

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C22B 21/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815528.1

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100343402C

[22] 申请日 2003.6.27 [21] 申请号 03815528.1

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 5 [33] EP [31] 02077682.9

[86] 国际申请 PCT/EP2003/006901 2003. 6. 27

[87] 国际公布 WO2004/005558 英 2004. 1. 15

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 30

[73] 专利权人 阿勒里斯瑞士有限公司

地址 瑞士沙夫豪森

[72] 发明人 保罗·A·德弗里斯

赫伊布雷克特·A·沃特斯

[56] 参考文献

JP 58104132A 1983. 6. 21

JP 5928538A 1984. 2. 15

审查员 姚文东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 董 敏

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

熔融金属分步结晶的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种至多部分凝固的熔融金属的分布结晶方法。根据本发明，待结晶的一层至多部分凝固的熔融金属被一层冷却流体冷却，冷却流体层位于至多部分凝固的熔融金属层的上面和/或下面，从而使熔融金属结晶。

1. 一种至多部分凝固的熔融金属的分步结晶方法，其特征在于待结晶的一层至多部分凝固的熔融金属被一层熔盐冷却，熔盐层位于至多部分凝固的熔融金属层的上面和/或下面，从而使熔融金属结晶，并且熔盐层接触至多部分凝固的熔融金属层。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于熔盐层仅位于至多部分凝固的熔融金属层的下面。

3. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于在至多部分凝固的熔融金属层附近的至少一个点上对熔盐层进行冷却。

4. 如上述权利要求中的任一项所述的方法，其特征在于熔盐是相对于至多部分凝固的熔融金属层输送的。

5. 如权利要求4所述的方法，其特征在于熔盐是循环的。

6. 如权利要求5所述的方法，其特征在于熔盐是经过冷却的。

7. 如上述权利要求中的任一项所述的方法，其特征在于熔融金属是相对于熔盐层输送的。

8. 如上述权利要求中的任一项所述的方法，其特征在于至多部分凝固的熔融金属层被分成在熔盐层附近相通的隔室。

9. 如上述权利要求中的任一项所述的方法，其特征在于对至多部分凝固的熔融金属进行搅动。

10. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于在至少一个隔室中对至多部分凝固的熔融金属进行搅动。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于在所有隔室中对至多部分凝固的熔融金属进行搅动。

12. 如上述权利要求中的任一项所述的方法，其特征在于至多部分凝固的熔融金属是在至多部分凝固的熔融金属层长度的两端之间加入的，精炼的金属是在金属层的一端取出的，而残余的熔融金属是在金属层的另一端取出的。

13. 如上述权利要求中的任一项所述的方法，其特征在于所用的金属是铝。

14. 如权利要求 13 所述的方法，用于从铝中去除以下一种或多种元素：Cu、Fe、Ga、Mg、Mn、B、Si、Sn、Zn 或 Ni。

熔融金属分步结晶的方法

技术领域

本发明涉及熔融金属分步结晶的方法。

背景技术

结晶方法和设备用于精炼金属(这里用作金属合金的简称),其中金属含有高浓度的杂质元素。这些杂质元素的来源有:具有过多杂质元素的由金属矿物生产的金属、原始金属,或者是回收的已经用过的金属,废料中杂质元素的浓度过高。例如,含有过多杂质元素 Fe, Si 或 Mg 的铝废料,在没有与含杂质元素很少的原始金属混合之前应用于商业用途。

当利用分步结晶精炼金属时,在熔融金属的部分凝固过程中,在熔融金属中形成晶体,此晶体具有不同于用作起始原料的熔融金属的成分。

精炼金属的分步结晶的商业方法使用在所谓的 Yunnan 结晶器中。这种结晶器通过从 Sn 中去除 Pb 精炼锡合金。熔融的锡合金被输送到具有开放的顶和倾斜的底长形容器中,容器中具有缓慢旋转的螺旋。通过喷水冷却熔融锡合金的表面,导致精炼的锡合金结晶。这些晶体在熔融锡合金中结晶并被输送到容器的浅部分。由于容器的长度上存在温度差,晶体在浅部分重新部分熔化,得到更纯的晶体。这个过程重复几次,并最终取出非常纯的晶体。含 Pb 的熔融锡合金在容器的较深端取出。以这种方式,含 10%Pb 的锡合金可以精炼成含 0.05%Pb 的锡合金。

但是,使用 Yunnan 结晶器精炼金属的方法不能应用于所有类型的金属。一个问题是,大多数金属的熔点远高于锡合金的熔点,而 Yunnan 结晶器是为锡合金建造的。由于较高的温度,热辐射更高(热辐射随绝对温度 K 的四次方增大),并且热损失也很高。由此造成难

