

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2011 年 10 月 20 日 (20.10.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/127672 A1

(51) 国际专利分类号:
C22B 26/22 (2006.01) C22B 1/16 (2006.01)
C22B 5/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2010/073128

(22) 国际申请日: 2010 年 5 月 24 日 (24.05.2010)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201010144074.4 2010 年 4 月 12 日 (12.04.2010) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 东北大学
(NORTHEAST UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 冯乃祥 (FENG, Naixiang) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区望湖北路七巷 2 号 11-3, Liaoning 110004 (CN)。王耀武 (WANG, Yaowu) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。胡文鑫 (HU, Wenxin) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳东大专利代理有限公司
(SHENYANG DONGDA PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
- 包括经修改的权利要求(条约第 19 条(1))。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METALLIC MAGNESIUM BY VACUUM REDUCTION

(54) 发明名称: 一种真空还原制取金属镁的方法

(57) Abstract: A method for producing metallic magnesium by vacuum reduction comprises the following steps: calcining dolomite, magnesite, brucite and limestone respectively, compounding MgO and CaO thereof in a molar ratio of more than 1, grinding and blending evenly, adding aluminum powder or aluminum alloy powder as reducing agent to form reactants, briquetting and loading into a high-temperature vacuum reducing furnace to obtain metallic magnesium. The method decreases energy consumption and improves productivity.

(57) 摘要:

一种真空还原制取金属镁的方法, 包括如下步骤: 分别煅烧白云石、菱镁矿石、水镁石和石灰石, 再经过配料使 MgO/CaO 摩尔比大于 1, 磨细并混合均匀, 加入还原剂铝粉或铝合金粉制成反应物料, 制团, 置于高温真空还原炉内反应, 生成金属镁。该方法降低了能耗, 提高了生产率。



WO 2011/127672 A1

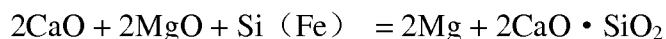
一种真空还原制取金属镁的方法

技术领域：

本发明涉及一种金属镁的制备方法，特别涉及一种以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法。

背景技术：

目前工业上纯镁的冶炼方法有两种，一种是熔盐电解法，另一种是真空金属热还原法。前一种方法使用以石墨作为阳极的电解槽电解氯化镁，其电解反应为在阳极生成 Cl_2 ，在阴极生成金属镁，由于电解法使用氯化物电解质体系，且阳极上产生氯气，所以容易造成环境污染，处理废气废渣的环保费用的投资大，且电解的能耗高。相比之下，真空金属热还原法由于没有像电解法那样的环境污染，设备腐蚀小，且该方法投资小，工艺简单，生产成本低，因此该方法在我国被广泛地采用，但是该方法也有其缺点，这些缺点就是能耗很大，生产率很低。目前在真空金属热还原法生产镁时，大都是以 75%Si 的硅铁作还原剂，通常称为硅热法。硅热法炼镁能耗大和生产率低的原因是还原物料与产出的镁之比，即通常所说的料/镁比非常大。在工业生产上料/镁比约为 6：1，也就是说生产一吨金属镁需要 6 吨的还原物料，造成料镁比如此之低的一个主要原因是目前的金属热还原炼镁均使用白云石为原料，白云石的分子式为 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ，即白云石由一个分子的 MgCO_3 和一个分子的 CaCO_3 组成，其煅烧后变为一个分子的 MgO 和一个分子的 CaO 组成的化合物，即目前金属热还原法所用的还原物料为 MgO/CaO 摩尔比为 1 的还原反应物料。其与硅铁中的硅按反应式（1）进行配料，在真空条件和高于 1200°C 的温度下还原生成金属镁。



