



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116162816 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 26

(21) 申请号 202310132467.0

G22B 1/24 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.17

G22C 23/00 (2006.01)

(71) 申请人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新技术开发
区科学大道100号

(72) 发明人 侯星慧 周颖 马成良

(74) 专利代理机构 郑州慧广知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 41160

专利代理师 秦玉杰

(51) Int. Cl.

G22C 1/02 (2006.01)

G22B 5/04 (2006.01)

G22B 5/16 (2006.01)

G22B 26/12 (2006.01)

G22B 26/22 (2006.01)

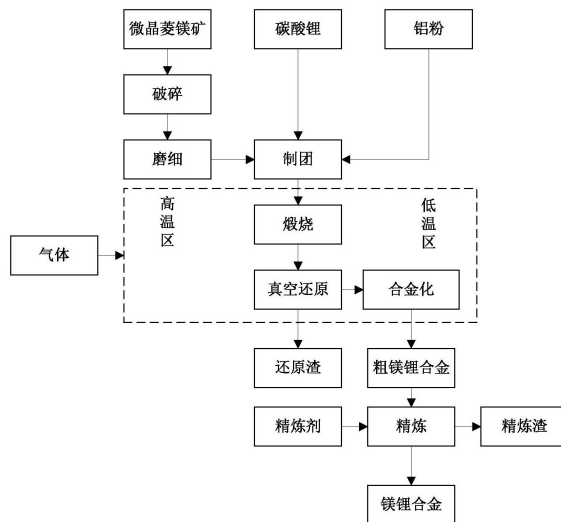
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法

(57) 摘要

本发明提供一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,将微晶菱镁矿细粉与碳酸镁、还原剂铝粉混合均匀,压制成球团;在温度1170-1200℃和真空度10-100Pa条件下加热还原2-5小时,生成金属镁和金属锂的蒸气;通入炉中的保护性氩气将蒸馏出来的镁/锂蒸气和生成的二氧化碳气体带到低温区,镁/锂蒸气冷凝合金化形成粗镁锂合金;将粗镁锂合金取出后在500-700℃温度和氩气气氛条件下加热熔化。本发明的还原反应和合金收集可以直接在双温区真空管式高温烧结炉中的两个可控温区内完成,减少了设备的使用,缩短了工艺流程,降低了生产成本。



1. 一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 将微晶菱镁矿粉碎得到粗粉体,然后将粗粉体湿磨干燥后得到细粉;将微晶菱镁矿细粉与碳酸镁、还原剂铝粉混合均匀,压制成球团,将上述原料按质量百分比配粉:微晶菱镁矿细粉48-68%、碳酸锂12-31%、还原剂铝粉20-30%;

(2) 将排列于坩埚中的球团放置在双温区真空管式高温烧结炉的高温区,并在温度1170-1200℃和真空度10-100Pa条件下加热还原2-5小时,生成金属镁和金属锂的蒸气,以及二氧化碳气体;

(3) 通入炉中的保护性氩气将蒸馏出来的镁/锂蒸气和生成的二氧化碳气体带到低温区,镁/锂蒸气冷凝合金化形成粗镁锂合金,二氧化碳气体则被流动的氩气带走;

(4) 将粗镁锂合金取出后在500-700℃温度和氩气气氛条件下加热熔化,在精炼剂的催化作用下,排出合金溶体中的精炼渣得到镁锂合金。

2. 按照权利要求1所述的一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,其特征在于:所述步骤(1)中,将粗粉体在球料比,氧化锆球:蒸馏水=4:1的条件下进行湿磨4小时后干燥,得到粒度在20-70微米范围内的细粉;微晶菱镁矿与碳酸镁、还原剂铝粉混合均匀后在50-200MPa下压制成球团。

3. 按照权利要求1所述的一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,其特征在于:所述步骤(2)中,所述球团在高温区首先在700-800℃煅烧5-10小时得到氧化镁/氧化锂,然后在1170-1200℃下被球团中的铝粉还原2-5小时得到镁/锂蒸气。