以控制结晶器的温度。另一个问题是，对于很多金属，金属合金的结晶温度与纯金属结晶温度之间的温度差很小，仅为几个绝对温度 K 的数量级。Yunnan 结晶器不能应用于如此小的结晶温度差。一个次要问题是，使用螺旋在某些金属中造成问题，因为通常用作螺旋的金属在这些熔融金属中熔解。一个普遍的问题是，熔融金属中形成的晶体趋向于粘附在结晶器或螺旋的壁上。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种改进的方法，特别适合于铝和诸如此类的高熔点金属的分步结晶和精炼。

本发明的另一个目的是提供一种方法，由此可以准确地控制具有晶体的熔融金属的温度。

本发明的又一个目的是提供一种方法，由此晶体将悬浮在熔融金属中，而不会粘附到螺旋上。

本发明的再一个目的是提供一种改进的方法，用于金属的连续分步结晶。

以上一个或多个目的的实现是通过一种至多部分凝固的熔融金属的分步结晶的方法，其中待结晶的一层至多部分凝固的熔融金属通过一层冷却流体冷却，冷却流体层在至多部分凝固的熔融金属层上面和/或下面，从而使熔融金属结晶。

使用冷却流体冷却熔融金属从而得到精炼晶体的优点来自于很多原因。首先，冷却流体可以吸取大量热量，从而由于结晶而必须散发的热量容易被去除。可以测量并控制冷却流体的温度，用于控制熔融金属的温度，因此仅仅通过结晶装置的壁冷却不能用于准确控制熔融金属的温度。如果冷却不是仅仅通过装置的壁有效进行，则它通常必须以冷却装置进行补充，冷却装置使用冷却线圈或这样的结构，它可以仅在一个精确的位置冷却熔融金属，而熔融金属将在此处结晶，妨碍冷却装置的冷却效果。

其次，冷却流体或者比熔融金属重，或者比熔融金属轻，因此熔融金属将漂浮在较重的冷却流体上面，或者较轻的冷却流体漂浮在熔

融金属上面,或者如果使用两种类型的冷却流体将发生上述两种情况。在熔融金属中形成的晶体,或者穿过熔融金属下沉,或者在熔融金属中上浮,并到达壁或到达冷却层。这表示晶体仍悬浮在熔融金属中。可以通过一层薄的分隔壁将冷却流体层与熔融金属层分开,分隔壁不会非常大地阻碍冷却流体的冷却并且晶体不会粘附在上面。

优选地,冷却流体层仅存在于至多部分凝固的熔融金属下面。这是优选的,因为对于大多数商业感兴趣的金属,晶体在熔融金属中下沉。

在一个优选的实施例中,冷却流体层接触至多部分凝固的熔融金属。以这种方式,不存在阻碍冷却流体的冷却效果以及晶体粘附在上面的分隔壁。

优选地,冷却流体层在至多部分凝固的熔融金属层附近的至少一个点上被冷却。为了达到这一点,可以利用一个或多个冷却装置对冷却流体进行冷却,冷却装置装在用于执行此方法的结晶设备的所需点上。因为冷却流体被冷却,而不是熔融金属,因此可以精确地冷却熔融金属,从而在冷却流体中存在冷却装置的位置附近的熔融金属中形成晶体。这样,在所需点上去除由于熔融金属结晶产生的、必须散失的热量。

根据此方法的一个优选实施例,相对于至多部分凝固的熔融金属输送冷却流体。冷却流体的输送是相对于熔融金属层,并且实际上是相对于执行此方法的结晶设备,这意味着从设备中取出部分冷却流体,并且在设备中加入新的冷却流体。这样,从熔融金属上面和/或下面存在的冷却流体层去除被散失的热量。以这种方式,采用了冷却熔融金属的一种非常有效和非常精确的方式,因为冷却流体的输送速度可以用于精确地从熔融金属中散失热量。冷却流体相对于熔融金属层的输送也意味着在冷却流体层的长度上存在温度差,因为冷却流体在其输送过程中从熔融金属中带走热量,从而冷却流体在其进入处具有较低温度,在其取出处具有较高温度。结果,熔融金属层也在长度方向上具有温度梯度,在冷却流体具有较低温度处具有稍微较低的温度,在