这就是目前国内外广泛使用的硅热法真空热还原炼镁技术。因为这一技术是由加拿大人 Pidgeon（皮江）发明的，因此也称之为 Pidgeon 法（皮江法）炼镁技术。从上述分析可以看出，如果能让金属热还原法炼镁技术的能耗大幅度地降低，则必须要从源头上，即从原料配料和还原剂上进行重大的改革，使金属热还原反应的物料中的 MgO 的量大大提高， CaO 的量大大减少，这样才能使料/镁比大大地降低，从而达到使生产率大大提高，能耗大大降低的目的。在金属热还原法炼镁的研究工作中，也有用硅铝合金作还原剂的，但其所使用的原料仍然为白云石，因此并不能使还原物料中的 MgO/CaO 摩尔比发生改变，料/镁比也不能降低，因此也就不能使金属热还原炼镁生产率得到提高，能耗得以降低，这样硅铝合金作为还原剂的炼镁技术也未能在工业上得以实验。

发明内容:

针对目前工业硅热真空还原法炼镁所存在的问题, 本发明提供一种以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法, 目的在于减少原料消耗, 大幅提高镁的生产率和大幅降低炼镁的能量消耗, 从而可以大大地提高镁厂的经济效益。

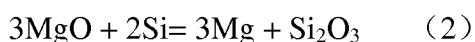
实现本发明的具体方案包括以下步骤:

1、原料的准备:

以白云石、菱镁矿石、水镁石和石灰石为原料, 分别进行煅烧, 其中白云石的煅烧温度为 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 煅烧后获得含 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 物料; 菱镁矿石的煅烧温度为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$, 煅烧后获得含 MgO 物料; 水镁石的煅烧温度为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$, 煅烧后获得含 MgO 物料; 石灰石的煅烧温度为 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 煅烧后获得含 CaO 物料; 将上述四种物料中的两种或两种以上混合, 配制成 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的原料。

2、将上述配制的原料在球磨机中磨细至 100 目以下并混合均匀, 获得待还原粉料。

3、在待还原粉料中加入粒度在 1mm 以下的还原剂铝粉或铝合金粉, 制成反应物料, 还原剂的加入量为反应理论所需用量的 1.03~1.1 倍, 其中铝合金粉为铝硅合金粉或铝镁合金粉, 反应理论所根据的反应方程式为:

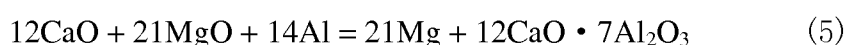
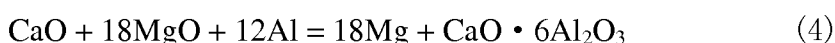


所述的还原剂为工业铝粉、工业铝硅合金粉和工业铝镁合金粉, 或回收的铝、铝硅合金或铝镁合金制备的粉料。

4、将反应物料压制成团状或块状。

5、将团状或块状反应物料置于带有镁结晶器的高温真空还原反应炉内进行真空还原反应, 反应炉内压力小于 30Pa, 反应温度 $900\sim 1250^{\circ}\text{C}$, 反应生成气态金属镁在镁结晶器上冷凝结晶成金属镁, 并生成渣块, 渣块的成分包括 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

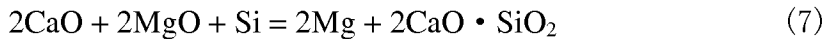
上述方法中的铝的还原反应分别按以下反应式进行:



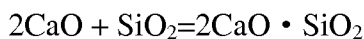


当还原剂使用铝硅合金粉时，配料中 CaO 和 MgO 的配比还应考虑到还原剂中硅的组分含量在还原过程中所起的还原作用，其与配料中 CaO 和 MgO 的反应满足如下反应方程式对 CaO 和 MgO 量的要求。

硅的还原反应按以下反应式进行：



上述方法中当原料中存在 SiO₂ 杂质时，煅烧后配制原料时相应提高 CaO 的加入量，或降低 MgO 的加入量，通过计算 SiO₂ 与 CaO 反应后剩余的 CaO 符合步骤 1 的配比要求；SiO₂ 与 CaO 反应的方程式为：



上述的 MgO/CaO 摩尔比大于 1，其摩尔比可选择 1.5~18。

本发明采用还原反应物料中 MgO/CaO 摩尔比为 1.5~18，通过金属热还原技术制备金属镁，如还原反应物料中 MgO/CaO 摩尔比为 6，且以工业废铝为还原剂时，可使本方法的料/镁比达到 3.0 左右，这样就可以使金属热还原法炼镁的能耗降低 40% 以上，生产率提高 40% 以上，使镁厂的经济效益大大提高。