4. 按照权利要求1所述的一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,其特征在于:所述步骤(2)中,反应结束后,高温区坩埚内的还原渣相主要为镁铝尖晶石 $MgO \cdot Al_2O_3$,金属镁的还原率为85-95%,金属锂的还原率可高达99%。

5. 按照权利要求1所述的一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,其特征在于:所述步骤(3)中,生成的二氧化碳气体向周围上方扩散,被流动的氩气流带走向前移动,在出气阀口处通入到加水的过滤瓶, CO_2 气体和水生成碳酸,而氩气从过滤瓶中逸出。

6. 按照权利要求1所述的一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,其特征在于:所述步骤(4)中,按质量百分比进行计算,制备的镁锂合金中含镁70-90%,含锂10-30%,杂质 $\leq 1\%$ 。

7. 按照权利要求1所述的一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,其特征在于:还包括步骤(5),将收集还原渣用作耐火材料或用于制备含锂陶瓷材料;收集到的 CO_2 温室气体进行循环再利用或制成碳制品。

一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法

技术领域

[0001] 本发明属于真空冶金技术领域,尤其是涉及一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法。

背景技术

[0002] 镁锂合金是目前密度最低的金属结构材料,因其具有质量轻、比强度高、比刚度、抗辐射和电磁干扰、阻尼性能和变形性能好等优点,被广泛应用于航天航空、国防军工、交通运输及电子通讯等领域,且其用量逐年增加。新型镁锂合金材料的超轻镁锂合金也将全面应用在航天器上,对促进轻质合金材料技术发展应用将起到引导和推动作用。

[0003] 目前镁锂合金均是采用金属镁和金属锂兑掺的方式生产的,考虑其工业过程能耗的话,就要先从金属镁和金属锂的制备来说。其中金属镁是采用皮江法生产的,它是一种使用最广泛且能耗较高的金属镁冶炼工艺,存在原料消耗量大、镁还原率较低、废渣排放量大等问题。而金属锂的生产主要采用的是熔盐电解法,它不仅能耗高,而且电解质溶体和生成的氯气(Cl_2)都对设备和环境具有腐蚀作用。因此金属镁和金属锂的冶炼均属于高能耗、高污染和高成本的冶金行业,需要国家对其进行重点调控和改善。该方法生产过程中锂的烧损高,合金成分不均匀;镁与锂密度相差较大,锂会严重偏析;且混溶过程中,镁和锂与其它合金元素形成化合物的能力差;另外,各纯金属元素价昂,获取途径耗能高,导致生产成本增加。这限制了兑掺法制备镁锂合金的进一步推广应用。

[0004] 真空热还原技术是一种可以调控气氛和降低温度的新型热处理技术,可以用于制备金属镁和金属锂。由于氧化镁和氧化锂的真空铝热还原温度基本相同,采用此技术可以同时还原氧化镁和氧化锂得到镁蒸气和锂蒸气,进而气相合金化冷凝为镁锂合金。这不仅缩短了工艺流程,降低了过程能耗,还提高了镁锂合金的合成效率,降低了生产成本。

[0005] 针对真空铝热还原同步制备镁锂合金已有相关技术方案公开,如专利文献CN102080164A公布了一种以氧化镁和氧化锂为原料,真空同步制备镁锂合金的方法,专利文献CN109536751A公布了一种以菱镁石和碳酸锂或氢氧化锂为原料真空铝热还原生产镁锂合金的方法,这两个专利的还原渣相 $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ 导致了氧化锂还原率较低。专利文献CN111286653A公布了一种以白云石和一水氢氧化锂为原料真空铝热还原生产高锂还原率的镁锂合金的方法,并对精炼渣进行了二次回收利用。专利文献CN111097920A公布了一种利用气态共冷凝法生产高纯度高均匀镁锂合金的方法,但增加了原料中阻溶剂和催化剂的使用。CN110042240A公布了一种以铝酸锂和煅白为原料真空铝热还原法同时制取金属锂和金属镁的工艺。以上这些生产镁锂合金的方法均存在一些难以解决的问题,或还原率低或工艺复杂,导致其生产成本很高,限制了镁锂合金的进一步推广应用。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,克服了现有镁锂合金制备工艺复杂、成本较高的问题。

