化锂与阻熔剂生成不饱和的复合氧化物。

[0011] 作为优选,所述的工业管式炉为内置有气相沉积氮碳化合物坩埚的工业管式炉。

[0012] 锂盐、阻熔剂和催化剂在制团前的粒度 $<100\mu\text{m}$ 。

[0013] 作为优选,工业管式炉的尺寸为 $\phi 150-\phi 330\text{mm}\times 3300\text{mm}$ 。

[0014] 所述的锂盐为含锂的碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硅酸盐或含锂的硫化物;所述的阻熔剂为 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 等;所述的催化剂为 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等。

[0015] 作为优选,锂盐、阻熔剂和催化剂的摩尔比为 $1:(1.4-1.8):(0.2-0.8)$ 。

[0016] 制团的时候,需压成的球体 $25-35\text{g}/\text{个}$ ,成杏核状,中间厚,两边薄,有利于热分解时二氧化碳的排出,并且球体在高温分解时保持一定形状,防止固体颗粒的脱落,在工业管式炉内,控制真空度为 $10-20\text{pa}$ ,温度在 $860-950^\circ\text{C}$ ,其热分解率可达 $99\%$ 以上。

[0017] 2) 分别将步骤1)中生成的不饱和复合氧化物、氧化镁、还原剂与助熔剂分别粉碎球磨至粒度 $40-100\mu\text{m}$ ,在 $30-45\text{Mpa}$ 的条件下压制成 $25-35\text{g}/\text{个}$ 的球团,形状似杏核型。

[0018] 所述的还原剂为高硅的硅铁,Al含量 $\geq 99\text{wt}\%$ 的铝粉,活性铝 $>70\text{wt}\%$ 且粒度小于 $8\mu\text{m}$ 的铝粉,铝硅含量 $\geq 98\text{wt}\%$ 的铝硅粉或碳粉,优选品位大于 $75\%$ 的硅铁;助熔剂为 $\text{CaF}_2$ ,其品位 $>97.5\%$ 。

[0019] 作为优选,不饱和复合氧化物与氧化镁的质量比为 $3-80:20-97$ ,不饱和复合氧化物与氧化镁的总质量、还原剂与助熔剂的质量比为 $76-87:15-23:1-3$ 。

[0020] 3) 将步骤2)中的球团装入工业耐热钢管式炉内,控制其真空度 $1-20\text{pa}$ ,温度 $900-1300^\circ\text{C}$ ,此时还原产物为气态,并携带有固体物料;热还原率 $\geq 99\%$ 。

[0021] 作为优选,工业耐热钢管式炉的尺寸为 $\phi 159-\phi 330\text{mm}\times 3300\text{mm}$ 。

[0022] 4) 将携带有固体物料的气体通过除尘器中的离心分离器,然后进入控温装置中的第一冷凝室,第一冷凝室内的冷凝器采用双层套管式冷却器,在夹层中用恒温的气流速度为 $1.2-1.8\text{m}/\text{sec}$ 的气体,控制离心分离器与第一冷凝器中的温度为 $850-900^\circ\text{C}$ 。除尘器中进行除尘后,超过 $98\text{wt}\%$ 粒度大于 $20\mu\text{m}$ 的固体颗粒被除掉。再将气体通过 $0.5\mu\text{m}$ 的微米陶瓷过滤器,大于 $99.95\%$ 的携带尘被净化,微米陶瓷过滤器出口的气体温度控制在 $700-750^\circ\text{C}$ 。

[0023] 5) 纯的金属气体通过急冷装置的第二冷凝室,第二冷凝室内的冷凝器为双层套管式冷却器,外层用小于 $-100$ 度的低温冷却液体与金属气体进行热交换,冷却器中心通过 $1.5-4\text{m}/\text{sec}$ 的气体带走传热到内壁的热量,冷却面积与凝聚相的金属比为 $0.4-0.7\text{dm}^3/\text{kg}$ ,可迅速使金属气体冷凝为合金的凝聚相。

