



(10) 授权公告号 CN 112204159 B

(45) 授权公告日 2022.05.10

(21) 申请号 201980027531.0

(22) 申请日 2019.03.01

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112204159 A

(43) 申请公布日 2021.01.08

(30) 优先权数据  
62/636878 2018.03.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/CA2019/050251 2019.03.01

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/165560 EN 2019.09.06

(73) 专利权人 奥朗茵特格拉公司  
地址 加拿大安大略省

(72) 发明人 毛瑞斯-迈克尔·汉娜  
凯文·拉特惠泽

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.  
C22B 1/02 (2006.01)  
C22B 9/20 (2006.01)  
C22B 11/00 (2006.01)  
B22F 9/08 (2006.01)  
B22F 9/16 (2006.01)  
C22B 3/04 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 102325911 A, 2012.01.18  
CN 103834899 A, 2014.06.04  
CN 101517104 A, 2009.08.26  
CN 102325911 A, 2012.01.18  
JP H03287712 A, 1991.12.18

审查员 郭婷

权利要求书2页 说明书12页 附图3页

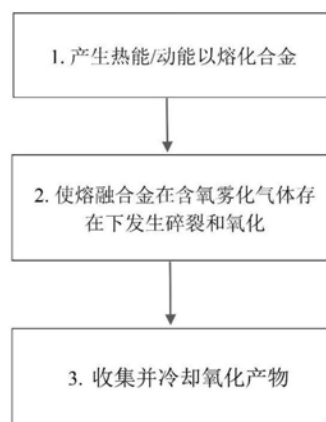
#### (54) 发明名称

有选择性地氧化合金的金属的方法

#### (57) 摘要

本发明提供了一种有选择性地氧化包含目标金属和非目标金属的合金中的一种或多种目标金属的方法。该方法包括以下步骤：i) 在足以产生氧化合金中的一种或多种目标金属且不氧化非目标金属的氧化电位的条件下，熔合金并使熔融合金在含氧雾化气体的存在下同时发生破碎和氧化；和ii) 使被处理的合金凝固。该方法可用于提纯非目标基本金属。该方法还可用于生产包含所需含量的一种或多种氧化目标金属的金属化合物，该所需含量高于热等离子体喷涂表面涂层应用通常能达到的理论最大含量。

热喷射过程的示意图  
三个阶段



1. 一种有选择性地氧化包含至少一种目标金属和至少一种非目标金属的合金中的一种或多种目标金属的方法,所述方法包括以下步骤:

i) 在足以产生氧化合金中的一种或多种目标金属且不氧化非目标金属的氧化电位的条件下,使用热喷涂装置熔化所述合金并使熔融合金在含氧雾化气体的存在下同时发生破碎和氧化,所述含氧雾化气体包含15-100%的氧气;

ii) 使被处理的合金凝固;和

iii) 从凝固的处理过的合金中去除氧化的目标金属。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述合金在1150-2000℃的温度范围内熔化。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中在60-100psi范围内的压力下将所述含氧雾化气体施加到所述熔融合金上,以破碎并氧化所述合金中的目标金属。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述热喷涂装置是丝材电弧热喷涂装置。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中使用26.5-35.5伏电压和150-260安电流的功率以及60-100psi范围内的雾化气体压力来熔化所述合金。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述非目标金属占所述合金的50%以上。

7. 一种有选择性地氧化包含至少一种目标金属和至少一种非目标金属的合金中的一种或多种目标金属的方法,所述方法包括以下步骤:

i) 在足以产生氧化合金中的一种或多种目标金属且不氧化非目标金属的氧化电位的条件下,熔化所述合金并使熔融合金在含氧雾化气体的存在下同时发生破碎和氧化,所述含氧雾化气体包含15-100%的氧气,其中使用26.5-35.5伏电压和150-260安电流的功率以及60-100psi范围内的雾化气体压力来熔化所述合金;和

ii) 使被处理的合金凝固,并且

其中步骤i) 是使用热喷涂装置进行的。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述合金在1150-2000℃的温度范围内熔化。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述热喷涂装置是丝材电弧热喷涂装置。

10. 根据权利要求7所述的方法,其中所述非目标金属占所述合金的50%以上。

11. 根据权利要求7所述的方法,还包括从凝固的处理过的合金中去除氧化的目标金属的步骤。

12. 一种从合金中提纯基本金属的方法,包括以下步骤:

i) 在足以产生等于或大于合金中的杂质的氧化电位且小于基本金属的氧化电位的氧化电位的条件下,使用热喷涂装置熔化所述合金并使熔融合金在含氧雾化气体存在下同时发生破碎并氧化,所述含氧雾化气体包含15-100%的氧气;

ii) 使被处理的合金凝固,并将所述合金中的氧化颗粒与未氧化颗粒分离;

iii) 收集所述未氧化颗粒,所述未氧化颗粒包括纯化的基本金属;和

iv) 可选地重复步骤i) 至iii),以提高所述基本金属的纯度。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述合金在1150-2000℃范围内的温度下熔化,并在60-100psi范围内的压力下将所述含氧雾化气体施加到所述熔融合金上,以破碎并氧化所述合金中的杂质。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中通过将所述氧化颗粒溶解在不溶解所述未氧化颗粒的浸提剂中而将所述氧化颗粒与所述未氧化颗粒分离。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述浸提剂是无毒酸性溶液。
16. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述浸提剂包括羧酸或无机酸。
17. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述羧酸选自以下组成的组: 甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、苯甲酸和碳酸。
18. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述无机酸选自以下组成的组: 硫酸、磷酸和硼酸。
19. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述浸提剂是碱性溶液。
20. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述浸提剂是磷酸二氢钠或氢氧化钠。
21. 根据权利要求12所述的方法, 其中通过重力分离来分离所述氧化颗粒和未氧化颗粒。
22. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述基本金属是贵金属。
23. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述基本金属选自以下组成的组: 钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、银 (Ag)、锇 (Os)、铱 (Ir)、铂 (Pt)、金 (Au)、铼 (Re)、镍 (Ni) 和铜 (Cu)。
24. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述基本金属的纯度至少为50%。
25. 根据权利要求12所述的方法, 包括收集所述氧化颗粒和通过溶剂萃取或沉淀从其中分离一种或多种溶质金属的另一个步骤。
26. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述热喷涂装置是丝材电弧热喷涂装置。
27. 根据权利要求26所述的方法, 其中使用26.5-35.5伏电压和150-260安电流的功率来熔化所述合金, 并使用60-100psi范围内的雾化气体压力来处理所述合金。
28. 一种从合金制备具有预定氧化物含量的金属化合物的方法, 包括以下步骤:
  - i) 在足以产生等于或大于所述合金中的待氧化的一种或多种目标金属的氧化电位且小于所述合金中的非目标金属的氧化电位的氧化电位的条件下, 使用热喷涂装置熔化所述合金并使熔融合金在含氧雾化气体的存在下同时发生破碎和氧化, 所述含氧雾化气体包含15-100%的氧气;
  - ii) 改变所述条件以停止所述一种或多种目标金属的氧化, 从而达到所述目标金属的预定氧化程度; 和
  - iii) 使所述熔融合金凝固, 以产生具有预定氧化物含量的金属化合物。
29. 根据权利要求28所述的方法, 其中所述合金在1150-2000℃范围内的温度下熔化, 并在60-100psi范围内的压力下将所述含氧雾化气体施加到所述熔融合金上, 以破碎并氧化所述合金中的杂质。
30. 根据权利要求29所述的方法, 其中在步骤ii) 中通过降低温度和/或降低雾化气体压力来改变所述条件。
31. 根据权利要求28所述的方法, 其中使用26.5-35.5伏电压和150-260安电流的功率来熔化所述合金, 并使用60-100psi范围内的雾化气体压力来处理所述合金。