[0007] 为达到以上技术效果,本发明采用以下技术方案:

[0008] 一种双温区真空管式高温烧结炉制备镁锂合金的方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 将微晶菱镁矿粉碎得到粗粉体,然后将粗粉体湿磨干燥后得到细粉;将微晶菱镁矿细粉与碳酸镁、还原剂铝粉混合均匀,压制成球团,将上述原料按质量百分比配粉:微晶菱镁矿细粉48-68%、碳酸锂12-31%、还原剂铝粉20-30%;

[0010] (2) 将排列于坩埚中的球团放置在双温区真空管式高温烧结炉的高温区,并在温度1170-1200℃和真空度10-100Pa条件下加热还原2-5小时,生成金属镁和金属锂的蒸气,以及二氧化碳气体;

[0011] (3) 通入炉中的保护性氩气将蒸馏出来的镁/锂蒸气和生成的二氧化碳气体带到低温区,镁/锂蒸气冷凝合金化形成粗镁锂合金,二氧化碳气体则被流动的氩气带走;

[0012] (4) 将粗镁锂合金取出后在500-700℃温度和氩气气氛条件下加热熔化,在精炼剂的催化作用下,排出合金溶体中的精炼渣得到镁锂合金。

[0013] 优选的,所述步骤(1)中,所述微晶菱镁矿的 $MgO+Loss>99wt\%$ 。

[0014] 优选的,所述步骤(1)中,将粗粉体在球料比,氧化锆球:蒸馏水=4:1的条件下进行湿磨4小时后干燥得到粒度在20-70微米范围内的细粉;微晶菱镁矿与碳酸镁、还原剂铝粉混合均匀后在50-200MPa下压制成球团。

[0015] 优选的,所述步骤(2)中,所述球团在高温区首先在700-800℃煅烧5-10小时得到氧化镁/氧化锂,然后在1170-1200℃下被球团中的铝粉还原2-5小时得到镁/锂蒸气。

[0016] 优选的,所述步骤(2)中,反应结束后,高温区坩埚内的还原渣相主要为镁铝尖晶石 $MgO \cdot Al_2O_3$,金属镁的还原率为85-95%,金属锂的还原率可高达99%。

[0017] 优选的,所述步骤(3)中,生成的二氧化碳气体向周围上方扩散,被流动的氩气流带走向前移动,在出气阀口处通入到加水的过滤瓶, CO_2 气体和水生成碳酸,而氩气从过滤瓶中逸出。

[0018] 优选的,所述步骤(4)中,按质量百分比进行计算,制备的镁锂合金中含镁70-90%,含锂10-30%,杂质 $\leq 1\%$ 。

[0019] 优选的,还包括步骤(5),将收集还原渣用作耐火材料或用于制备含锂陶瓷材料;收集到的 CO_2 温室气体进行循环再利用或制成碳制品。

[0020] 本发明的有益效果为:

[0021] 本发明为一种用双温区真空管式高温烧结炉(CVD法)热还原制取镁锂合金的工艺,该方法将铝热制镁和真空热还原制锂合并同步制取镁锂合金,还原反应和合金收集可以直接在双温区真空管式高温烧结炉中的两个可控温区内完成,减少了设备的使用,缩短了工艺流程,降低了生产成本。

[0022] 另外,原料中高品质微晶菱镁矿($MgO+Loss>99wt\%$)的使用,增加了还原物料中的 MgO ,降低了还原过程中的“料镁比”($<3.3/1$),进而提高了其还原率,达到了资源高效利用的目的。生成的镁铝尖晶石还原渣可作为重要的耐火材料用于钢铁行业;经成份调节后可生产工业级镁锂合金;减少了废弃物的生成,提高了经济效益。

[0023] 应用本发明的技术,在生产镁锂合金的过程中,从镁原矿出发,结合碳酸锂和还原剂粉末,将金属还原反应与合金化收集在双温区真空管式高温烧结炉中同步完成,通过调控控温程序可获得成份均匀的镁锂合金。生成还原渣的主要成分是镁锂尖晶石,可作为耐