[0024] 所述急冷控温装置包括反应区、除尘室、第一冷凝室、第二冷凝室、除尘室排渣孔和真空管,其反应区与除尘室连通;除尘室内设离心分离器,在除尘室的下端设置漏斗;在漏斗的一侧下端设置加热区进口一,漏斗的底部为除尘室排渣孔;在除尘室一侧的上端设置加热区出口一,在除尘室的顶部设置第一冷凝室,在第一冷凝室与除尘室连接的位置上端设置加热区出口二,在第一冷凝室内设置陶瓷微米过滤器;第一冷凝室与第二冷凝室连通;在第一冷凝室内与第二冷凝室连接的位置设置加热区进口二;在第二冷凝室内与第一冷凝室连接处设置真空管,在第二冷凝室两侧分别设置冷却液进口和冷却风进口、冷却液出口和冷却风出口。

[0025] 6) 将凝聚相的镁锂合金在井式炉内在Ar气保护并搅拌下进行熔剂熔炼,精炼,得

到纯度为99.5%的粗镁锂合金。

[0026] 7) 将粗镁锂合金进行蒸馏分离,即得纯度99.95%以上的镁锂合金。

[0027] 作为优选,粗镁锂合金在蒸馏装置中,控制蒸馏器下部温度在850-950℃,中部温度700-800℃,上部温度<100℃,下部除去高熔点杂质,如Fe、Ni、Co、Si、Ca等;上部除去低熔点金属杂质,如K、Na等,中部液体为99.95%的镁锂合金。

[0028] 最后将镁锂合金铸锭,镁锂合金成品。

[0029] 在本申请中,优选的原料锂盐为碳酸锂;碳酸锂是热分解反应,反应式为 $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow (\text{加热}) \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 。

[0030] 在本申请中,铈、铋氧化物不参与化学反应,加入的三氧化二铈、氧化铋仅仅是反应初期分解温度低于850℃时起到吸附液态碳酸锂的作用,使之不能或使液珠变小,有利于碳酸锂的热分解,也就是使碳酸锂的热分解表面积增加,当分解完成后,热分解炉内温度提升到860-900℃时,三氧化二铈和氧化铋又会汽化升华离开生成物,减少了氧化钙加入量,使形成稳定 $\text{Li}_2\text{O} (2-x) \text{CaO}$ 为不饱和氧化物,其中x小于0.5,可增加单位生产能力。反应温度降低,主要作用由于反应界面面积增加,提高反应速度,对产品质量没有影响,相同条件下可提高分解率12~15%。气相沉积温度大于1000℃,沉积厚度<0.2-0.3μm,表面光滑无缺陷,骨架选择高熔点金属,镍基合金,钛合金。用纯镍基合金、钛合金会形成牢固粘结,沉积为碳和氮的化合物或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。目前国内外坩埚材质均采用高纯石墨,由于高纯石墨易发生布特兰反应,坩埚寿命仅为5~6次,脱落下的碳污染产品,沉积形成的坩埚与物料不反应,而坩埚可以采用喷涂技术进行修补,使用寿命比高纯石墨提高20倍以上。

[0031] 离心沉淀只能除去尘的95~97%,微米级陶瓷过滤可除去尘的99.99%以上,必须配合使用,若仅使用离心,杂质除不净,若仅使用微米级陶瓷,过滤器使用周期太短,需对过滤器经常再生处理,配合使用可除尘99.99%以上,再处理周期可提高15倍以上。

[0032] 急冷装置中,低温液体和冷风相结合,冷却温度从700-750℃,在0.5~1.5分钟内冷到150℃以下,使之变成凝聚体,低温液体有很强的吸热能力,流速为1.5-4M/sec的冷风可迅速带走被吸收的热量,达到急冷的效果。

[0033] 与对掺法,电解制备合金相比,采用本技术建设1000吨/年金属镁锂厂,固定资产投资不大于6000万元,仅为相同规模锂厂固定资产投资的三分之一,与电解法相比制造成本可降低20-30%,原料来源丰富、提高锂镁的收率。镁锂合金不偏析形成稳定的β相固溶体或化合物,纯度提升,达到99.95%。与现有国内外其他研究相比较,本研究克服了金属锂工业化遇到的困难,实现了产业化,并且采用该技术制备出镁锂合金,纯度由99%提高到99.95%。

[0034] 本发明的积极效果体现在:

[0035] (一) 共冷凝法生产合金,把金属提取和合金化统一在一个工艺中,充分利用了热能进行了除尘和净化,气相的迅速冷却成凝聚相使合金的合金元素分布均匀,不偏析。