## 有选择性地氧化合金的金属的方法

### 技术领域

[0001] 本发明总体涉及氧化金属的方法,尤其涉及一种有选择性地氧化合金中的金属的方法。这种方法可用于从合金提纯普通金属,例如通过包含贵金属和普通金属(例如金、银、铂和铂族金属、铜、镍和其他具有商业价值的金属)的溶剂金属的反向提纯技术进行。这些方法还可用于生产工程金属/金属氧化物化合物。

### 背景技术

[0002] 贵金属和/或其他有商业价值的金属通常包含在珠宝、餐具、手表和艺术品中、以及用于工业应用的部件中,例如电子部件、电缆、电连接器等。这些产品通常寿命有限,导致产生大量含金属废料。

[0003] 已经开发了从废金属中回收贵金属(例如金)的方法。从杂质分离金有三种主要方法,包括:焙烧、电化学、在金浸出或溶解后进行锌粉沉淀。某些金属(例如金和银)的相似特性使得贵金属的提纯更加困难。这两种金属具有相似的熔点和电化学性质。因此,提纯贵金属的方法可包括焙烧、浸出、溶解/沉淀和电化学方法的组合。

[0004] 美国专利4,426,225公开了一种从印刷电路板生产中产生的废料回收可见的金片的方法。在存在起泡剂的条件下,用硝酸溶液浸蚀基本金属,并在所得的泡沫中回收金片。

[0005] 美国专利4,668,289公开了一种使用包含卤化物离子的浸提溶液从含金废料回收金属形式的金的方法。

[0006] 加拿大专利2,237,171提供了一种提纯金的方法,该方法包括通过使原金暴露于高酸性并具有高氧化电位的溶液而从原金浸出杂质的步骤。

[0007] 现有的分离技术往往很复杂、昂贵且对环境不友好。此外,在这种分离方法中所使用的设备因被大量杂质污染而需要频繁维护。

[0008] 等离子体喷涂或热喷涂方法通常应用于精确成形制造和各种涂层应用。反应喷射沉积是一项成熟的技术,已应用于单一金属或二元金属的飞行中氧化,以确定金属氧化物含量。但是,这种方法尚未应用于工程金属/金属氧化物化合物的生产或从贵金属或普通金属的组成溶质或杂质金属中提纯贵金属或普通金属。

[0009] 因此,需要一种高效、低成本且对环境无害的提纯合金的基本金属的方法。

### 发明内容

[0010] 在本发明的一个方面中,提供了一种有选择性地氧化合金中的一种或多种金属的方法,该方法包括以下步骤:

[0011] i. 在足以产生氧化合金中的一种或多种目标金属的氧化电位的条件下,熔化合金,并使熔融合金在氧气存在下同时发生破碎并燃烧;并且

[0012] ii. 使被处理的合金凝固,并将合金中的氧化颗粒与未氧化颗粒分离。

[0013] 在另一个方面中,本发明涉及一种从合金中提纯基本金属的方法,在该方法中,使熔融态的合金在氧气存在下同时发生破碎并燃烧,以氧化杂质金属。

[0014] 因此,提供了一种从合金中提纯基本金属的方法,该方法包括以下步骤:

[0015] i. 在足以产生等于或大于合金中的杂质的氧化电位且小于基本金属的氧化电位的氧化电位的条件下,熔合金,并使熔融合金在氧气存在下同时发生破碎并燃烧;

[0016] ii. 使被处理的合金凝固,并将合金中的氧化颗粒与未氧化颗粒分离;

[0017] iii. 收集未氧化的颗粒,该未氧化的颗粒是纯化的基本金属;并且

[0018] iv. 可选地重复步骤i至iii,以提高基本金属的纯度。

[0019] 在另一个方面中,提供了一种生产具有预定氧化物含量的金属化合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0020] i. 在足以产生等于或大于待氧化的合金中的一种或多种目标金属的氧化电位且小于非目标金属的氧化电位的氧化电位的条件下,熔合金,并使熔融合金在氧气存在下同时发生破碎并燃烧,并持续足够的时间,以达到目标金属的预定氧化程度;并且

[0021] ii. 使熔融合金凝固,以产生具有预定目标氧化物含量的金属化合物。

[0022] 通过参考详细说明和以下附图,本发明的这些方面和其他方面将变得显而易见。

## 附图说明

[0023] 图1是示意性地示出了本发明的一个实施例,该实施例利用热-等离子体喷涂技术在基本金属中产生某些物理化学性质变化,从而能够从基本金属中去除杂质金属;

[0024] 图2示出了一种丝材型电弧热喷涂装置;

[0025] 图3示出了一种用于粉末型注射的HVOF热喷涂装置;

[0026] 图4示出了一种用于丝材型原料的HVOF热喷涂装置;

[0027] 图5示出了一种用于熔融液体型原料的重力进料的HVOF热喷涂装置;和

[0028] 图6示出了用于实施本发明的一个实施例的方法的热喷涂装置和密封系统。

## 具体实施方式

[0029] 在本发明的一个方面中,提供了一种有选择性地氧化包含至少一种目标金属和非目标金属的合金中的一种或多种金属的方法。该方法包括以下步骤:i) 在导致足以氧化合金中的一种或多种目标金属且比非目标金属的氧化电位低的氧化电位的条件下,熔合金,并使熔融合金在含氧气体存在下同时发生破碎并燃烧;并且ii) 使被处理的合金凝固。

[0030] 在所述方法的第一步中,合金经受足以熔化、破碎和氧化合金中的目标金属的条件。所述合金可以是固体形式(丝)、粉末形式或液体形式。本领域技术人员能理解,用于熔化、破碎和氧化目标金属的条件会随着待处理的特定合金、进行处理的环境压力、处理中使用的气体以及合金中的金属被氧化的程度而有所不同。就此而言,所述条件(例如用于熔合金的温度、实现熔融合金破碎的气体力(雾化气体的压力)和含氧雾化气体的氧活性)应足以产生熔融合金颗粒以及等于或大于待氧化的目标金属的氧化电位但小于一种或多种不被氧化的金属(即,非目标金属)的氧化电位的氧化电位。

[0031] 本领域技术人员能理解,所选择的条件由有选择性地氧化目标金属但不会氧化非目标金属所需的氧化电位决定。因此,根据能斯特和塔菲尔方程选择熔合金的温度、雾化含氧气体的压力或力、雾化气体的氧活度等条件,以实现目标金属的氧化。

[0032] 为了熔合金,通常使用低于合金熔化温度的温度,例如,大约比合金熔化温度低

15-25%，或大约比合金熔化温度低20%。在氧存在下，发生氧化，这导致温度升高到合金破碎为熔融颗粒的温度，并形成氧化物。破碎通常发生在合金的液相线温度与液相线温度上方大约200℃温度之间。通常，在本方法中采用在大约1150-2000℃范围内的温度。

[0033] 所述方法可使用热喷涂装置进行。使用热喷涂装置使合金经受等离子体熔化处理，同时使其暴露于空气、氧气或富氧气体射流，以将熔融金属相破碎为熔融金属颗粒，这会同时点燃目标金属，以有选择性地形成金属氧化物，然后可将金属氧化物与基础金属或溶剂金属（例如金或其他有商业价值的金属）分离。在金属喷涂行业中常用的任何热喷涂装置都可在经过设计修改后在本方法中使用，或者无需进行设计修改即可在本方法中使用，以破碎并有选择性地氧化合金。可使用的热喷涂装置的例子包括用于标准等离子体喷涂、爆炸喷涂、丝材电弧喷涂、高速氧气燃料喷涂 (HVOF) 和高速空气燃料喷涂 (HVOF) 的装置，如下文所进一步详述。在一个优选实施例中，使用丝材电弧喷涂装置。