具体实施方式

本发明实施例中采用的还原剂铝粉、铝硅合金粉和铝镁合金粉的粒度在 1mm 以下；还原剂为工业铝粉、工业铝硅合金粉或工业铝镁合金粉，或回收的铝、铝硅合金或铝镁合金制备的粉料。

本发明实施例中煅烧后的原料配料后在球磨机中磨细至 100 目以下并混合均匀。

实施例 1

以白云石和菱镁矿石为原料，以粒度 1.0mm 以下的铝粉为还原剂的真空铝热还原制取金属镁。

将 CaCO₃ 与 MgCO₃ 摩尔比为 1:1 的白云石在 1000~1200℃ 的温度下煅烧制得 CaO 和 MgO 摩尔比为 1:1 的物料，将菱镁矿石（主要成分为 MgCO₃）在 800~1000℃ 的温度条件下进行煅烧，制得氧化镁物料。将白云石煅后产物 CaO · MgO 与菱镁矿石的煅后产物 MgO 进行配料，其煅后白云石与煅后菱镁石混合物中 MgO/CaO 摩尔比为 6。

当两种矿物中含有某些其它的金属和非金属杂质时，应考虑杂质对反应物的影响，对上述配料进行适当的修正，如原料中存在着 SiO₂ 杂质含量时，应考虑 SiO₂ 在高温反应时会与白

云石中的CaO反应生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物，因此在这种情况下，两种煅烧后的原料的配比中应适当提高原料配料中CaO的摩尔量，或适当减少MgO的配入量。

将上述两种煅后料按上述比例配好后，放入球磨机中进行磨细，也可以将上述两种煅后料分别进行磨细然后再将上述配料混合均匀。

将上述均匀混合后的磨细料，按化学反应式（1）中原料与还原剂的配比配入铝粉，铝粉的配入量应比理论配入量多 3~10%。实际配入量之所以要比理论配入量多是因为铝粉中常含有一些被氧化的氧化铝，氧化铝不起还原作用，但会消耗原料中的 CaO 组分。除此之外，还原剂铝粉在还原反应中还会还原反应物料中的某些金属杂质而使还原剂铝粉产生额外的消耗。

将还原反应物料和还原剂铝粉进行充分混合后，压制成团或其它形状的块状料，然后将这些混有还原剂铝粉的团块料放入带有镁结晶器的高温真空还原反应炉内，在小于 20 Pa 以下的真空压力和 900~1250℃ 的温度条件下，物料中的 CaO，MgO 和 Al 反应生成的气态金属镁，气态的金属镁在镁结晶器上冷凝结晶成结晶镁。

实施例 2

以镁化白云石和菱镁石为原料，以铝粉为还原剂，高温真空还原制取金属镁。中国辽宁省南部有一种矿物，其主要的化学组成为 CaCO_3 和 MgCO_3 ，煅烧后其主要化学组成为 CaO 和 MgO，其质量比为 27：73。分别将镁化白云石在 1000-1150℃ 的温度条件下和菱镁石在 800-1000℃ 的温度条件下煅烧，并分别制取含 MgO 为 73% 左右，含 CaO 为 27% 左右的镁化白云石和含主要成分为 MgO 的菱镁石两种矿石的煅后料。

将两种煅后料按比例进行配料，两种物料的配料比例按其混合后的 CaO 与 MgO 的摩尔比为 1：6，如果原矿物原料中还有其他杂质，如 SiO_2 ，要按 SiO_2 在高温反应中与 CaO 反应生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 消耗原料中的 CaO，对两种煅后料的原料配比进行修正。

将上述两种煅后料按上述配料配好后在球磨机上混合和磨细成细粉后，按比化学反应式（1）的理论配入量多 3~10% 的量配入铝粉，然后混合均匀，压制成团，然后将此团块置于带有镁结晶器的高温真空还原反应炉内，在小于 20Pa 和 900~1250℃ 温度的条件下，使反应物料进行反应，反应得到两种产物，一种是气态的金属镁，气态的金属镁在结晶器上冷凝结晶成金属镁，另一种反应产物其主要化学组成为 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ，以及少量的 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