[0036] (二)、利用真空热还原得到的锂与合金元素的混合蒸汽通过离心沉降除尘,微米陶瓷深度过滤完全可以得到理想纯度的金属蒸汽,再通过现有技术中的蒸馏、精炼,宜于工业化。同时,在我国皮江法炼镁技术、设备都非常成熟,可用许多镁冶炼的定型设备,减少了固定资产投资,易于实现工业化。

[0037] (三)、提高了合金加工性能,改善了合金的力学性能,反应罐的改进使工业化、机械化、自动化成为可能,同时原料来源广泛,固定资产投资少,生产成本低,节能环保,缩短了流

程,具有良好的经济效益。

[0038] (四)、本申请中采用硅铁作为还原剂,一是因为其价格低,市场充足;二是反应产生的气态锂比较温和,使几乎100%的金属收集回来;三是可以延长真空泵的使用寿命。

#### 附图说明:

[0039] 图1为本发明所述利用气态共冷凝法生产镁锂合金方法的工艺流程示意图。

[0040] 图2为本发明所述急冷装置的结构示意图。

[0041] 其中,1——反应区、2——除尘室、3——第一冷凝室、4——第二冷凝室、5——除尘室排渣孔、6——真空管、7——加热区进口一、8——加热区出口一、9——加热区进口二、10——加热区出口二、11——冷却液出口、12——冷却液进口、13——冷却风进口、14——冷却风出口、15——陶瓷微米过滤器。

#### 具体实施方式

[0042] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细描述,但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于下述实施例。

[0043] 以下实施例中使用急冷装置的结构为:所述急冷控温装置包括反应区、除尘室、第一冷凝室、第二冷凝室、除尘室排渣孔和真空管,其反应区与除尘室连通;除尘室内设离心分离器,在除尘室的下端设置漏斗;在漏斗的一侧下端设置加热区进口一,漏斗的底部为除尘室排渣孔;在除尘室一侧的上端设置加热区出口一,在除尘室的顶部设置第一冷凝室,在第一冷凝室与除尘室连接的位置上端设置加热区出口二,在第一冷凝室内设置陶瓷微米过滤器;第一冷凝室与第二冷凝室连通;在第一冷凝室内与第二冷凝室连接的位置设置加热区进口二;在第二冷凝室内与第一冷凝室连接处设置真空管,在第二冷凝室两侧分别设置冷却液进口和冷却风进口、冷却液出口和冷却风出口。

[0044] 第一冷凝室和第二冷凝室均为双层套管式冷却器。

[0045] 蒸馏分离技术为现有技术。

[0046] 实施例1:

[0047] 一种利用气态共冷凝法生产镁锂合金的方法,其步骤为:

[0048] 1) 按比例称取原料,其中碳酸锂的粒度为89 $\mu\text{m}$ ,氧化钙的粒度为74 $\mu\text{m}$ ,将碳酸锂、CaO和催化剂 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 按摩尔比1:1.6:0.4的比例混合,并在35Mpa的压力条件下制团;团块28克/个,团形状为杏核状。将制作好的球团放在 $\phi 330\text{mm}\times 3300\text{mm}$ 带有气相沉积氮碳化合物坩埚的工业管式炉中进行热分解,催化剂升华冷凝后可再利用,氧化锂与阻熔剂生成不饱和的复合氧化物。工业管式炉的真空度为10pa,温度860 $^\circ\text{C}$ 。高温分解时间5小时,碳酸锂分解成氧化锂的分解率99.2%,金属锂收率达到99.5%。

[0049] 2) 分别将步骤1)中得到的氧化锂和阻熔剂形成的不饱和复合氧化物与氧化镁的质量比为88.2:11.8,(复合氧化物中 $\text{MgO}:\text{CaO}=1:1$ ),不饱和复合氧化物与氧化镁的总质量与硅铁、 $\text{CaF}_2$ 分别粉碎球磨至粒度60 $\mu\text{m}$ ,按照质量比80:18:2配料混合,在30Mpa压制成28g/个的球团。

[0050] 3) 将步骤2)中的球团装入 $\phi 330\text{mm}\times 3300\text{mm}$ 的工业耐热钢管式炉内,真空度1pa,温