冷却流体具有较高温度处具有稍微较高的温度。顺序是，晶体首先在熔融金属层的最冷部分中形成。这些晶体将上浮或下沉到冷却流体层中，并且一旦晶体在冷却流体层附近或在冷却流体层上，则晶体将与冷却层一起输送。由于熔融金属中存在温度梯度，晶体被输送到熔融金属层的温度较高部分。这里，在熔融金属层的温度较低部分中形成的晶体重新结晶，从而变成更高（或更低）的纯度。在熔融金属层的长度上重复这个原理。以这种方式，根据熔融金属层的长度，在熔融金属层的末端得到非常精炼的晶体（或者得到非常精炼的熔融金属）。在冷却流体取出的位置附近，将晶体和/或熔融金属取出。

优选地，冷却流体是循环的，更优选地是经过冷却的。冷却流体以这种方式再生，并且通过对其冷却可以控制其进入冷却流体层处的温度。如果不使用单独的冷却装置，以这种方式的循环速度下冷却能力是给定的。并且，在冷却流体层中，在冷却的冷却流体进入层中的位置与从层中取出冷却流体的位置之间存在温度梯度。

根据一个特别优选的实施例，熔融金属是相对于冷却流体层输送的。以这种方式，可以将新的熔融金属添加到执行此方法的结晶设备中，从而实现熔融金属的连续分步结晶。

当然，如果冷却流体和熔融金属都是相对于结晶设备输送的，这也是优选的，从而可以实现精确冷却的连续结晶。

优选地，所用的冷却流体是熔盐。熔盐不容易与熔融金属或金属晶体反应，并且具有高的冷却能力。

根据一个优选的实施例，至多部分凝固的熔融金属层被分成在冷却流体层附近相通的隔室。以这种方式，每个隔室在原理上形成各自的结晶设备，但是，如果在用于执行此方法的结晶设备中输送冷却流体，则在一个隔室中形成的并且上浮或下沉到冷却流体层的晶体被输送到下一个隔室。由于冷却流体的冷却，在熔融金属中形成晶体。晶体选择性地输送导致在熔融金属层长度上金属纯度的变化，导致熔融金属层的温度变化。因此，每个隔室的温度与下一个隔室的温度略有差别，并且在一个隔室中形成的晶体，在被冷却流体输送到的下一个

隔室中再次部分熔化，因为在此隔室中的温度较高。以这种方式形成级联的结晶设备，由此在冷却流体层高温端形成的晶体，与熔融金属相比具有较高或较低的纯度。

优选地，对至多部分凝固的熔融金属进行搅动。通过搅动部分熔化金属，晶体保持悬浮，并且不是全部上浮或下沉到冷却流体层。

在至多部分凝固的熔融金属层被分成隔室的情况下，优选地，在至少一个隔室中搅动至多部分凝固的熔融金属，更优选地是在所有隔室中进行搅动。结果，在每个搅动熔融金属的隔室中，产生晶体的悬浮。

根据本发明方法的一个优选实施例，在至多部分凝固的熔融金属层长度的两端之间添加至多部分凝固的熔融金属，并且精炼的金属是在金属层的一端取出的，而残余金属是在另一端取出的。通过装入至多部分凝固的熔融金属，其中必须在至多部分凝固的熔融金属层长度的两端之间产生分步结晶，则在一端取出精炼的金属，而在另一端取出残余的熔融金属。

优选地，所用的金属是铝。铝是特别适合上述分步结晶方法的一种金属。

优选地，上述分步结晶用于从铝中去除以下元素：Cu、Fe、Ga、Mg、Mn、B、Si、Sn、Zn、Ni。

附图说明

下面将参考附图，结合代表性实施例阐明本发明。

图1示意性地表示实施根据本发明方法的结晶设备的剖面。

具体实施方式

图1表示用于连续分步结晶含有一种或多种杂质元素的熔融金属的结晶设备1。结晶设备1具有室2，室2具有壁3，壁被非常好的隔离，如同本领域内公知的，通常是被特殊的耐火材料隔离。

在设备的室2中存在一层冷却流体4，例如熔盐，以及一层部分熔融金属5，例如具有晶体的铝。冷却流体可以通过泵7从循环管6抽入（见箭头A）并输送。冷却装置8处于管6中，使冷却流体在重

新进入室 2（见箭头 B）之前将冷却流体冷却。

部分熔融金属层 5 位于冷却流体层 4 上面，漂浮在冷却流体层 4 上面。在熔融金属层 5 中，由于冷却流体 4 的冷却形成晶体。没有晶体的熔融金属通过入口 10（箭头 D）供应。具有晶体的熔融金属通过室 2 一端的一个出口 11（箭头 E）排出，并且含有很多杂质元素的熔融金属作为副产物通过出口 12（箭头 F）排出。出口 12 位于室的末端，在此处冷却流体重新进入室 2，并且出口 11 在室 2 的另一端。入口 10 可形成在出口 11 和 12 之间的任何位置，但优选地形成在室 2 两端的中点位置。