[0034] 与热喷涂技术的常规使用相反，在氧化条件下使用热喷涂装置执行本方法，而不是在最大限度地减少氧化的常规热喷涂条件下执行。就此而言，要选择条件以实现导致氧化目标金属而不氧化非目标金属的氧化电位。一般来说，根据本方法，使用热喷涂装置（例如线材电弧喷涂装置）施加的功率 (V) 会小于合金中的具有最小氧化电位的第一目标金属与具有下一个最近氧化电位的第二目标金属或非目标金属之间的氧化电位差。在熔融液态金属发生破碎并开始球化时，施加这种水平的功率会使第一目标金属在熔融液态金属的适当粘度变化（例如在大约 $2-12\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 的范围内）下氧化。通常，在使用热喷涂装置时采用足以产生大约1150-2000℃范围内的温度的功率。这可使用在大约26.5-35.5伏电压和150-260安电流范围内的功率来实现。本领域技术人员能解，可根据期望的结果选择功率（温度）。提高功率会导致温度升高，从而使得熔融颗粒较小，例如小于大约100微米的颗粒，而降低所施加的功率具有相反效果。为了达到较高的氧化水平，需要较小的颗粒（小于100微米），而这会导致较大的表面积和较高的氧化水平。

[0035] 在本方法中使用的雾化含氧气体通常包括至少大约15-20%至100%的氧气，因此可以是空气、富氧空气或纯氧。在适合于将熔融合金破碎为适于氧化的尺寸的颗粒的压力下施加雾化气体。通常，在大约60-100psi范围内、优选在大约70-90psi范围内的压力下施加雾化气体。在一个实施例中，所述气体是氧气，使用的压力是90psi $\pm$ 10%。在另一个实施例中，所述气体是空气（含15-20%氧气），使用的压力是70psi $\pm$ 10%。本领域技术人员能理解，所述雾化气体压力是根据期望的结果选择的。提高雾化气体压力（例如提高到90psi）会使得熔融颗粒较小，例如小于大约100微米的颗粒。降低雾化气体压力（例如降低到70psi）会使得颗粒粘度变化减小且颗粒较大，例如在100-150微米范围内的颗粒。

[0036] 应说明的是，本方法中使用的条件是相互关联的，因而改变一个条件（例如功率/温度或雾化气体压力）可能影响其他条件。例如，提高所施加的功率（例如提高到大于第一目标金属与第二目标金属或非目标金属之间的电极电位差）会提高颗粒能级，从而加大粘度变化，使得雾化气体压力增大，从而引发熔融金属的破碎。因此，为了实现目标金属的选择性氧化，要将粘度变化速率（与氧化速率成正比）保持在比系统的总能量低的动力学速率，以实现目标金属的完全氧化或几乎完全氧化。因此，通过控制颗粒能级和粘度变化来控制氧化，从而可通过改变所施加的功率（这会改变所施加的温度）和/或氧活性（这最终影响氧化速率）使得目标金属被氧化到期望的程度或预定的水平。例如，可通过降低氧活性（例

如通过降低氧压力)来降低氧化的动力学速率,以停止氧化并达到目标金属氧化物的期望水平。

[0037] 本领域技术人员能理解,在使用热喷涂装置(例如线材电弧喷涂装置)实施本方法时,可考虑会对本方法中使用的条件产生影响的其他因素。例如,使用这种装置,要将合金金属送入点火区或火焰区(即,发生熔化的区域)。金属合金的进料速度会在大约0.035公斤/秒至0.06公斤/秒的范围内变化。金属合金的进料速度越高,合金熔化的速度就越高。可根据选定的功率、雾化气体压力和要达到的颗粒尺寸来改变进料速度。还可改变用于输送雾化气体的喷嘴。其直径范围可为2-6毫米。喷嘴直径会决定气体与液态金属的装载比(G:M),该装载比可在3-10的范围内变化。可根据选定的功率、雾化气体压力和要达到的颗粒尺寸来改变喷嘴。此外,用于执行本方法的反应器也可能有影响。例如,反应器的形状(例如圆锥形与圆柱形相比)可能对使用本方法获得的结果有影响,因此,可对其进行改变以获得期望的结果。

[0038] 虽然不希望受任何特定理论的束缚,但是本方法以热化学平衡理论为基础,其中高温含氧气体充当电解质,并且熔融金属颗粒在阳极反应中与氧原子交换电子,以在金属颗粒与雾化气体射流的界面处形成氧化物。

[0039] 在本发明的一个方面中,可在从合金中提纯基本金属的方法中使用选择性氧化方法。该方法包括:熔合金,并使熔融合金破碎以形成熔融颗粒,同时使其在氧化气体存在下燃烧以氧化合金颗粒中的杂质;在凝固时将合金中的氧化颗粒与未氧化的金属颗粒分离,并且可选地重复同时破碎和氧化步骤以及随后的分离步骤,以产生纯化的基本金属。

[0040] 合金通常包括基本金属或溶剂金属以及杂质(溶质)金属或其他元素。基本金属包含具有高经济价值的金属(例如钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)和金(Au))或其他金属(例如铼(Re)、镍(Ni)和铜(Cu))。基本金属可从用于制造各种物品的合金中提纯,包括但不限于珠宝、餐具、手表、艺术品、硬币、牙科嵌料、玻璃框架、焊料、以及用于工业应用的部件,例如电子部件、电缆、电连接器、印刷电路板、催化转换器等。

[0041] 根据本方法,有价值的基本金属可从可被视为废物并将被弃置的物品中的合金中回收。本方法还提供了从合金中的一种或多种其他有价值的金属(例如另一种贵金属)分离基本金属(例如贵金属)的装置,例如,从金分离银或从金分离铂族金属(即,钌、铑、钯、锇、铱和铂),或者将它们彼此分离。在使用本方法时,不仅能回收基本金属或溶剂金属,而且还能回收溶质金属或杂质金属。

[0042] 在本方法的第一步中,在适合于有选择性地氧化合金中的目标杂质金属或溶质金属而不氧化合金的基础金属或溶剂金属的条件下,使合金熔化并发生破碎和氧化。如上所述,本方法中采用的条件会随着待处理的特定合金(即,合金的金属含量)而变化。就此而言,所述条件(例如熔化温度、雾化气体压力和氧活性)应选择为使得熔融合金被氧化气体破碎从而形成熔融颗粒,并且熔融颗粒同时在等于或大于待氧化的目标金属的氧化电位但小于一种或多种不应氧化的金属(即,非目标金属)的氧化电位的氧化电位下被氧化。

[0043] 热喷涂装置(例如标准等离子体喷涂装置、爆炸喷涂、电弧喷涂、高速氧气燃料喷涂(HVOF)、高速空气燃料喷涂(HVAF)或在金属喷涂行业中常用的任何热喷涂装置)可在经过设计修改之后在本方法中使用,或者无需经过设计修改即可在本方法中使用,以通过等离子体熔化方式使合金熔化并将熔融金属相破碎为小熔融金属颗粒,同时通过暴露于富氧

气体射流点燃杂质金属以形成金属氧化物。

[0044] 热喷涂装置通常由以下部件组成:作为在喷射氧化的初始阶段熔化并加速待点燃的颗粒的核心装置的喷炬(或喷枪)、用于向喷炬或喷枪供应粉末、丝材或液体形式的待纯化的合金的进料器、用于产生火焰或等离子体射流的气体或液体供应装置、以及用于携带待纯化的合金的气体或液体。在本方法中,为了点燃和氧化合金中的金属杂质,需要氧源,例如在空气中包含至少大约15-20%的氧气的含氧气体、或者液态的氧,以适合热/等离子体喷涂装置的设计。在图1中示出了热喷涂和用于收集氧化粉末的辅助密封系统。