度1185℃,此时还原产物为气态,并携带有固体物料,镁还原回收率>95%,锂的还原率99%。

[0051] 4) 将携带有固体物料的气体通过除尘室中的离心过滤器与第一冷凝室,第一冷凝室带有夹层,用气流速度为1.5m/sec的气体,控制离心分离器与第一冷凝室温度在880℃。携带大于20um的98%的固体颗粒气体通过第一冷凝室时被除去,通过0.5um的微米陶瓷过滤器时>99.95%的携带尘被净化,出口温度控制在730℃

[0052] 5) 纯的金属气体通过急冷装置的第二冷凝室,在第二冷凝室的双层套管式冷却器内层温度控制在60℃,外层用-110℃的低温冷却液体与金属气体进行热交换,冷却器中心通过3m/sec的气体带走传热到内壁的热量,冷却面积为0.65dm<sup>3</sup>/kg,可迅速使金属气体冷凝为合金的凝象相。

[0053] 6) 将凝聚相的镁锂合金在井式炉内在Ar气保护并搅拌下进行熔剂熔炼,精炼,得到纯度为99.5%的粗镁锂合金。

[0054] 7) 将粗镁锂合金进行蒸馏分离,控制蒸馏器下部温度为900℃,中部温度控制在750℃,上部温度控制在70℃,下部除去高熔点杂质Fe、Ni、Co、Si、Ca等;上部除去低熔点金属杂质k、Na等,中部排出为Mg-Li合金。

[0055] 最后将镁锂合金铸锭,表面处理后保存。

[0056] 将得到的镁锂合金按照国标进行检测,各元素的质量百分含量如下:

Mg	Li	Fe	Ni	Cu	Al	Mn
90.752	9.2	0.0015	0.00045	0.00035	0.004	0.0005
Ti	Ca	Si	Zn	K	Na	其他
0.0003	0.015	0.0055	0.0008	0.0046	0.009	0.006

[0058] 由以上可知,通过本方法得到的镁锂合金纯度达到99.95wt%,并形成了稳定均匀的镁锂合金的α与β相固溶体和化合物,具有良好的可加工性,可满足目前各工业领域应用,与对掺法相比,制造成本低20-30%,原料来源丰富,克服了偏析现象,提高了纯度,提高了合金性质,实现了工业化。

[0059] 实施例2:

[0060] 一种利用气态共冷凝法生产镁锂合金的方法,其步骤为:

[0061] 1) 按比例称取原料,其中碳酸锂的粒度为89um,氧化钙的粒度为74um,将碳酸锂、CaO+MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和催化剂Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>按摩尔比1:1.45:0.2:0.4的比例混合,并在40Mpa的压力条件下制团;团块28克/个,团形状为杏核状。将制作好的球团放在φ330mm\*3300mm的工业管式炉内,气相沉积氮碳化合物的坩埚中进行热分解,催化剂升华冷凝后再利用,氧化锂与阻熔剂生成不饱和的复合氧化物。工业管式炉的真空度为10pa,温度860℃。高温分解时间5小时,碳酸锂分解成氧化锂的分解率99.3%,金属锂收率达到99.5%。

[0062] 2) 分别将步骤1)中得到的氧化锂和阻熔剂形成的不饱和复合氧化物与氧化镁的质量比为87.7:12.3,不饱和复合氧化物与氧化镁的总质量与硅铁、CaF<sub>2</sub>分别粉碎球磨至粒度60um,按照质量比79:19:2配料混合,在30Mpa压制成28g/个的球团。

[0063] 3) 将步骤2)中的球团装入φ330mm\*3300mm的工业耐热钢管式炉内,控制真空度3pa,温度1200℃,此时还原产物为气态,并携带有固体物料,镁还原回收率>95.1%,锂的还原率99.1%。

[0064] 4) 将携带有固体物料的气体通过除尘室中的离心过滤器与第一冷凝室,第一冷凝室带有夹层,用气流速度为1.6m/sec的恒温气体,控制离心分离器与第一冷凝室温度在900℃。携带大于20um的98%的固体颗粒气体通过第一冷凝室时被除去,通过0.5um的微米陶瓷过滤器时>99.95的携带尘被净化,出口温度控制在740℃。

[0065] 5) 纯的金属气体通过急冷的第二冷凝室,冷凝器为双层套管式冷却器,内层温度控制在65℃,外层用小于-105℃的低温冷却液体与金属气体进行热交换,冷却器中心通过4m/sec的气体带走传热到内壁的热量,冷却面积为0.7dm<sup>3</sup>/kg,可迅速使金属气体冷凝为合金的凝聚相。