实施例 3

以石灰石和菱镁石为原料，以铝粉为还原剂，高温真空还原制取金属镁。

假定两种原料的主要化学成分分别为 CaCO_3 和 MgCO_3 ，其中的杂质含量很少，可忽略不计。

将上述两种矿物原料分别在 $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ （石灰石）和 $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧成 CaO 和 MgO 。

煅烧成的 CaO 和 MgO 按摩尔比 1：6 进行配料，然后进行混合磨细，如原料中存在有其它化学杂质，在高温条件下与原料中的 CaO 和 MgO 反应造成配料中的 CaO 和 MgO 部分消耗时，可适当地对两种煅烧后的矿物配料的配比进行调整和修正。

将磨细后的上述两种煅烧后的矿物配料与超过按反应方程式（1）的理论量过量 3~10% 的铝粉还原剂混合均匀后压制成团块，然后将此团块置入带有镁结晶器的高温真空反应炉内，在小于 20Pa 和 $900\text{--}1250^\circ\text{C}$ 温度的条件下，使反应物料进行反应，反应是生成的气态的金属镁，在结晶器上冷凝结晶成金属镁。

实施例 4

以白云石和菱镁矿为原料，以 Al-Si 合金为还原剂高温真空还原制取金属镁。

在此实施例中的 Al-Si 合金主要是回收的含硅的铸造 Al-Si 合金。假定这种铸造用的铝硅合金为共晶铝硅合金，合金中硅的含量为 12%。

首先将上述两种矿物原料分别在 $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ （白云石）和 $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ （菱镁石）的温度下进行煅烧，白云石煅烧后产物为 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ ，菱镁石煅烧产物为 MgO 。

用磨细后的煅后白云石与煅后菱镁石进行配料，然后配入还原剂 Al-Si 合金粉。由于使用的还原剂为含 12%Si 的共晶铝硅合金的还原剂，因此煅后白云石和煅后菱镁石的配料量分别按照还原剂中的 Al 和 Si 在高温还原反应中所参与的反应进行配料，其中合金中 Al 的还原反应对原料的配料要求，按所配得的混合物料中 CaO 和 MgO 的摩尔比 1：6；而合金中 Si 的还原反应剂的配入量按混合料中 CaO 与 MgO 的摩尔比为 1：1 进行配料。由于两种矿物原料中的主要杂质为 SiO_2 ，因此在配料中要考虑到在高温反应过程中 SiO_2 与白云石煅烧后料中的 CaO 反应会生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的化合物造成原料配比中的 CaO 的损失，因此配料中要对 SiO_2 而造成的 CaO 损失加以修正。

在此实施例中，还原剂使用回收的铸造铝硅合金，合金中 Al 和 Si 都是还原剂，其中的 Al 在高温真空反应炉中按化学反应式（1）参与对物料的还原反应，而合金中的 Si 按化学反应式（2）参与物料的还原反应，同时按铝硅合金中的成分按反应式（1）和（2）计算共同配料，考虑到还原剂合金中可能存在氧化物杂质以及原料中的某些金属氧化物杂质在高温还原

反应中参与和铝和硅的反应而造成还原剂的损失，因此，还原剂的配料量需大于按反应式计算的理论配料量 3~10%。按上述配料量配出的白云石煅后料和菱镁石煅后料放入球磨机内进行混合和磨细，之后再配入还原剂（还原剂以细粉的方式加入到物料中）混合均匀，然后压制成团块，将团块放入带有镁结晶器的高温真空反应炉内，在小于 20Pa 和 900-1250℃温度的条件下，使反应物料进行反应，反应生成的气态的金属镁，在结晶器上冷凝结晶成金属镁。