火材料用于钢铁行业,且镁铝尖晶石还原渣的高稳定性可以降低还原反应的自由能,从而使反应向生产金属Mg/Li的方向进行。整个生产过程无废弃物和废渣生成,是一种绿色环保的低成本高产率的生产镁锂合金工艺。

[0024] 本发明的工艺过程简单,流程一体化,中间能耗降低,制取的镁锂合金成分均匀,生产成本降低;无废弃物产生,减少了固态废渣的排放及温室气体排放带来的“双碳”压力。

附图说明

[0025] 图1为本发明制备的工艺流程示意图。

[0026] 图2为本发明的高品质微晶菱镁矿的X射线衍射物相图。

具体实施方式

[0027] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0028] 本发明实施例中采用的微晶菱镁矿由西藏卡玛多菱镁矿区提供。

[0029] 本发明实施例中高品质微晶菱镁矿的化学成分包括47.42%MgO、0.35%CaO、0.10%SiO₂、0.04%Fe₂O₃、0.02%Al₂O₃、0.01%Na₂O和52.06%Loss。其中,菱镁矿纯度较高,MgO+Loss>99wt%。

[0030] 本发明实施例中微晶菱镁矿的Loss指的是矿粉在烧结过程中水分(物理水)的蒸发、结晶水的逸出和氧化物的分解等,导致矿石重量损失。

[0031] 本发明实施例中采用的碳酸锂为市购产品,纯度>99.5%,粒度<1mm。

[0032] 本发明实施例中采用的铝粉为市购产品,纯度>99%,粒度<1mm。

[0033] 本发明实施例中双温区真空管式高温烧结炉的型号为GSL系列。

[0034] 本发明实施例中采用的氩气为市购产品,流速为25-250sccm。

[0035] 本发明实施例中加热粗镁锂合金进行精炼采用的是铁坩埚。

[0036] 本发明实施例中镁锂合金中杂质的质量百分比≤1%。

[0037] 本发明实施例中镁锂合金中锂的质量百分比含锂10-30%。

[0038] 本发明实施例中精炼剂为钙镁氟等多元化合物(含LiCl:10-60%,LiF:10-60%,KCl:0-50%,CaF₂:0-30%,MgCl₂:0-50%,MgF₂:0-30%),其用量占粗镁锂合金总质量的1-5%。

[0039] 实施例1

[0040] 结合图1,本实施例包括以下步骤:

[0041] 步骤1,将高品质微晶菱镁矿用小型颚式破碎机破碎后,再用制样粉碎机粉碎得到粗粉体。然后将粗粉体在球料比(氧化锆球:蒸馏水)=4:1的条件下进行湿磨4小时后干燥得到粒度在20-70微米范围内的细粉,其X射线衍射图如图2所示。微晶菱镁矿的纯度较高(MgO+Loss>99wt%),杂质含量较低(如Fe₂O₃、SiO₂、Al₂O₃等)。还原剂铝粉的粒度控制在100目左右,保持高的活性;为了促进还原反应,提高金属还原率,铝粉的实际加入量比以化学计量比计算得到的理论还原剂的量高于50%。将各反应物以质量百分比进行配料:菱镁矿60%、碳酸锂15%和还原剂铝粉25%,总和为100%。

[0042] 步骤2,将湿磨后的菱镁矿与碳酸镁、还原剂粉末混合均匀后,在50-200MPa下压制成团,排列于坩埚中并置于双温区真空管式高温烧结炉的高温区,然后调节烧结炉控温系统(两个温区可以分别设置控温程序)。在真空度10-100Pa,温度1170℃条件下热还原5小时,生成金属镁和金属锂蒸气。双温区真空管式高温烧结炉中反应过程包括:菱镁矿/碳酸锂在高温区首先在700-800℃煅烧5-10小时得到氧化镁/氧化锂,再调控温度程序,在1170℃下被球团中的铝粉还原5小时得到镁/锂蒸气。

