(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
2018 年 12 月 27 日 (27.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/233689 A1

(51) 国际专利分类号:
C01F 7/02 (2006.01) *C01D 1/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/092425

(22) 国际申请日: 2018 年 6 月 22 日 (22.06.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710487193.1 2017年6月23日 (23.06.2017) CN

(71) 申请人: 东 北 大 学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。

(72) 发明人: 于海燕 (YU, Haiyan); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。
潘晓林 (PAN, Xiaolin); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 吴艳 (WU, Yan); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。 毕诗文 (BI, Shiwen); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。

(74) 代理人: 北京易捷胜知识产权代理事务所（普通合伙） (BEIJING EASY JOY SOON IP AGENT LTD); 中国北京市海淀区苏州街长远天地大厦A2座1212, Beijing 100080 (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING METALLURGICAL-LEVEL ALUMINUM OXIDE BY TREATING BAYER PROCESS-BASED RED MUD BY USING ONE-STEP ALKALI HEAT PROCESS OF ANDRADITE

(54) **发明名称**: 钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法

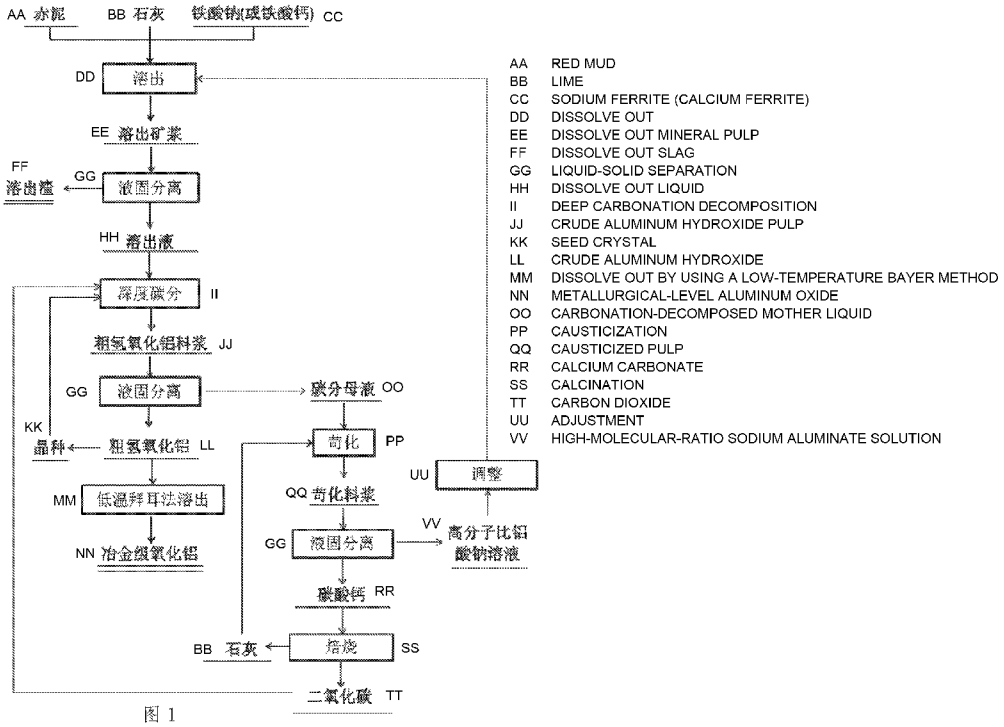


图 1

(57) **Abstract:** Provided is a method for preparing metallurgical-level aluminum oxide by treating bayer process-based red mud by using a one-step alkali heat process of andradite. The method comprises the following steps: S1, mixing red mud, sodium ferrite or calcium ferrite, active lime and circulating mother liquid to prepare raw material mineral pulp; S2, performing alkaline heat dissolving-out reaction on the raw material mineral pulp, so as to obtain dissolved-out mineral pulp; S3, diluting the dissolved-out mineral pulp,

WO 2018/233689 A1

[见续页]

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

and allowing the diluted liquid to experience liquid-solid separation, so as to obtain dissolved-out slag and dissolved-out liquid; S4, introducing carbon dioxide gas into the dissolved-out liquid, and carrying carbon decomposition, so as to obtain crude aluminum hydroxide and a carbonation-decomposed mother liquid; S5, treating the crude aluminum hydroxide by using a bayer process, so as to obtain the metallurgical-level aluminum oxide; and S6, causticizing the carbonation-decomposed mother liquid by using lime milk, obtaining a high-molecular-ratio sodium aluminate solution with, and adjusting into a circulating mother liquid for being dissolved out. In the method, the aluminum oxide in the red mud is recycled, the alkaline content in the red mud is reduced, the solid wastes are recycled, and the green utilization effect of resources is achieved.