[0045] 在等离子体热喷涂中,通常使用惰性气体(例如氢、氦、氩或其混合物)来产生火焰或等离子体射流。使气体经过电极,以引发气体的“等离子体”状态,随后将气体释放并使其返回到自然的最终状态,这产生巨大的热量或“等离子体”火焰。在本方法中,将合金(粉末、液体、悬浮液或线材形式)注入或暴露在等离子体喷涂“火焰”中,以导致点燃、熔化,然后使合金破碎为基本金属和杂质的熔融颗粒。因此,等离子体产生的热量必须足以点燃引发氧化的合金,氧化是一种放热反应,它产生的热量将合金转化为熔融颗粒(例如熔化并破碎合金),包括基础/溶剂金属和杂质或溶质金属颗粒。点燃温度通常在使得金属合金在其塑性机械状态下发出桃红色热辉光的温度范围内。该温度范围通常比合金熔化温度低20%。氧化通常将温度升高到介于基本/溶剂金属的熔点与基本金属的熔点上方大约200℃之间的温度,尤其是在合金包含高含量的基本金属的情况下,例如包含90重量%以上的基本金属。如本领域技术人员所知,合金通常具有熔化范围,包括合金开始熔化的第一温度(固相线)和熔化刚刚完成的第二温度(液相线)。因此,对于合金,破碎温度可在液相线温度与液相线温度上方大约200℃之间。但是,这取决于合金中的金属的比例和性质。共晶组合物的熔点低于其每个组分的熔点。通常,导致合金破碎为熔融颗粒的最低温度优选能最大限度地提高破碎气体喷射流中的氧分压的氧化电位,以氧化杂质金属。

[0046] 爆炸热喷涂装置利用与燃料(例如乙炔)结合的氧气的爆燃来点燃合金并产生导致合金破碎为熔融颗粒所需的热量。

[0047] 丝材电弧热喷涂装置利用被独立地送入喷枪中的两根自耗电极合金金属丝,如图2所示。然后通过电源对这些金属丝充电,并在它们之间产生电弧。来自该电弧的热量熔化送入的合金(例如丝材),然后该合金被来自喷枪的空气射流夹带,导致破碎为熔融颗粒。

[0048] 高速氧气燃料(HVOF)喷涂装置利用气体混合物或液体燃料和氧气,该气体混合物或液体燃料和氧气被送入到燃烧室中,在燃烧室中被点燃并连续燃烧。所述燃料可以是气体(氢气、甲烷、丙烷、丙烯、乙炔、天然气等)或液体(煤油等)。高温加压气体通过喷枪高速喷出。将粉末或熔融形式的合金原料注入高温气流中,以导致所需的熔融破碎和氧化。所述HVOF装置可包括设计修改。例如,该装置可包括紧密耦合的拉瓦尔喷嘴(或收敛-发散型喷嘴),如图3所示。可采用具有标准气帽喷嘴设计的单合金丝进料装置,如图4所示。此外,可与HVOF和标准的紧密耦合发散喷嘴结合采用重力进料感应熔炼,如图5所示。

[0049] 在足以导致合金中的杂质或溶质金属点燃燃烧并氧化的条件下,在将合金破碎为熔融颗粒的同时,使颗粒暴露在氧化气体中。虽然对通过破碎产生的颗粒的尺寸没有特别限制,但是20-200微米范围内的颗粒是适当的,优选在50-150微米或100-150微米范围内。氧化条件使得杂质(溶质)颗粒在熔融的基本金属颗粒凝固之前氧化形成金属氧化物,即,与此同时基础金属颗粒保持熔融和未氧化状态。因此,工艺参数(例如破碎温度、氧化气体

压力和氧浓度)应选择为使得杂质金属的氧化电位低于待纯化的基本金属的氧化电位,如前文所述。因此,优选发生杂质金属的氧化,而不发生基本/溶剂金属的氧化。因此,本方法导致合金的选择性氧化,其中溶剂金属不受影响,而合金的一种或多种其他组分(溶质金属)易氧化或阳极氧化。

[0050] 下表列出了一些金属的氧化电位:

[0051] 表1.金属氧化物的形成自由能(每个氧原子,在227℃,单位为千卡)

| [0052] | 金属 | 金属氧化物形成能(千卡) |
|--------|----|--------------|
|        | 钙  | -138.2       |
|        | 镁  | -130.8       |
|        | 铝  | -120.7       |
|        | 钛  | -101.2       |
|        | 钠  | -83.0        |
|        | 铬  | -81.6        |
|        | 锌  | -71.3        |
|        | 氢  | -58.3        |
| [0053] | 铁  | -55.5        |
|        | 钴  | -47.9        |
|        | 镍  | -46.1        |
|        | 铜  | -31.5        |
|        | 银  | +0.6         |
|        | 金  | +10.5        |

[0054] 表1(摘自Brophy等人所著的《材料的结构与性质》的第二卷“结构热力学”的第九章,John Wiley and Sons,Inc.)根据伴随氧化物形成的自由能变化按氧化趋势的降序列出了一些典型的金属。如果伴随有自由能的降低,那么氧化可自发发生。例如,具有负的氧化物形成自由能的金属会与氧反应。若氧化反应降低由溶剂和溶质金属组成的合金体系的自由能,则它们在热力学上是可能的。

[0055] 热喷涂装置连接至密封室,熔融合金在该密封室中经受破碎/氧化,并且收集所产生的氧化颗粒和未氧化颗粒以进行进一步处理和/或分离,以产生期望的纯化产品。在一个实施例中,该密封室包括调节的温度和气流,其作用是收集固化的氧化颗粒和未氧化颗粒,例如,颗粒可经受高速空气/气流的气旋运动,以进一步控制密封室内的温度和氧气压力,并且颗粒被离心力向外和向下携带到收集槽或出口。该实施例在图6中示出,并且i)提供对环境空气和氧饱和度水平的控制,ii)使金属和金属氧化物颗粒在气体悬浮环境中保持分离状态直到固化,并以干燥状态收集,iii)避免了使用冷却水和过滤,iv)能很好地适应气体清洁技术,并且v)实现了高度自动化,允许对工艺条件进行附加控制。

[0056] 在另一个实施例中,所述密封室可包括涂覆有不发生反应的涂层的收集管,该不发生反应的涂层具有很低的摩擦系数(例如聚四氟乙烯),惰性液体(例如水)可流过该收集管,以利于氧化颗粒和非氧化颗粒的固化和收集。

[0057] 氧化的杂质(溶质)金属碎片随后与基本(溶剂)金属碎片分离。在一个实施例中,通过暴露于一定量的浸提剂(水性溶剂介质)并在足以溶解金属氧化物的条件下将金属氧化物与溶剂金属分离。所述足以溶解金属氧化物的条件可随着原始合金的金属、氧化机制和由破碎/氧化步骤产生的金属氧化物颗粒的性质而变化。例如,可形成分离的金属氧化物和贵金属碎片。金属氧化物可以是多孔的、无孔的,并且可在贵金属或基本金属表面上形成边界层。所选择的浸提剂具有很强的与目标金属阳离子杂质络合的趋势。尤其是,所述浸提剂会具有酸性解离常数和导致目标金属氧化物溶解而不会导致待纯化的贵金属/溶剂金属溶解的氧化电位,例如,该浸提剂的pH值会低于溶解未氧化的颗粒所需的pH值。在一个实施例中,可使用无毒的酸溶液,例如非氯化物(包括氯化/硝化混合物)和非氰化物溶液。用于溶解目标金属氧化物的适当有机酸包括但不限于羧酸,例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、草酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、苯甲酸和碳酸。也可使用温和的无机酸(例如硫酸、磷酸和硼酸)以及碱性浸提剂(例如磷酸二氢钠和氢氧化钠)。所述酸性或碱性溶液可包括附加的组分以利于从处理过的合金中去除金属氧化物,例如过氧单硫酸中的10-15%过氧化氢。