[0066] 6) 将凝聚相的镁锂合金在井式炉内在Ar气保护并搅拌下进行熔剂熔炼,精炼,得到纯度为99.5%的粗镁锂合金。

[0067] 7) 将粗镁锂合金进行蒸馏分离。控制蒸馏器下部温度控制在930℃,中部温度控制在780℃,上部温度控制在70℃,下部除去高熔点杂质Fe、Ni、Co、Si、Ca等;上部除去低熔点金属杂质k、Na等;中部排出为Mg-Li合金。

[0068] 将得到的镁锂合金按照国标进行检测,各元素的质量百分含量如下:

Mg	Li	Fe	Ni	Cu	Al	Mn
90.151	9.8	0.0013	0.00032	0.00038	0.006	0.0005
Ti	Ca	Si	Zn	K	Na	其他
0.0003	0.016	0.0038	0.0007	0.0047	0.008	0.007

[0070] 实施例3:

[0071] 一种利用气态共冷凝法生产镁锂合金的方法,其步骤为:

[0072] 1) 将工业级硝酸锂,在无压团情况下焙烧,温度在680℃,时间为7小时,形成稳定的Li<sub>2</sub>O·1.75CaO,硝酸锂分解成氧化锂分解率为98.1%,金属锂收率达到90.1%。

[0073] 2) 分别将步骤1)中得到的氧化锂形成的不饱和复合氧化物、MgO的质量比为79.5:20.5,不饱和复合氧化物与氧化镁的总质量与硅铁、CaF<sub>2</sub>粉碎至粒度为60um,按照质量比80:18:2配料混合,在35Mpa压制成30g/个的杏核型球团。

[0074] 3) 将步骤2)中的球团装入φ330mm\*3300mm的工业耐热钢管式炉内,真空度为3pa,温度为1200℃,此时还原产物为气态,并携带有固体物料,镁还原回收率为88.6%,锂还原率89.3%。

[0075] 4) 将携带有固体物料的气体通过气流速度为1.4/sec的气体,带有夹套离心分离除尘温度控制在910℃,携带大于20um的98%的固体颗粒气体通过第一冷凝室时被除去,通过0.5um的微米陶瓷过滤器时>99.95的携带尘被净化,出口的气体温度控制在720℃。

[0076] 5) 纯的金属气体通过急冷的第二冷凝室,冷凝器为双层套式冷却器,内温控制在60℃,外层-110℃的低温冷却液体与金属气体进行热交换,冷却液中心通过4m/sec的气体带走传热到内壁的热量,冷却面积为0.55dm<sup>3</sup>/kg,可迅速使金属气体冷凝为合金的凝聚相。

[0077] 6) 将凝聚相的镁锂合金在井式炉内在Ar气保护并搅拌下进行熔剂熔炼,精炼,得到纯度为99.5%的粗镁锂合金。

[0078] 7) 将粗镁锂合金进行蒸馏分离,下部温度控制在880℃,中部温度控制在730℃,上部温度控制在80℃,下部除去高熔点杂质,Fe、Ni、Co、Si、Ca等上部除去低熔点金属杂质k、Na等,中部排出为Mg-Li合金。

[0079] 将得到的镁锂合金按照国标进行检测,各元素的质量百分含量如下:

[0080]	Mg	Li	Fe	Ni	Cu	Al	Mn
	89.651	10.3	0.0015	0.00045	0.00035	0.003	0.0008
	Ti	Ca	Si	Zn	K	Na	其他
	0.0003	0.018	0.0067	0.0008	0.0031	0.009	0.005

[0081] 硝酸锂在热分解过程中比较分解时间较长,直接进行的热分解造成锂收率偏低,能耗比较高,分解成氧化锂形成的不饱和复合氧化物、MgO与硅铁、CaF<sub>2</sub>粉碎混合过程比较困难混料不均匀,制成杏核状的球团中比例不均匀,还原率降低。与碳酸锂对比整个工艺过程中环节复杂,收率比碳酸锂低,造成制造成本的增加。

[0082] 实施例4:

[0083] 1) 将工业级硫酸锂,在无压团的情况下温度在920℃,时间为8小时,形成稳定的Li<sub>2</sub>O·1.85CaO(MgO),硫酸锂分解成氧化锂分解率为95.1%,金属锂收率达到96.1%。

[0084] 2) 分别将步骤1)中得到的氧化锂形成的不饱和复合氧化物、MgO的质量比为80.2:19.8,不饱和复合氧化物与氧化镁的总质量与硅铁、CaF<sub>2</sub>粉碎至粒度为60um,按照质量比80:18:2配料混合,在35Mpa压制成30g/个的杏核型球团。

[0085] 3) 分别将步骤1)中的球团装入φ330mm\*3300mm的工业耐热钢管式炉内,真空度为3pa,温度为1220℃,此时还原产物为气态,并携带有固体物料,镁还原回收率>90.2%,锂还原率为88.2%。

[0086] 4) 将携带有固体物料的气体通过气流速度为1.45m/sec的气体,带有夹套离心分离除尘温度控制在920℃,携带大于20um的98%的固体颗粒气体通过第一冷凝室时被除去,通过0.5um的微米陶瓷过滤器时>99.95的携带尘被净化,出口的气体温度控制在740℃。

[0087] 5) 纯的金属气体通过急冷的第二冷凝室,冷凝器为双层套式冷却器,内温控制在65℃,外层-110℃的低温冷却液体与金属气体进行热交换,冷却液中心通过2.8m/sec的气体带走传热到内壁的热量,冷却面积为0.6dm<sup>3</sup>/kg,可迅速使金属气体冷凝为合金的凝聚相。

[0088] 6) 将凝聚相的镁锂合金在井式炉内在Ar气保护并搅拌下进行熔剂熔炼,精炼,得到纯度为99.5%的粗镁锂合金。

[0089] 7) 将粗镁锂合金进行蒸馏分离,下部温度控制在870℃,中部温度控制在720℃,上部温度控制在70℃,下部除去高熔点杂质,Fe、Ni、Co、Si、Ca等,上部除去低熔点金属杂质k、Na等,中部排出为Mg-Li合金。

[0090] 将得到的镁锂合金按照国标进行检测,各元素的质量百分含量如下:

[0091]	Mg	Li	Fe	Ni	Cu	Al	Mn
	91.05	8.9	0.0016	0.0002	0.0005	0.0041	0.0006
	Ti	Ca	Si	Zn	K	Na	其他
	0.0004	0.016	0.0059	0.0009	0.0048	0.009	0.006

[0092] 通过多次验证,镁锂合金其中的杂质含量均优于GB/T5153-2016标准和GB/T33141-2016标准。

[0093] 硫酸锂分解比碳酸锂困难,不能完全被分解,直接进行的热分解造成锂收率偏低,能耗比较高,热分解时间长,分解成氧化锂形成的不饱和复合氧化物、MgO与硅铁、CaF<sub>2</sub>粉碎

混合过程比较困难,混料不均匀,制成杏核状的球团中比例不均匀,还原率降低。与碳酸锂对比整个工艺过程中间环节复杂,收率比碳酸锂低,造成制造成本的增加。

[0094] 实验1:

[0095] 采用实施例1中的原料和方法步骤进行实验,仅改变控温装置中第一冷凝室和第二冷凝室的温度,其余条件均同实施例1,具体测试条件和结果如下:

第一冷凝室(度)	第一冷凝室出口(度)	第二冷凝室(度)	形态	试验效果
980	800	90	蓬松状凝聚态金属	一般
880	730	65	凝聚态金属、易收集	良
780	650	40	凝聚态金属、不好收集	不好

[0097] 通过试验可知,当第一冷凝室温度在880℃,第二冷凝室温度在65℃时形成的镁锂合金的凝聚态金属最好、易收集。而第一冷凝室和第二冷凝室的温度越高会使形成的镁锂合金蓬松且形态一般。第一冷凝室和第二冷凝室的温度太低会使形成的凝聚态金属不好收集,形不成一个团块。

[0098] 实验2:

[0099] 采用实施例1中的原料和方法步骤进行实验,仅改变还原条件,其余条件均同实施例1,测试不同的还原条件对本申请的影响。具体测试条件和结果如下:

还原温度(℃)	还原时间(min)	还原真空度(pa)	Li 还原率(%)	Mg 还原率(%)	镁锂均匀度
1000	600	3	62.1	48.5	差
1100	480	2	79.3	61.5	较差
1100	600	4	96.1	71.1	较好
1190	480	5	87.2	83.1	较好
1190	600	2	99.2	95.1	优

[0101] 从表中我们可以看出,当还原温度在1190℃,还原时间为10小时,产品还原率达到99.2%,镁的还原率达到95.1%。降低还原温度反而会使形成镁锂合金的比例有偏差,还原率降低,收率降低,进而造成制造成本的增加。

[0102] 实验3:

[0103] 采用实施例1中的原料和方法步骤进行实验,仅改变精炼步骤中蒸馏器的温度,其余条件均同实施例1,具体测试条件和结果如下:

[0104] 精炼试验条件如下表:

温度(℃)	搅拌时间(min)	氩气99.99%(Mpa)	合成锭
780	15	0.2	1#
680	30	0.2	2#
580	60	0.2	3#

[0106] 镁锂合金的结果如下表:

[0107]	1#	Mg	Li	Fe	Ni	Cu	Al	Mn	物相分析 $\alpha + \beta$ 相 稳定相组成 均匀分布
		90.2002	9.3	0.02	0.003	0.005	0.03	0.025	
		Ti	Ca	Si	Zn	K	Na	其他	
		0.005	0.043	0.15	0.0008	0.03	0.18	0.008	
	2#	Mg	Li	Fe	Ni	Cu	Al	Mn	$\alpha + \beta$ 相 稳定比较 均匀分布
		91.1239	8.3	0.02	0.0031	0.0051	0.03	0.024	
		Ti	Ca	Si	Zn	K	Na	其他	
		0.048	0.045	0.145	0.0009	0.025	0.18	0.05	
	3#	Mg	Li	Fe	Ni	Cu	Al	Mn	$\alpha + \beta$ 相 稳定局部 有缺陷
	91.8741	7.5	0.02	0.0029	0.0053	0.03	0.026		
	Ti	Ca	Si	Zn	K	Na	其他		
	0.052	0.041	0.148	0.0007	0.03	0.18	0.09		

[0108] 通过表中我们可以看出温度在780℃,搅拌15分钟,氩气99.99%,达到比较理想的熔炼温度,使熔铸出的镁锂合金不偏析,形成稳定的 $\alpha + \beta$ 相,如温度过低会造成镁锂合金有偏析不稳定,产品中的氧化物会增加。