实施例 5

以白云石和菱镁矿石为原料，以铝粉为还原剂真空还原金属镁。

将 CaCO_3 与 MgCO_3 摩尔比为 1:1 的白云石在 1000-1200℃的温度下煅烧制得 CaO 和 MgO 摩尔比为 1:1 的物料，将菱镁矿石（主要成分为 MgCO_3 ）在 800~1000℃的温度条件下进行煅烧，制得氧化镁物料。然后按化学反应方程式（1），将白云石煅后产物 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 与菱镁矿石的煅后产物 MgO 进行配料，使煅后白云石与煅后菱镁石混合物中 CaO 和 MgO 的摩尔比为 1:18，当两种矿物中含有某些其它的金属和非金属杂质时，应考虑杂质对反应物的影响，对上述配料进行适当的修正，如原料中存在着 SiO_2 杂质含量时，应考虑 SiO_2 在高温反应时会与白云石中的 CaO 反应生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物，因此在这种情况下，两种煅烧后的原料的配比中应适当提高原料配料中 CaO 的摩尔量，或适当减少 MgO 的配入量。

将上述两种煅后料按上述比例配好后，放入球磨机中进行磨细，也可以将上述两种煅后料分别进行磨细然后再将上述配料混合均匀。

将上述均匀混合后的磨细料，按化学反应式（1）中原料与还原剂的配比起配入铝粉，铝粉的配入量应比理论配入量多 3-10%。实际配入量之所以要比理论配入量多是因为还原剂铝粉在还原反应中还会还原反应物料中的某些金属杂质而使还原剂铝粉产生额外的消耗。

将还原反应物料和还原剂铝粉进行充分混合后，压制成团或其它形状的块状料，然后将这些混有还原剂铝粉的团块料放入带有镁结晶器的高温真空反应炉内，在小于 20 Pa 以下的真空压力和 1150-1350℃的温度条件下，物料中的 CaO ， MgO 和 Al 反应生成的气态金属镁，在镁结晶器上冷凝结晶成结晶镁。

实施例 6

以白云石和菱镁矿石为原料，以铝粉为还原剂真空还原金属镁。

将 CaCO_3 与 MgCO_3 摩尔比为 1:1 的白云石在 1000-1200℃的温度下煅烧制得 CaO 和 MgO 摩尔比为 1:1 的物料，将菱镁矿石（主要成分为 MgCO_3 ）在 800~1000℃的温度条件下进行煅烧，制得氧化镁物料。然后按化学反应方程式（1），将白云石煅后产物 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 与菱镁矿

石的煅后产物 MgO 进行配料，使煅后白云石与煅后菱镁石混合物中 CaO 和 MgO 的摩尔比为12:21，当两种矿物中含有某些其它的金属和非金属杂质时，应考虑杂质对反应物的影响，对上述配料进行适当的修正，如原料中存在着 SiO_2 杂质含量时，应考虑 SiO_2 在高温反应时会与白云石中的 CaO 反应生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物，因此在这种情况下，两种煅烧后的原料的配比中应适当提高原料配料中 CaO 的摩尔量，或适当减少 MgO 的配入量。

将上述两种煅后料按上述比例配好后，放入球磨机中进行磨细，也可以将上述两种煅后料分别进行磨细然后再将上述配料混合均匀。

将上述均匀混合后的磨细料，按化学反应式(1)中原料与还原剂的配比配入铝粉，铝粉的配入量应比理论配入量多3-10%。实际配入量之所以要比理论配入量多是因为还原剂铝粉在还原反应中还会还原反应物料中的某些金属杂质而使还原剂铝粉产生额外的消耗。

将还原反应物料和还原剂铝粉进行充分混合后，压制成团或其它形状的块状料，然后将这些混有还原剂铝粉的团块料放入带有镁结晶器的高温真空反应炉内，在小于20 Pa以下的真空压力和900-1250℃的温度条件下，物料中的 CaO ， MgO 和Al反应生成的气态金属镁。