[0058] 在另一个实施例中,可使用机械方法将所述杂质金属氧化物从通过破碎/氧化处理得到的产品中的金属分离。由于氧化物与包括对应金属的金属相比通常质量较轻并且具有较低的比重,因此可利用介质分离或重力分离步骤来分离氧化物。为了促进这种分离,可对通过破碎/氧化处理产生的产品执行轻微冲击研磨步骤。通过机械方式使杂质金属氧化物变得松散,然后通过重力分离将其从产品中的金属颗粒分离。可使用任何适当的重力分离技术,包括使用常规夹具、尖缩溜槽(例如雷切特锥)、螺旋、离心夹具和摇床。由于氧化物的表面化学性质有差异,因此还可通过选择性泡沫浮选来实现氧化物的选择性分离。

[0059] 在通过溶解、机械或水溶液方法或这些方法的任何组合将金属氧化物从处理过的金属合金中分离后,很容易以纯金属的形式回收剩余的固体贵金属/溶剂金属。若使用溶剂(例如酸溶液)从处理过的合金溶解金属氧化物,则可从酸溶液去除剩余的溶剂金属。通常,本方法会产生纯度至少大约为90%,优选95%或更高的金属产品(例如贵金属或其他金属)。对于包含10-15%杂质金属的合金,本方法可实现高于98%的纯度,例如高于99%、99.5%或99.95%。在合金的杂质含量大于15%的情况下,可能需要重复所述方法(破碎/氧化和氧化物去除),以获得更高纯度的金属产品。或者,可在流化床焙烧炉中焙烧残余的高纯度金或基本金属,以进一步将任何痕量杂质金属氧化为可去除的氧化物形式。通常,包含至少50%的基本金属或溶剂金属、优选包含75%以上的基本金属或溶剂金属的合金适用于本方法。

[0060] 还可使用本方法回收杂质金属。可使用各种技术处理含有溶解的杂质金属氧化物的酸性溶液,以回收杂质金属。在一个实施例中,可进行目标金属阳离子的选择性溶剂萃取,以从酸溶液中回收一种或多种杂质金属。还可使用有机或矿物化合物进行选择性的沉淀,以从溶液中回收杂质金属。因此,通过使用选定的络合剂、pH调节和离子交换,可从酸性溶液中去掉目标金属。例如,可使用双(3,5- $C_1-C_{10}$ 烷基取代苯基)磷酸氢盐或8-羟基喹啉从溶液中有选择性地去除铝;可使用乙二胺四乙酸(EDTA)、十二烷基硫酸钠和油酸从溶液中去掉镉;可使用二-2-乙基己基磷酸(D2EHPA)和1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)从溶液中去掉锌;并且可以硫酸铁沉淀的形式去除铁。

[0061] 在另一个方面中,提供了一种生产具有预定氧化物含量(即,特定重量比的一种或多种混合氧化物)的金属化合物的方法,该方法例如可用于燃料电池、动力电池、导电和导热材料、具有改进的催化剂活性和选择性的半导体以及高孔隙度的海绵状材料。该方法包括以下步骤:i)在足以产生等于或大于待氧化合金中的一种或多种目标金属的氧化电位且小于非目标金属的氧化电位的氧化电位的条件下,熔合金,并在氧化气体的存在下使熔融合金同时发生破碎以形成被氧化的熔融颗粒;ii)在达到期望的氧化物形成水平时改变条件使得氧化电位小于目标金属的氧化电位,以停止氧化物形成;并且iii)使熔融合金凝固,以产生具有预定目标氧化物含量的金属化合物。

[0062] 如上文所述,实施该方法的条件会根据待处理的合金和要达到的结果(即,合金的期望氧化物含量)而变化。因此,需要相应地选择氧化气体的温度、压力、以及力/氧活性。虽然所述方法对于通过破碎产生的颗粒尺寸没有特别限制,但是10-150微米范围内的颗粒是适当的,优选在30-100或30-90微米范围内。

[0063] 如前文所述,可控制条件以控制氧化物的形成,并从具有期望的预定氧化物含量的合金金属化合物制备。就此而言,要选择条件以氧化合金中的一种或多种目标金属,并且在达到期望的氧化物形成水平时改变条件以使得氧化电位小于目标金属的氧化电位,从而停止进一步的氧化物形成。通过改变所施加的功率来控制熔融金属颗粒的颗粒能级和粘度变化,并控制氧活性等,以控制氧化速率。例如,可通过降低施加的功率来降低粒子能级以降低氧化的动力学速率,或者通过降低氧活性(例如通过降低氧压力)来停止氧化并达到目标金属氧化物的期望水平。

[0064] 现在将参照以下具体示例来说明本发明的实施例,但不应将这些示例理解为是限制性的。

[0065] 例1——从含铜合金提纯铜

[0066] 按下述方式使用热喷涂氧化法从铜铝合金(91%铜和9%铝)丝材提纯铜。在标准温度和压力下,铜与铝的氧化电位差大约为2电子伏。根据能斯特方程,该差值会随着处理温度的升高而增大。因此,使用适当的条件,可优先氧化铝而不氧化铜。

[0067] 方法:

[0068] 使用常规的丝材电弧等离子体喷涂机对由铜铝合金组成的两根金属丝进行电弧处理。使用环境空气在单个气压设定值(70psi)和两个功率设定值(35.5伏和26.5伏)条件下进行两次电弧处理,等离子体喷涂温度分别大约为1300-1350°C和1250-1280°C。这两个温度范围内的氧势分别大约为700电子伏和800电子伏。应说明的是,氧势随着热喷涂温度的降低而增大。

[0069] 结果:

[0070] 所得产物的扫描电镜(SEM)分析表明存在三种颗粒:纯金属(铜)、氧化铝( $Al_2O_3$ )和双金属( $Cu-Al_2O_3$ )。因此,铝确实优先氧化,导致其与铜分离。还发现,在较高电压设定值下进行电弧处理所得的颗粒的粒径范围在大约20-25微米之间,而在较低电压设定值下进行电弧处理所得的颗粒的粒径范围在大约30-35微米之间。

[0071] 使用扫描电镜结合能量弥散X射线(SEM/EDX)分析发现最终产品包含纯金属形式的铜(大约80-90%),即,没有被氧化或与铝混合。但是,发现一些铜被氧化铝部分地覆盖和/或污染(大约5-10%)。

[0072] XRD (X射线衍射) 分析表明, 铝被氧化到相当大的程度, 导致铝被几乎完全从铜中去除。该分析还表明, 在较大尺寸的铜颗粒表面上明显存在氧化铝相的双边界层, 如在SEM分析中所见。由于剧烈的点燃, 在双边界层处发生进一步的破碎, 这是杂质金属原子被诱导循环粘性剪切的热对流从颗粒内部输送到其外表面的证据, 对于本方法的目的, 该诱导循环粘性剪切优选以8-10米/秒的稳定速度进行。从双边界层破碎的富含杂质的铝颗粒燃烧, 直到所有的铝被氧化。

[0073] 因此, 本方法可用于从铜铝合金中分离铜。

[0074] 例2——改变含铜合金的处理条件——高功率

[0075] 在常规丝材电弧等离子喷涂机中对铜铝合金 (91%铜和9%铝) 丝材进行电弧处理, 同时在第一次运行中使用70psi的冲击空气进行雾化, 在第二次运行中使用90psi的冲击纯氧进行雾化。两次雾化处理都在与周围大气条件隔离的圆柱形反应器中进行。使用的功率设定值为35.5伏电压 (和大约260安或较低的电流), 以产生大约为1300-1350℃的等离子体喷涂温度。

[0076] 在空气雾化中以高电弧热进行的第一次运行在初始电弧氧化下产生了较低的初始粘度变化率。在受到70psi的冲击时, 破碎阻力较小, 产生了平均120微米的粒径范围。在较低的颗粒热量和较小次数的内部循环粘性剪切电流循环条件下, 氧化速率较低。内部储热速率低于粘度变化速率, 导致颗粒在达到完全氧化之前凝固。标称25重量%的铜未被氧化, 形成的氧化铜大约为33.24重量%, 所有的铝都被氧化。这表明了如何使用本方法生产具有特定金属/金属氧化物重量分数的复合材料。