在室 2 中，通过在室 2 的横向放置隔壁 13 形成多个隔室。这些隔壁从室 2 的壁上伸出，伸入冷却流体层以及伸入部分熔融金属层，但其末端距离层之间的接触表面 14 一定距离。根据金属的类型、被精炼金属的杂质以及所需的精炼程度，由隔壁形成的隔室数量是可变的。

在冷却流体层中形成每个隔室中具有冷却元件 15，用于对冷却流体进一步冷却。在部分熔融金属的每个隔室中具有混合元件 16，用于搅动具有晶体的熔融金属，保持晶体悬浮以及增强晶体和熔融金属中的材料交换。

上述结晶设备，例如，可以用于铝的连续分步结晶，使含有 0.10%Si 和 0.20%Fe 的铝（也称为 P1020）达到含有 Si 小于 0.01%和 Fe 小于 0.01%的铝（也称为 P0101）。

对于这个结晶工艺，结晶设备 1 的室 2 在每个层中具有 15 个隔室，用于熔融铝的每个隔室的大小约为 $500 \times 500 \times 500 \text{ mm}^3$ ，用于冷却流体的每个隔室的大小约为 $500 \times 500 \times 300 \text{ mm}^3$ ，因此室的内部尺寸约为 7.5 m （长） $\times 0.5 \text{ m}$ （宽） $\times 0.8 \text{ m}$ （高）。

冷却流体必须在约 660°C 下比熔融铝重，其密度为 2400 kg/m^3 。冷却流体可以是含有 BaCl_2 和 BaF_2 的 NaCl 和 KCl 以及/或者 NaF 和 KF 的盐。使用这种组成将得到 3000 kg/m^3 的密度以及 500°C 的熔点。

下面描述利用上述设备将本发明方法应用于铝。

将具有 P1020 成分的熔融铝在刚刚高于约 660°C 的结晶温度下通

过入口 10 注入。在接触表面 14，熔融铝层 5 接触熔盐层 4，由于熔盐的温度保持在低于熔融铝的温度，因此熔融铝的温度下降，并且形成晶体。这些晶体含有很少的杂质元素 Si 和 Fe，并缓慢地穿过熔融铝沉到熔盐层上。

熔盐被输送通过结晶设备 1 的室 2，在此过程中熔盐从熔融铝中吸收热量，然后在泵 7 的抽吸作用下进入循环管 6，并在冷却装置 8 中冷却。冷却的熔盐重新进入室 2，再次对熔融铝冷却。熔盐的输送速度为每小时 1 到 3m^3 。熔盐在经过室 2 的过程中，将带走已经沉到熔盐层上的晶体。输送熔盐经过室还导致部分熔融铝的输送，一般表示为箭头 G。但是，并不是所有被输送的、具有晶体的熔融铝都是从出口 11 排出的，因此也存在相反流动，一般表示为箭头 H。

由于熔盐从熔融铝中吸收热量，因此如图 1 所示，从室的左侧到右侧，熔盐层 4 被逐渐加热。结果造成熔融铝中也存在温度差，从图 1 看，熔融铝在左侧具有较低温度，在右侧具有较高的温度。

熔融铝中的这个温度梯度对于本发明的连续分步结晶非常有用。在室的一个隔室中形成的晶体是在某个温度的熔融铝中形成的，此晶体与形成此晶体的熔融铝相比得到进一步精炼。当此晶体朝熔盐下沉并被输送到下一个隔室时，将处于一个熔融铝温度略高的隔室中。结果造成晶体的部分或全部熔化，这使此隔室中的熔融铝成分比其左侧隔室中的熔融铝成分得到进一步精炼。晶体将在此隔室中再次形成，并且也比形成此晶体的熔融铝进一步精炼。因此，右侧隔室中形成的晶体比相邻左侧隔室中形成的晶体进一步精炼。

这个原理发生在室的所有隔室中，从而在室的右手端得到高度精炼的晶体，而在室的左手端得到具有高浓度 Si 和 Fe 的副产品。

混合元件 16 在每个隔室中用于搅动熔融铝，从而并不是所有形成的晶体都下沉到熔盐层上，并且在每个隔室中都将形成隔室中熔融铝成分与其中形成的晶体之间的一个新平衡。混合元件的大小和转速取决于形成的晶体尺寸以及熔盐的速度。