实施例7

以白云石和菱镁矿石为原料，以铝粉为还原剂真空还原金属镁。

将 CaCO_3 与 MgCO_3 摩尔比为1:1的白云石在1000-1200℃的温度下煅烧制得 CaO 和 MgO 摩尔比为1:1的物料，将菱镁矿石（主要成分为 MgCO_3 ）在800-1000℃的温度条件下进行煅烧，制得氧化镁物料。然后按化学反应方程式(1)，将白云石煅后产物 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 与菱镁矿石的煅后产物 MgO 进行配料，使煅后白云石与煅后菱镁石混合物中 CaO 和 MgO 的摩尔比为1:3，当两种矿物中含有某些其它的金属和非金属杂质时，应考虑杂质对反应物的影响，对上述配料进行适当的修正，如原料中存在着 SiO_2 杂质含量时，应考虑 SiO_2 在高温反应时会与白云石中的 CaO 反应生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物，因此在这种情况下，两种煅烧后的原料的配比中应适当提高原料配料中 CaO 的摩尔量，或适当减少 MgO 的配入量。

将上述两种煅后料按上述比例配好后，放入球磨机中进行磨细，也可以将上述两种煅后料分别进行磨细然后再将上述配料混合均匀。

将上述均匀混合后的磨细料，按化学反应式(1)中原料与还原剂的配比配入铝粉，铝粉的配入量应比理论配入量多3~10%。实际配入量之所以要比理论配入量多是因为还原剂铝粉在还原反应中还会还原反应物料中的某些金属杂质而使还原剂铝粉产生额外的消耗。

将还原反应物料和还原剂铝粉进行充分混合后，压制成团或其它形状的块状料，然后将

这些混有还原剂铝粉的团块料放入带有镁结晶器的高温真空反应炉内,在小于 20 Pa以下的真空压力和 900-1250℃的温度条件下,物料中的CaO, MgO和Al反应得到两种产物,一种是反应生成的气态金属镁,气态的金属镁在镁结晶器上冷凝结晶成结晶镁,另一种反应产物其主要化学组成为CaO · Al₂O₃。

实施例 8

原料同实施例 7,还原剂采用铝镁合金粉,原料配比方式同实施例 7,还原剂计量方式同实施例 7,反应方式同实施例 7,还原剂中的镁最终形成结晶金属镁。

权利要求书

1、一种以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法，其特征在于按以下步骤进行：

(1) 以白云石、菱镁矿石、水镁石和石灰石为原料，分别进行煅烧，其中白云石的煅烧温度为 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 物料；菱镁矿石的煅烧温度为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 MgO 物料；水镁石的煅烧温度为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 MgO 物料；石灰石的煅烧温度为 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 CaO 物料；将上述四种物料中的两种或两种以上混合，配制成 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的原料；

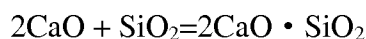
(2) 将上述配制的原料在球磨机中磨细至 100 目以下并混合均匀，获得待还原粉料；

(3) 在待还原粉料中加入还原剂，还原剂为粒度在 1mm 以下的铝粉或铝合金粉，制成反应物料，还原剂的加入量为反应理论所需用量的 1.03~1.1 倍；所述的铝合金粉为铝硅合金粉或铝镁合金粉；

(4) 将反应物料压制成团状或块状；

(5) 将团状或块状反应物料置于带有镁结晶器的高温真空还原反应炉内进行真空还原反应，反应炉内压力小于 30Pa，反应温度 $900\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，反应生成气态金属镁在镁结晶器上冷凝结晶成金属镁。

2、根据权利要求 1 所述的以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法，其特征在于所述的原料中存在 SiO_2 杂质或采用的还原剂铝合金中存在硅组分时，煅烧后配制原料时提高 CaO 的加入量，或降低 MgO 的加入量，通过计算 SiO_2 与 CaO 反应后剩余的 CaO 符合步骤 (1) 的配比要求； SiO_2 与 CaO 反应的方程式为：



3、根据权利要求 1 所述的以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法，其特征在于所述的还原剂为工业铝粉、工业铝硅合金粉或工业铝镁合金粉，或回收的铝、铝硅合金或铝镁合金制备的粉料。

4、根据权利要求 1 所述的以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法，其特征在于所述的 MgO/CaO 摩尔比大于 1，其摩尔比可选择 1.5~18。

经修改的权利要求

国际局收到日：2011年7月13日(13.07.2011)