[0043] 步骤3,通入炉中的保护性氩气(Ar)将蒸馏出来的镁/锂蒸气和生成的二氧化碳气体向前带到低温区,在此镁/锂蒸气冷凝合金化形成粗镁锂合金,而CO₂气体则被向前流动的氩气带走,在出气阀口处收集回收再利用。还原反应结束后,高温区坩埚内的还原渣相主要为镁铝尖晶石(MgO·Al₂O₃),金属镁的还原率为85-95%,金属锂的还原率可高达99%。生成的CO₂气体向周围上方扩散,被流动的氩气流带走向前移动,在出气阀口处通入到加水的过滤瓶。在这里CO₂气体和水生成碳酸,而氩气从瓶中逸出。

[0044] 步骤4,将粗镁锂合金取出后在500-700℃和氩气气氛条件下加热熔化,在精炼剂的催化作用下,排出合金溶体中的精炼渣得到镁锂合金。

[0045] 步骤5,将步骤2生成的还原渣分离再利用:镁铝尖晶石可以用作耐火材料;铝酸锂通过提纯用于电池行业或用于制备含锂的陶瓷材料等;将步骤3收集到的CO₂温室气体进行循环再利用或制成碳制品;将步骤4排出的精炼渣用于钢铁行业用耐火材料。

[0046] 如图2所示,球磨处理后的微晶菱镁矿细粉的X射线衍射图中的各个衍射峰比较接近于碳酸镁的标准PDF卡片(PDF#08-0479MgCO₃)。这说明参与反应的微晶菱镁矿原料的纯度较高,主要含有碳酸镁,这降低了还原物料中的“料镁比”,有利于提高金属还原率。

[0047] 在本实施例中,制备的镁锂合金(100%)中约含镁77%,含锂22%,杂质1%;另外,镁的回收率可达到88%,锂的回收率可达到98%。

[0048] 实施例2

[0049] 如图1所示:方法同实施例1,不同点在于:双温区真空管式高温烧结炉中高温区控制还原反应的温度和时间不同。

[0050] 在真空度10-100Pa,温度1180℃条件下热还原4小时,生成金属镁和金属锂蒸气。双温区真空管式高温烧结炉中反应过程包括:菱镁矿/碳酸锂在高温区首先在700-800℃煅烧5-10小时得到氧化镁/氧化锂,再调控温度程序,在1180℃下被铝粉还原4小时得到镁/锂蒸气。

[0051] 在本实施例中,制备的镁锂合金(100%)中约含镁78%,含锂21%,杂质1%;另外,镁的回收率可达到91%,锂的回收率可达到98%。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施例的主要方法同实施例1,不同点在于:双温区真空管式高温烧结炉中高温区控制还原反应的温度和时间不同。

[0054] 将湿磨后的菱镁矿与碳酸镁、还原剂粉末混合均匀后,在50-200MPa下压制成团,排列于坩埚中并置于双温区真空管式高温烧结炉的高温区,然后调节烧结炉控温系统(两个温区可以分别设置控温程序)。在真空度10-100Pa,温度1190℃条件下热还原3小时,生成金属镁和金属锂蒸气。双温区真空管式高温烧结炉中反应过程包括:菱镁矿/碳酸锂在高温区首先在700-800℃煅烧5-10小时得到氧化镁/氧化锂,再调控温度程序,在1190℃下被铝

粉还原3小时得到镁/锂蒸气。

[0055] 在本实施例中,制备的镁锂合金(100%)中约含镁79%,含锂20%,杂质1%;另外,镁的回收率可达到95%,锂的回收率可达到99%。

[0056] 实施例4

[0057] 本实施例的主要方法同实施例1,不同点在于:双温区真空管式高温烧结炉中高温区控制还原反应的温度和时间不同。

[0058] 在真空度10-100Pa,温度1200℃条件下热还原2小时,生成金属镁和金属锂蒸气。双温区真空管式高温烧结炉中反应过程包括:菱镁矿/碳酸锂在高温区首先在700-800℃煅烧5-10小时得到氧化镁/氧化锂,再调控温度程序,在1200℃下被铝粉还原2小时得到镁/锂蒸气。