[0077] 第二次运行导致更高的氧化程度 (98%), 颗粒的平均粒径为200微米。由于氧活度很高, 因此初始熔融金属负载获得了非常高的粘度变化率 (在 $4.5-6.0\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 范围的高端值处)。在高内热和大熔融质量条件下, 更大次数的内部循环粘性剪切电流循环导致铜的氧化速率很高 (60.4重量%), 并且所有的铝被氧化。颗粒的扫描电镜 (SEM) 检查表明, 大多数氧化物是在颗粒开始冷却之前在飞行中产生的。本实验中使用的条件可用于氧化与不纯金相关的所有非贵溶质金属, 使其以氧化物形式从金分离。

[0078] 例3——改变含铜合金的处理条件——低功率

[0079] 在常规丝材电弧等离子喷涂机中对铜铝合金 (91%铜和9%铝) 丝材进行电弧处理, 同时在第一次运行中使用70psi的冲击空气进行雾化, 在第二次运行中使用90psi的冲击纯氧进行雾化。两次雾化处理都在与周围大气条件隔离的圆柱形反应器中进行。使用的功率设定值保持在150安 (大约26.5伏)。

[0080] 使用空气在70psi压力下进行的第一次运行导致内部溶质金属的氧化程度较低, 产生了大约70微米的粒径, 内部储热较少, 内部循环粘性剪切电流循环次数较少, 并且较高重量百分比的溶剂铜基金属未被氧化。总氧化铜量=18.00重量%。相比之下, 使用氧气在90psi压力下进行的第二次运行导致较高的粘度变化率 (在 $4.5-6.0\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 范围的高端值处) 和大约120微米的平均粒径, 铜的氧化水平较高 (总氧化铜量=41.19重量%), 并且所有铝都被氧化。

[0081] 例4——改变含铜合金的处理条件——高功率

[0082] 在常规丝材电弧等离子喷涂机中对铜铝合金 (91%铜和9%铝) 丝材进行电弧处理, 同时在第一次运行中使用70psi的冲击空气进行雾化, 并在第二次运行中使用90psi的

冲击纯氧进行雾化。两次雾化处理都在与周围大气条件隔离的圆柱形反应器中进行。使用的功率设定值保持在260安(小于35.5伏)。

[0083] 氧化结果略高于使用较低功率设定值(例3中的150安)时的结果。第一次运行导致铜的氧化水平为32.35重量%。铝被完全氧化。第二次运行导致内部溶质金属的更高氧化水平(总氧化铜量=49.25重量%),铝被完全氧化。

[0084] 例5——从含银合金提纯银

[0085] 本方法适用于具有52%银、34%铜和13%锌的含银合金。在这个示例中,银与两种杂质金属中氧化电位较小的一种杂质金属(锌)之间的总氧化电位差为1.999电子伏,而铜的氧化电位较接近于银的氧化电位。

[0086] 方法:

[0087] 使用的方法类似于例1中所述的方法。使用气压设定为70psi的空气和两种功率设定值(即,30伏和20伏,电流设定值分别为260安和150安)进行电弧处理,分别产生大约1250-1350℃和1075-1150℃的等离子体喷涂温度。

[0088] 结果:

[0089] 在等离子体氧化喷涂后,大部分锌和一些铜会被氧化,并可使用稀释的非侵蚀性酸轻松地从银中去除。

[0090] 因此,产生的未氧化的粉末颗粒含有未氧化的银、一些铜以及痕量或微量的锌。在重熔并拉成丝时,产生的新合金的成分接近于纯银(92.5%银-7.5%铜)。对所得产物进行等离子体氧化处理,以进一步从中分离铜杂质。在STP下,银与铜之间的氧化电位差为0.27电子伏(270毫伏)。这个差值足以允许按照本方法有选择性地氧化铜。应说明的是,银在铜上的电化学阴极极化可产生大于0.5电子伏的过电位差。

[0091] 例6——制备具有不同氧化物含量的金属化合物

[0092] 使用带有锥形反应器的电弧等离子体喷涂机,在两个功率设定值(第二次)运行采用26.5伏(伏特/功率设定值-大约150安), (第一次)运行采用36.5伏(大约260安))和70psi雾化空气压力下对合金(91%铜和9%铝)丝材进行电弧处理。

[0093] 在26.5伏设定值下产生的总氧化物量为71.11重量%。铝几乎被100%氧化,颗粒主要为球形,粒径大约为65微米的大颗粒的数量很大。在36.5伏设定值下产生的总氧化物量为67.55重量%,并且与在较低功率设定值下获得的结果相比,颗粒的形状不太呈球形,产生的颗粒较少,粒径大约为35微米。因此,较低的功率设定值导致较多的主要为球形的较大粒径颗粒。粒径测量值是使用相应的低放大倍率和高放大率倍图像以及每个显微照片上的嵌体的微米尺度来估算的。

[0094] 由上述处理产生的元素组成如下:

[0095] 表格1.

[0096] XRD汇总

[0097]

|       | 铜      | 铝     | 氧化铜   | 氧化亚铜   | 三氧化二铝  | 铜(85%)<br>+铝(15%) |
|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------------------|
| 第一次运行 | 20.7%  | 1.48% | 7.15% | 16.06% | 44.34% | 10.27%            |
| 第二次运行 | 16.75% | 0.61% | 1.91% | 13.33% | 55.9%  | 11.5%             |

[0098] 该数据证实,改变工艺参数对于改变使用本方法处理的合金的氧化物含量是有用

的。

[0099] 例7——不同合金的组合处理

[0100] 按照之前的示例所述对两种成分不同且熔化温度相近的合金丝一起进行电弧处理,同时用纯氧(在90psi压力下)雾化。阴极丝由熔点大约为900℃的60Cu40Zn(60%铜和40%锌)黄铜组成,阳极丝是熔点为760℃的52Ag34Cu14Zn(52%银、34%铜和14%锌)合金。这两种丝材一起在与大气条件隔离的圆柱形反应器中经受电弧处理。功率设定值保持在260安(在26.5-35.5伏电压范围内)。对52Ag34Cu14Zn银合金也如前文所述的那样使用70psi的空气在相同的功率设定值下进行电弧处理。

[0101] 结果表明,用氧处理过的合金的组合具有很高的氧化水平。总铜和氧化锌颗粒量=70.85重量%。初始熔融金属负载在很高的氧活度下获得了非常高的粘度变化率(例如在 $5.5-7.5\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 范围的高端值处)。90psi的气压设定值导致破碎过程产生平均粒径大约为120微米的颗粒。在高内热和大熔融质量条件下,采用较大次数的内部循环粘性剪切电流循环,导致较高的铜和锌氧化速率。颗粒的扫描电镜(SEM)检查表明,大多数氧化物是在颗粒开始冷却之前在飞行中产生的。银合金在空气条件下的结果表明了氧化和其他化合物形成的不同比例,这与根据所使用的条件预期的结果相符。