1、一种以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法，其特征在于：

以白云石、菱镁矿石为原料，以铝粉为还原剂，真空还原制取金属镁包括以下步骤：

(1) 煅烧原料矿石

将白云石和菱镁矿石分别进行煅烧，其中白云石的煅烧温度为 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 物料；菱镁矿石的煅烧温度为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 MgO 物料；

(2) 配料

将煅烧后获得的两种物料，按 MgO/CaO 摩尔比为 $6\sim 18$ 混合配制成原料，在球磨机中磨细至 100 目以下，并均匀混合成待还原粉料；

(3) 加还原剂

在待还原粉料中加入还原剂，还原剂为粒度在 1mm 以下的铝粉，制成反应物料，还原剂的加入量为反应理论所需用量的 1.03~1.1 倍；

(4) 制团

将反应物料压制成团状或块状；

(5) 还原

将团状或块状反应物料置于带有镁结晶器的高温真空还原反应炉内进行真空还原反应，反应炉内压力小于 30Pa，反应温度 $900\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，反应生成气态金属镁，在镁结晶器上冷凝结晶成金属镁。

2、一种以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法，其特征在于：

以白云石、菱镁矿石为原料，以 Al-Si 合金为还原剂，真空还原制取金属镁包括以下步骤：

(1) 煅烧原料矿石

将白云石和菱镁矿石分别进行煅烧，其中白云石的煅烧温度为 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ 物料，菱镁石煅烧温度为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 MgO 物料；

(2) 配料

将煅烧后获得的两种物料进行配料，煅烧后白云石和煅烧后菱镁石的配料量分别按照还原剂中 Al 和 Si 在高温还原反应中所参与的反应进行配料，其中含金中 Al 的还原反应对原料的配料要求，按所配得的混合物料中 CaO 和 MgO 的摩尔比 1: 6，而含金中 Si 的还原反应剂的配入量按混合料中 CaO 与 MgO 的摩尔比 1: 1 进行配料，然后在球磨机中磨细至 100 目以下，

并均匀混合成待还原物料;

(3) 加还原剂

在待还原粉料中加入还原剂, 还原剂为 1mm 以下的 Al—Si 合金粉, 制成反应物料, 还原剂的加入量需大于按反应式计算的理论配料量的 3~10%;

(4) 制团

将反应物料混合均匀压制成团块状;

(5) 还原

将团块反应物料放入带有镁结晶器的高温真空反应炉内, 在压力小于 20Pa 和温度为 900~1250℃的条件下, 进行真空还原反应, 生成气态金属镁, 在结晶器上冷疑结晶成金属镁。

3、一种以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法, 其特征在于:

以白云石、菱镁矿石为原料, 以 Al—Mg 合金为还原剂, 真空还原制取金属镁包括以下步骤:

(1) 煅烧原料矿石

将白云石和菱镁矿石分别进行煅烧, 其中白云石的煅烧温度为 1000~1200℃, 获得 MgO/CaO 摩尔比 1: 1 的物料, 将菱镁矿石在 800~1000℃的温度下进行煅烧, 制得含 MgO 物料;

(2) 配料

将煅烧后获得的两种物料按 MgO/CaO 的摩尔比为 3: 1 配料, 并在球磨机中磨细, 混合均匀;

(3) 加还原剂

将均匀混合后的磨细料按化学反应程序式原料与还原剂的配比加入铝镁合金粉, 还原剂的加入量比理论加入量多 3~10%;

(4) 制团

将反应物料混合均匀压制成团块状;

(5) 还原

将团块状的反应物料置于带有镁结晶器的高温真空反应炉内, 在小于 20Pa 以下的真空压力, 900~1250℃的温度条件下高温真空还原, 生成气态金属镁, 进而在镁结晶器上冷疑结晶成镁。

4、一种以铝或铝合金为还原剂以 MgO/CaO 摩尔比大于 1 的物料为原料真空还原制取金属镁的方法，其特征在于：

以镁化白云石、菱镁矿石为原料，以铝粉为还原剂，真空还原制取金属镁包括以下步骤：

(1) 煅烧原料矿石

以镁化白云石和菱镁矿石分别进行煅烧，其中镁化白云石的煅烧温度为 $1000\sim 1150^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 MgO 和 CaO 的物料，菱镁石的煅烧温度为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，煅烧后获得含 MgO 的物料；