[0109] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

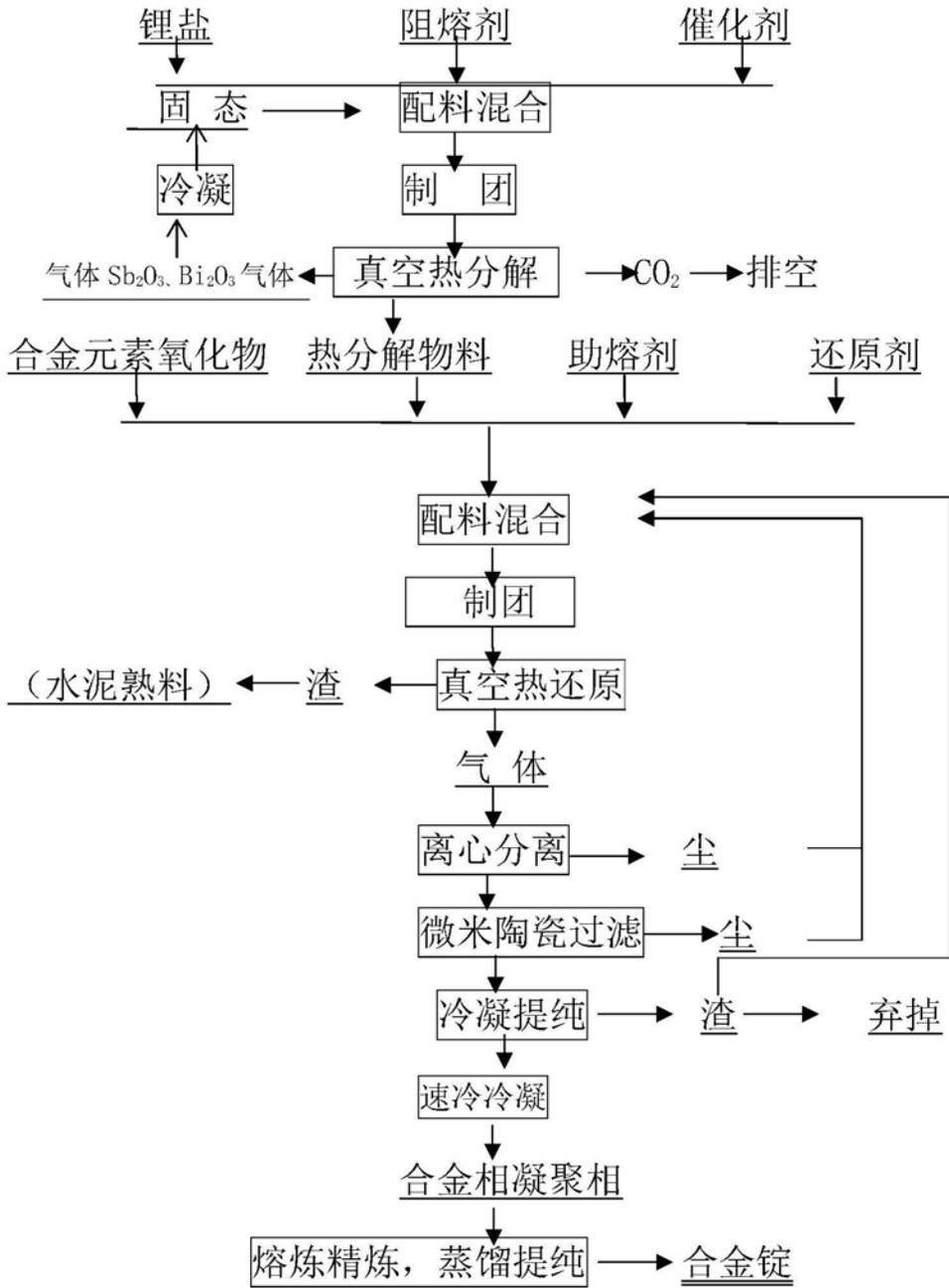


图1

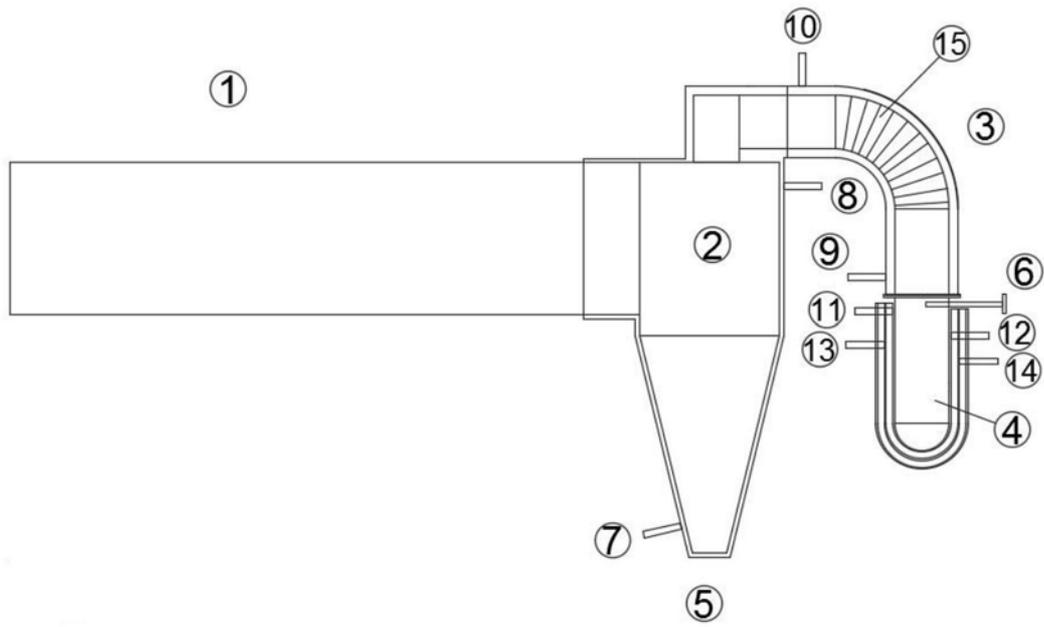


图2