[0059] 在本实施例中,制备的镁锂合金(100%)中约含镁78%,含锂21%,杂质1%;另外,镁的回收率可达到92%,锂的回收率可达到99%。

[0060] 实施例5

[0061] 如图1所示:方法同实施例3,不同点在于:各反应物的配料比和以上实施例1-4有所区别。

[0062] 还原剂铝粉的粒度控制在100目左右,保持高的活性;为了促进还原反应,提高金属还原率,铝粉的实际加入量比以化学计量比计算得到的理论还原剂的量高于15%。将各反应物以质量百分比进行配料:菱镁矿68%、碳酸锂12%和还原剂铝粉20%,总和为100%。

[0063] 在本实施例中,制备的镁锂合金(100%)中约含镁89%,含锂10%,杂质1%;另外,镁的回收率可达到95%,锂的回收率可达到99%。

[0064] 实施例6

[0065] 如图1所示:方法同实施例3,不同点在于:各反应物的配料比和以上实施例1-4有所区别。

[0066] 还原剂铝粉的粒度控制在100目左右,保持高的活性;为了促进还原反应,提高金属还原率,铝粉的实际加入量比以化学计量比计算得到的理论还原剂的量高于20%。将各反应物以质量百分比进行配料:菱镁矿55%、碳酸锂25%和还原剂铝粉21%,总和为100%。

[0067] 在本实施例中,制备的镁锂合金(100%)中约含镁75%,含锂24%,杂质1%;另外,镁的回收率可达到95%,锂的回收率可达到99%。

[0068] 实施例7

[0069] 如图1所示:方法同实施例3,不同点在于:各反应物的配料比和以上实施例1-4有所区别。

[0070] 还原剂铝粉的粒度控制在100目左右,保持高的活性;为了促进还原反应,提高金属还原率,铝粉的实际加入量比以化学计量比计算得到的理论还原剂的量高于5%。将各反应物以质量百分比进行配料:菱镁矿48%、碳酸锂31%和还原剂铝粉21%,总和为100%。