为了控制结晶，设备优选地装有测量和控制金属层固体分数、化

学成分和/或温度的装置。

利用上述设备，每天可以达到生产 P0101 成分的铝约 20 吨，副产品仅占其 10%左右。

应该理解的是，根据所应用的金属以及从其中必须去除的杂质元素，可以做出很多变化，或者需要很多变化。并且，并不需要总是包括图 1 所示的结晶设备 1 的所有部分。例如，可以去掉一个或多个或甚至全部的冷却元件 15，以及/或者可以去掉熔盐中的一些隔壁 13，以及/或者可以去掉一个或多个混合元件 16，如果不需要输送熔盐并且设备用于成批生产，甚至可以去掉具有泵 7 和冷却装置 8 的循环管 6。应该清楚的是，设备的这些变化将影响熔融金属的分步结晶方法。因此，本发明的范围仅仅由权利要求确定。

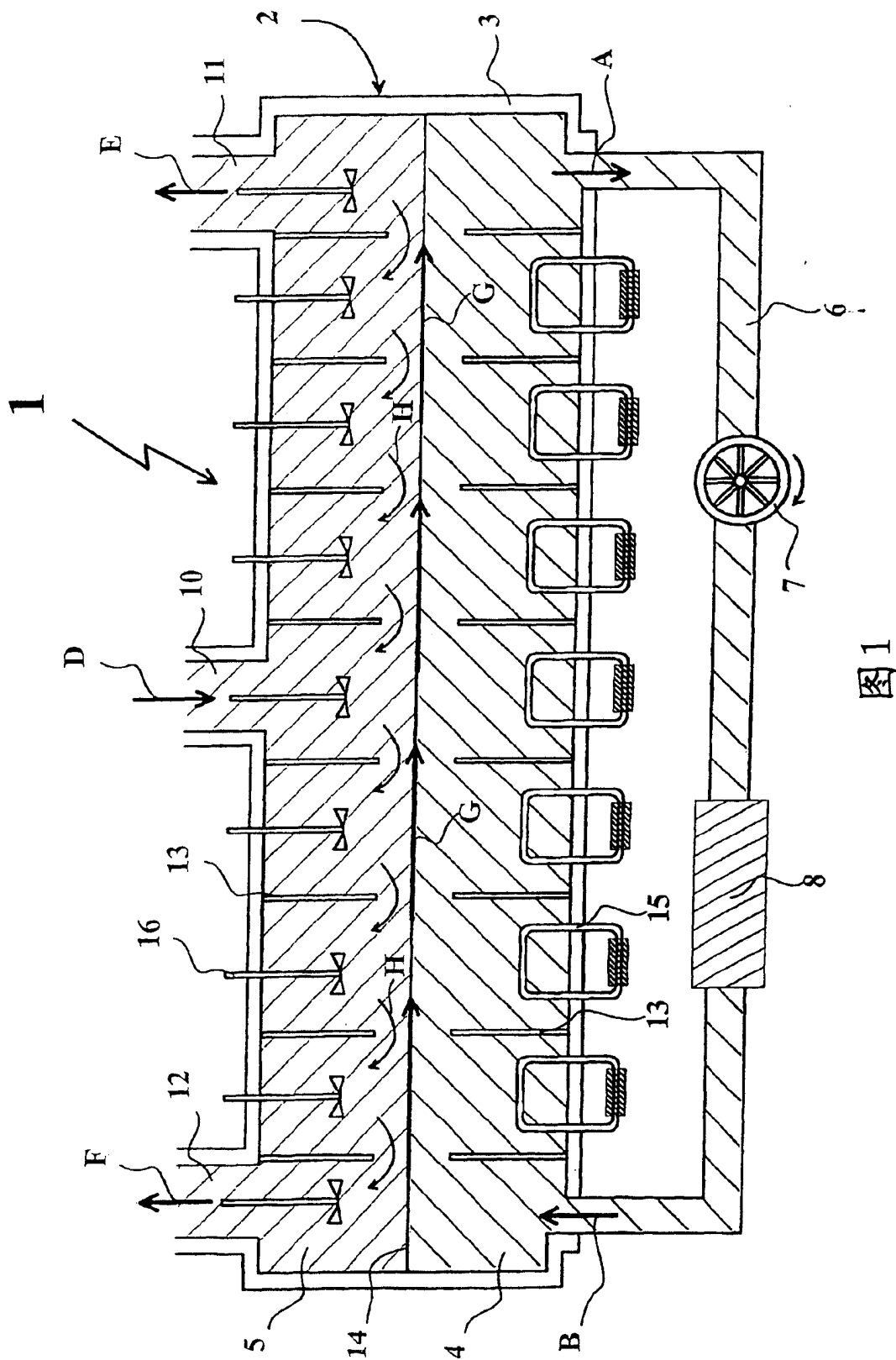


图1