[0102] 在以下表格2中汇总了从例2-4和例7获得的XRD结果。

[0103] 表格2——使用两种基本金属合金进行的丝材电弧喷涂的XRD结果汇总

[0104]

| 金属/金属<br>氧化物                  | 91Cu9Al                  |                          |                          |                          |                        |                        |                        |                        | 52Ag34Cu14Zn<br>和 60Cu40Zn       |                                  |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                               | 锥形反应器                    |                          | 筒形反应器                    |                          |                        |                        |                        |                        | 筒形反应器                            |                                  |
|                               | 工艺控制设定<br>值              |                          | 工艺控制设定值                  |                          |                        |                        |                        |                        | 工艺控制设定值                          |                                  |
|                               |                          |                          | 实验 #2                    |                          | 实验 #3                  |                        | 实验 #4                  |                        | 实验 #5                            |                                  |
|                               | 电压<br>(V)<br><b>36.5</b> | 电压<br>(V)<br><b>26.6</b> | 电压<br>(V)<br><b>35.5</b> | 电压<br>(V)<br><b>35.5</b> | 电流<br><b>150 A</b>     | 电流<br><b>150 A</b>     | 电流<br><b>260 A</b>     | 电流<br><b>260 A</b>     | 电压范围可为<br><b>35.5 -<br/>26.5</b> | 电压范围可为<br><b>35.5 -<br/>26.5</b> |
|                               | 雾化<br>气体=<br><b>空气</b>   | 雾化气<br>体=<br><b>空气</b>   | 雾化气<br>体=<br><b>空气</b>   | 雾化气<br>体=<br><b>氧气</b>   | 雾化<br>气体=<br><b>空气</b> | 雾化<br>气体=<br><b>氧气</b> | 雾化<br>气体=<br><b>空气</b> | 雾化<br>气体=<br><b>氧气</b> | 雾化气<br>体=<br><b>空气</b>           | 雾化气<br>体=<br><b>氧气</b>           |
| 运行批次<br>#                     | 1                        | 2                        | 1                        | 2                        | 1                      | 2                      | 1                      | 2                      | 1                                | 2                                |
| 气压<br>(psi)                   | 70                       | 70                       | 70                       | 90                       | 70                     | 90                     | 70                     | 90                     | <b>70</b>                        | <b>90</b>                        |
| 粘度变化<br>速率                    |                          |                          | 中高                       | 极高                       | 中等                     | 高                      |                        | 极高                     | 中低                               | <b>极高</b>                        |
|                               |                          |                          |                          |                          |                        |                        |                        |                        |                                  |                                  |
| <b>铜</b>                      | 20.70                    | 16.76                    | 25.23                    | 02.16                    | 36.20                  | 13.44                  | 30.06                  | 14.28                  | <b>2.47</b>                      | <b>2.23</b>                      |
| <b>氧化亚铜</b>                   | 16.06                    | 13.30                    | 17.92                    | 24.48                    | 9.91                   | 19.52                  | 13.59                  | 35.72                  |                                  |                                  |
| <b>氧化铜</b>                    | 7.15                     | 1.91                     | 15.32                    | 35.93                    | 9.09                   | 21.67                  | 18.76                  | 13.53                  | <b>4.52</b>                      | <b>33.88</b>                     |
| <b>三氧化二<br/>铝<sup>γ</sup></b> | 25.36                    | 36.39                    | 16.64                    | 6.81                     | 45.79                  | 45.37                  | 8.24                   | 36.47                  |                                  |                                  |
| <b>三氧化二<br/>铝<sup>δ</sup></b> | 18.98                    | 19.51                    | 17.46                    | 30.40                    | 0.00                   | 0.00                   | 29.36                  | 0.00                   |                                  |                                  |
| <b>85Cu15Al</b>               | 10.27                    | 11.50                    | 7.42                     | 0.22                     | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   |                                  |                                  |
| <b>铝</b>                      | 1.48                     | 0.61                     | 0.00                     | 0.00                     | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   |                                  |                                  |
| <b>氧化锌</b>                    |                          |                          |                          |                          |                        |                        |                        |                        | <b>23.28</b>                     | <b>36.97</b>                     |

[0105]

|             |            |            |             |             |            |             |             |             |                          |                           |
|-------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|---------------------------|
| <b>铜锌合金</b> |            |            |             |             |            |             |             |             | <b>21.43</b>             | <b>2.52</b>               |
| <b>银</b>    |            |            |             |             |            |             |             |             | <b>36.37</b>             | <b>24.40</b>              |
| <b>银铜合金</b> |            |            |             |             |            |             |             |             | <b>1.92</b>              | <b>0.00</b>               |
|             |            |            |             |             |            |             |             |             |                          |                           |
| <b>平均粒径</b> | ~ 35<br>微米 | ~ 65<br>微米 | ~ 120<br>微米 | ~ 150<br>微米 | ~ 70<br>微米 | ~ 120<br>微米 | ~ 100<br>微米 | ~ 120<br>微米 | ~ <b>30</b><br><b>微米</b> | ~ <b>120</b><br><b>微米</b> |