[0071] 在本实施例中,制备的镁锂合金(100%)中约含镁70%,含锂29%,杂质1%;另外,镁的回收率可达到95%,锂的回收率可达到98%。

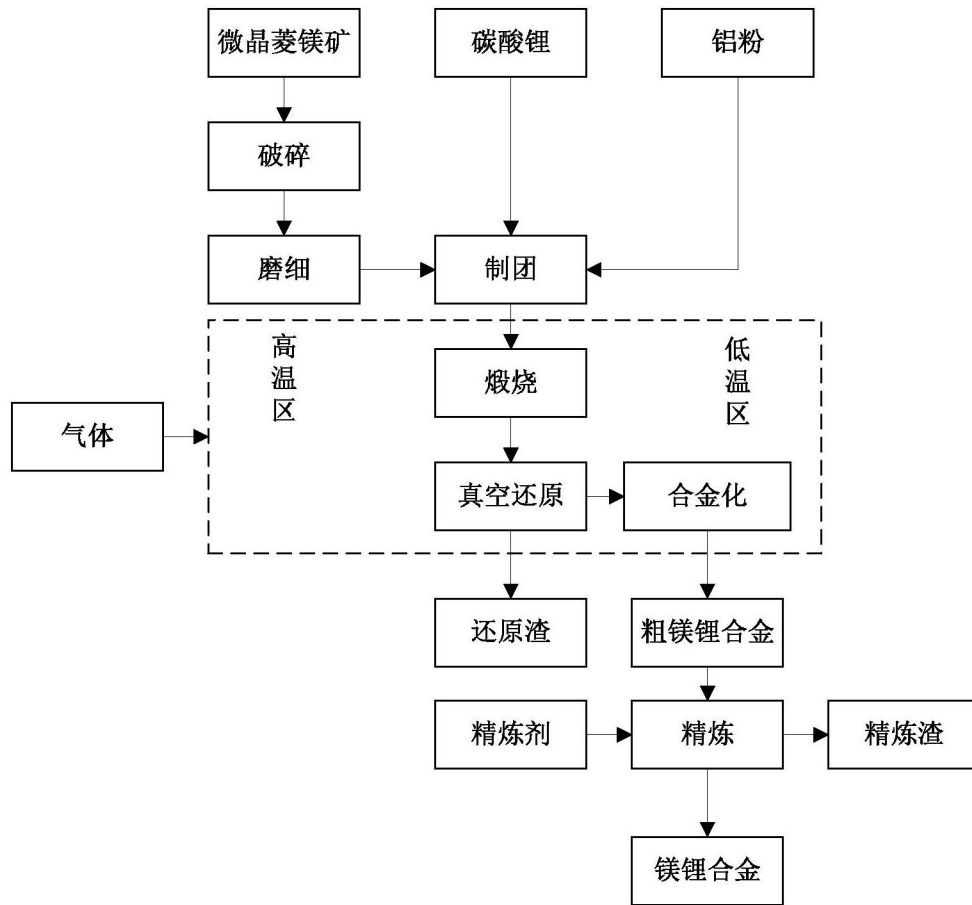


图1

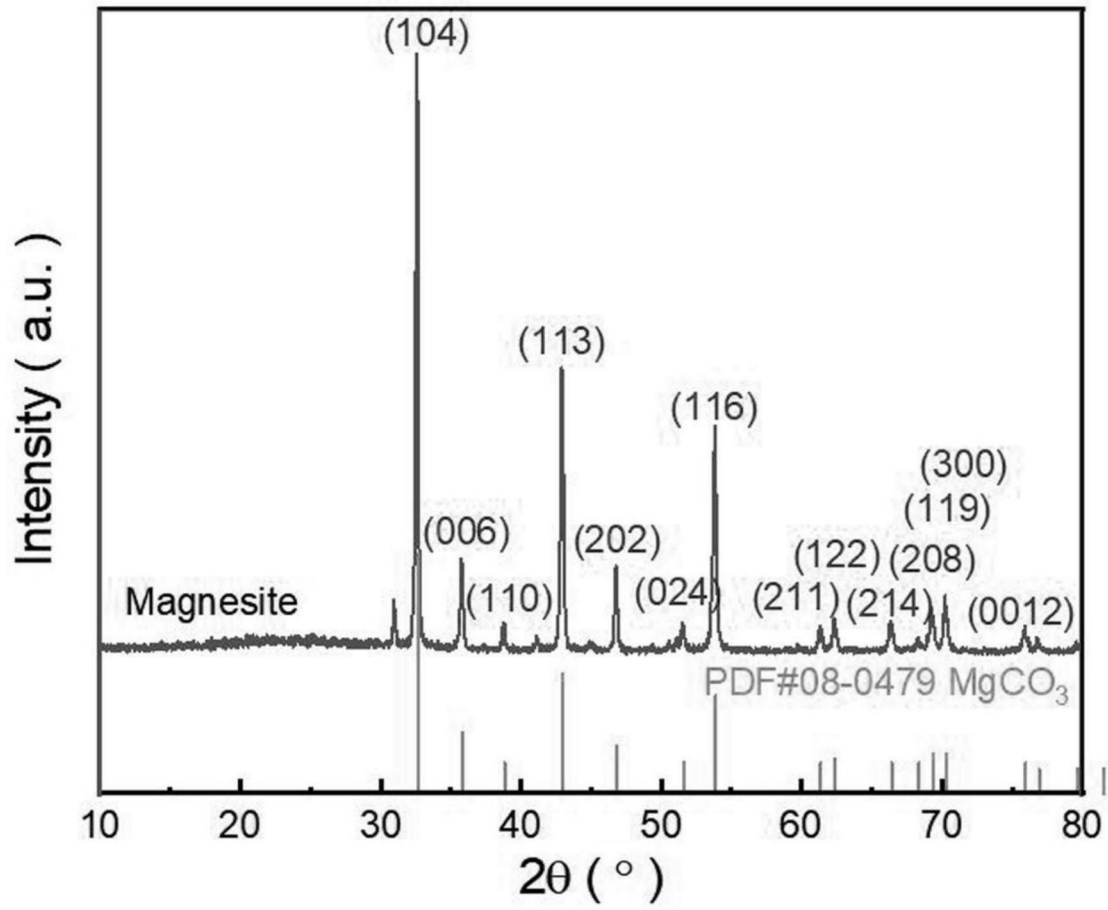


图2