(2) 配料

将煅烧后获得的两种物料按 MgO/CaO 的摩尔比为 6: 1 配料，并在球磨机中磨细，混合均匀；

(3) 加还原剂

按化学反应方程式的理论配入量多加 3~10% 的量加入铝粉，制成反应物料；

(4) 制团

将反应物料混合均匀压制成团块状；

(5) 还原

将团块状反应物料置于带有镁结晶器的高温真空还原反应炉内，在小于 20Pa 和 $900\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 温度的条件下，进行还原反应，获得气态金属镁，在结晶器上冷凝成金属镁。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/073128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C22B26, C22B5, C22B1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI: Al, Mg, dolomite, magnesite, brucite, giobertite, aluminum, magnesium, calcin+, reduct+, vacuum, crystal+, briquet+

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN100338243C (LU ZHONGSHENG) 19 Sep. 2007 (19.09.2007) embodiment 2	1-4
A	US4240825A (VASIPARI KI et al.) 23 Dec. 1980(23.12.1980) the whole document	1-4
A	GB608573A(DOMINION MAGNESIUM LTD) 16 Sep. 1948(16.09.1948) the whole document	1-4
A	CN101597696A (DENG FENG POWER PLANT GROUP ALU) 09 Dec. 2009(09.12.2009) the whole document	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 Nov. 2010(15.11.2010)	Date of mailing of the international search report 30 Dec. 2010 (30.12.2010)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer YAO Wendong Telephone No. (86-10)62084733

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/073128

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN100338243C	19.09.2007	CN1730685A	08.02.2006
US4240825A	23.12.1980	GB2055785A	11.03.1981
		NO792488A	23.02.1981
		DK7903209A	16.03.1981
		JP56026754A	14.03.1981
		FR2463190A	27.03.1981
		CA1115065A	29.12.1981
		GB2055785B	23.02.1983
		IT1122751B	23.04.1986
		JP1011585B	27.02.1989
		JP1072946A	17.03.1989
		JP3001253B	10.01.1991
GB608573A	16.09.1948	None	
CN101597696A	09.12.2009	CN101597696B	25.08.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/073128

Continuation of: the second sheet, A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B26/22 (2006.01) i

C22B5/04 (2006.01) i

C22B1/16 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2010/073128

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C22B26, C22B5, C22B1

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI: 白云石, 菱镁矿, 水镁石, 铝, 煅烧, 还原, 真空, 结晶, 镁, Al, Mg, dolomite, magnesite, brucite, giobertite, aluminum, magnesium, calcin+, reduc+, vacuum, crystal+, briquet+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN100338243C (路忠胜) 19.9 月 2007 (19.09.2007) 实施例 2	1-4
A	US4240825A (VASIPARI KI 等) 23.12 月 1980(23.12.1980) 全文	1-4
A	GB608573A(DOMINION MAGNESIUM LTD) 16.9 月 1948(16.09.1948) 全文	1-4
A	CN101597696A (登封电厂集团铝合金有限公司) 09.12 月 2009(09.12.2009) 全文	1-4

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
15.11 月 2010(15.11.2010)

国际检索报告邮寄日期
30.12 月 2010 (30.12.2010)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

授权官员

姚文东
电话号码: (86-10) **62084733**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2010/073128

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN100338243C	19.09.2007	CN1730685A	08.02.2006
US4240825A	23.12.1980	GB2055785A	11.03.1981
		NO792488A	23.02.1981
		DK7903209A	16.03.1981
		JP56026754A	14.03.1981
		FR2463190A	27.03.1981
		CA1115065A	29.12.1981
		GB2055785B	23.02.1983
		IT1122751B	23.04.1986
		JP1011585B	27.02.1989
		JP1072946A	17.03.1989
		JP3001253B	10.01.1991
GB608573A	16.09.1948	无	
CN101597696A	09.12.2009	CN101597696B	25.08.2010

续栏:

第 2 页, A.主题的分类

C22B26/22 (2006.01) i

C22B5/04 (2006.01) i

C22B1/16 (2006.01) n