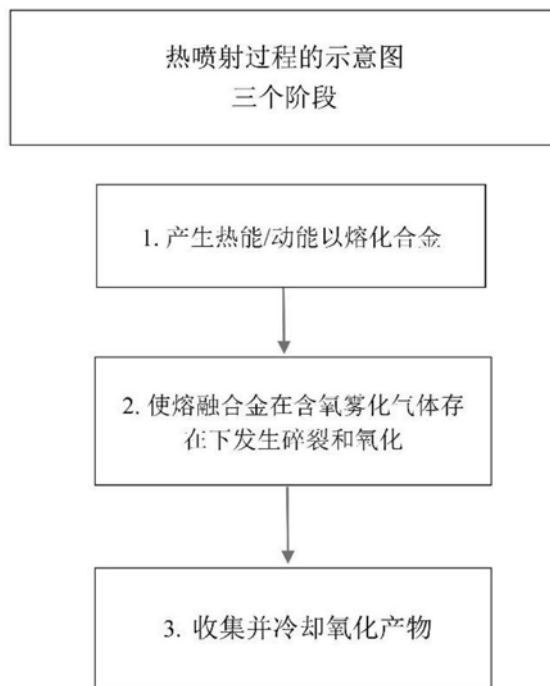


图1

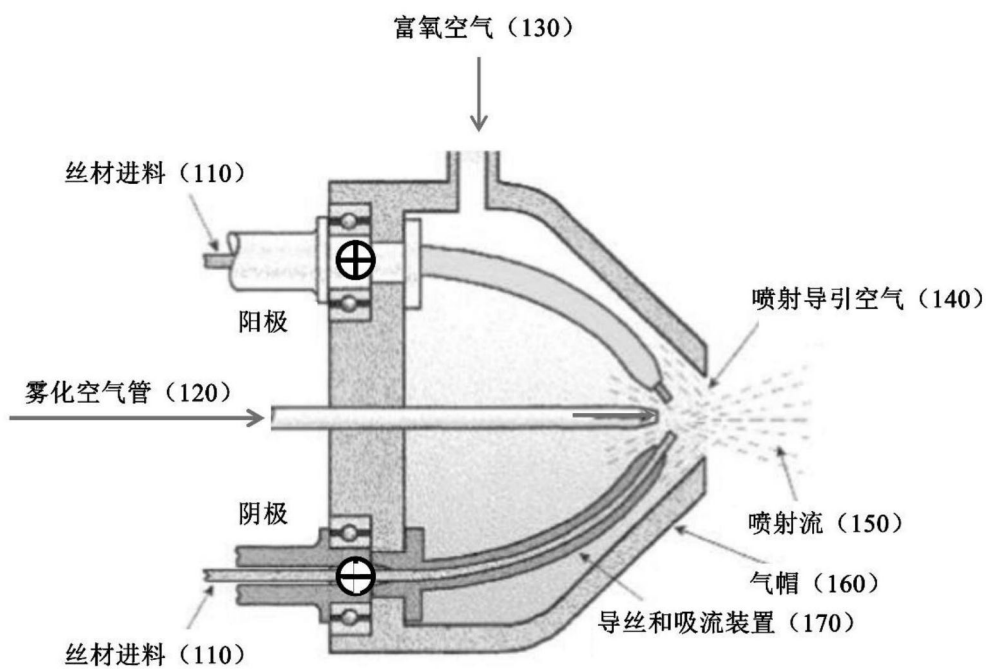


图2

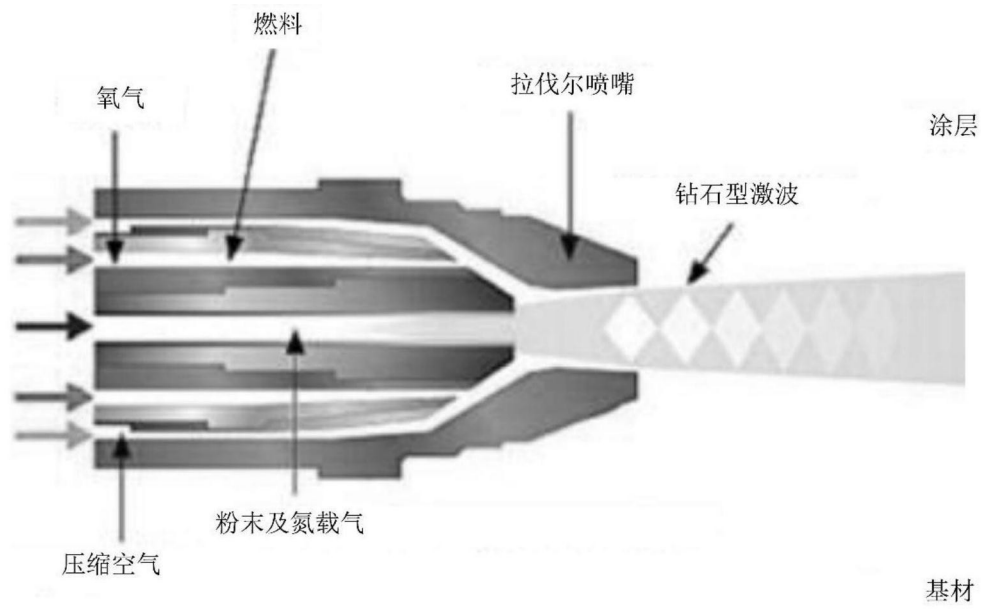


图3

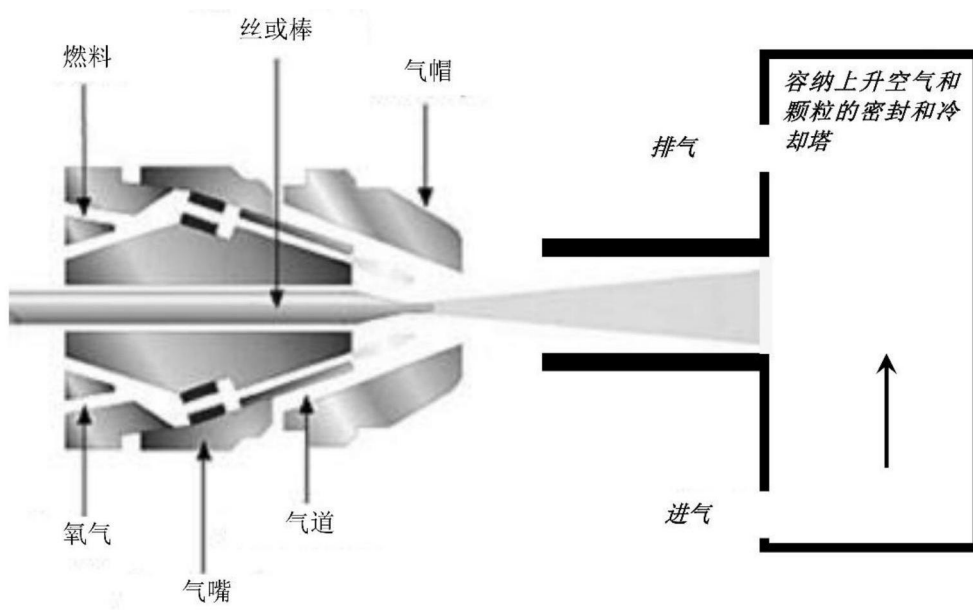


图4

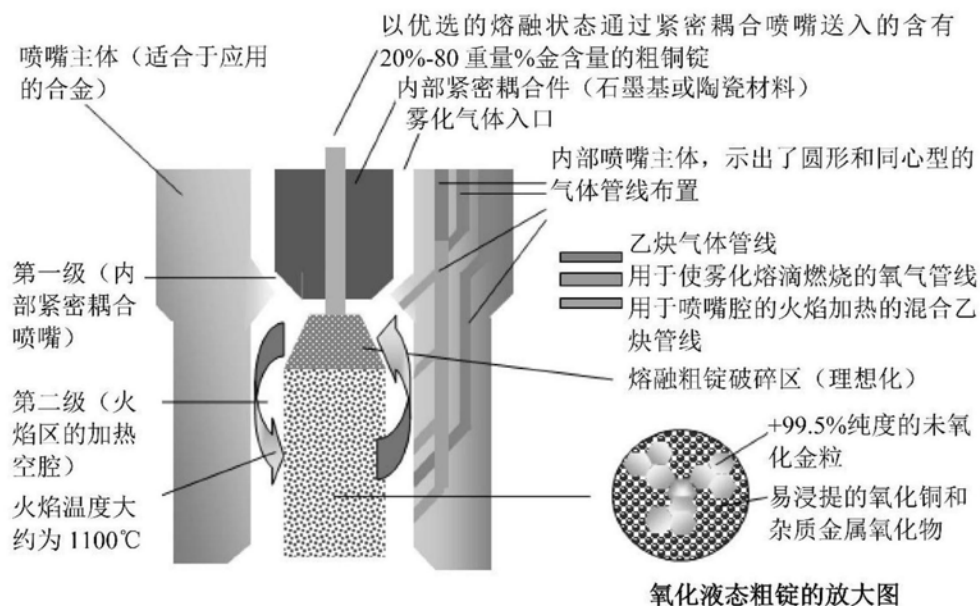


图5

**密封系统的工作原理:**

在圆柱形工艺密封室内, 氧化颗粒的热喷雾以高速空气/气流的旋风运动保持, 以进一步控制温度和氧气压力。离心力将颗粒向外运送, 然后将其向下输送到室底部。遵循热流图

**设计灵活性:**

- 控制环境空气和氧饱和度水平。
- 金属和金属氧化物颗粒在气体悬浮中保持分开, 直至固化并以干燥状收集。
- 这免却了使用冷却水和过滤。
- 非常适合气体清洁技术。

**密封和工艺室的精度**

它提供了高度的自动化, 可以进一步控制工艺条件

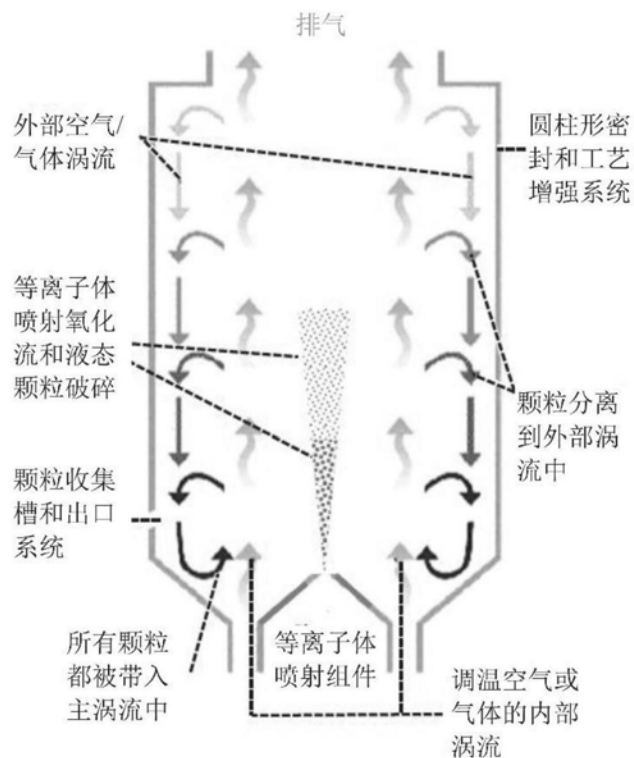


图6