(57) 摘要：提供一种钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，包括下述步骤，S1：将赤泥、铁酸钠或铁酸钙、活性石灰及循环母液混合制备成原料矿浆；S2：将原料矿浆进行碱热溶出反应，反应后得到溶出矿浆；S3：将溶出矿浆进行稀释并将稀释液进行液固分离，得到溶出渣和溶出液；S4：向溶出液中通入二氧化碳气体进行碳分，得到粗氢氧化铝和碳分母液；S5：将粗氢氧化铝进行拜耳法处理，得到冶金级氧化铝；S6：将碳分母液采用石灰乳进行苛化，得到高分子比铝酸钠溶液后再调整成循环母液用于溶出。该方法回收了赤泥中的氧化铝，降低了赤泥中的碱含量，实现了固体废弃物的回收利用，达到了资源绿色利用的效果。

说 明 书

钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法

技术领域

本发明属于氧化铝生产的技术领域，具体涉及一种钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法。

背景技术

赤泥是氧化铝在生产过程中产生的废渣，因含有大量氧化铁而呈红色，故被称为赤泥。赤泥的产出量，因矿石品位、生产方法、技术水平而异。目前，每生产 1t 氧化铝，伴随着就会产生 1.0～1.7t 的赤泥，目前累积堆存的赤泥超过三亿吨。大量的赤泥不能得到有效利用，只能依靠大面积的堆场堆放，不但占用了大量土地，同时因为赤泥的高碱性，也对环境造成了严重污染。截止到 2016 年，累计堆存量达 4 亿吨以上，成为一大环保隐患。

由于氧化铝的生产方法不同，其生产的赤泥成分、性质、物相各异。拜耳法产生的赤泥中碱金属含量高；烧结法和联合法产生的赤泥 CaO 含量高，碱和铁含量较低。这种差异决定了赤泥利用的不同方法。

现在在赤泥的综合利用方面，主要包括两个方面：一是提取赤泥中的有用组分，回收高价金属，如回收氧化铁、氧化铝、氧化钠、氧化硅、氧化钙、氧化锌等。二是将赤泥作为原材料用于制造低附加值的建筑材料，如做墙体材料、水泥、微晶玻璃等。但是由于赤泥中的碱含量较高，不利于赤泥在建筑材料中的应用。

目前关于从赤泥中回收铝的方法主要有浮选，石灰烧结法及浸出等工艺。范先锋等人对拜耳法赤泥进行了浮选工艺研究。小型闭路浮选试验表明，可以丢弃 45.74%的赤泥，回收 65.52%的 Al_2O_3，其中铝硅比为 7.53 的占 62.01%，可直接返回拜尔法溶浸，而铝硅比 4.78 的占 2.86%，

可作为烧结法的原料。周秋生等采用烧结法处理拜耳法高铁赤泥回收其中的氧化铝，熟料中的 Al_2O_3 回收率可达 85%~90%。鲁桂林等研究了采用盐酸浸出赤泥中的氧化铝的工艺，采用二次浸出，其中氧化铝的浸出率可达 89.0%。郑秀芳用碱石灰烧结法处理泡合的拜耳法赤泥和烧结法硅渣，氧化铝和氧化钠溶出率分别大于 95%和 97%。

关于赤泥脱碱的方法主要有石灰脱碱法、水洗脱碱法、盐类脱碱法、悬浮碳化脱碱法、石灰—硫酸联合脱碱法及其他新型脱碱方法，如离子膜脱碱法、细菌脱碱法和火法脱碱。然而，上述脱碱方法均存在不同程度的问题，在常压下石灰脱碱法效果不理想而在高压下则成本较高；水洗法脱除效率较低，仅能洗掉附着碱而对结合碱无效；氯化镁和氯化铵脱碱法中的氯离子会腐蚀设备并不利于后续赤泥的应用；CO_2 悬浮脱碱法，其中的 CO_2 仅对赤泥中的 $Na_2O·Al_2O_3$、Na_2SiO_3 和 Na_2CO_3 起作用，却对 $Na_2O·Al_2O_3·1.7SiO_2·nH_2O$ 不起作用，而赤泥中大部分的钠是以 $Na_2O·Al_2O_3·1.7SiO_2·nH_2O$ 的形态存在，因此该方法脱除效率不高；石灰—硫酸联合脱碱法中，酸法与碱法并存，易浪费原料，同时工艺较复杂，且使用了高压釜，成本较高。

发明内容

（一）要解决的技术问题

为了解决现有技术的上述问题，本发明的目的在于提供一种钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，对赤泥进行脱碱提铝的工艺，即将赤泥、铁酸钠（或铁酸钙）及活性石灰混合后高温溶出，高温溶出过程中铝和钠以铝酸钠形式进入溶液，而硅、铁和钙以钙铁榴石的形式留在溶出渣中。本发明的方法不仅回收了赤泥中的氧化铝和氧化钠，使溶出渣中的碱含量降低到 0.5%以下，可大宗消化赤泥。

（二）技术方案

为了达到上述目的，本发明采用的主要技术方案包括：

一种钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方

法，包括下述步骤，

S1：将赤泥、铁酸钠或铁酸钙、活性石灰及循环母液混合制备成原料矿浆；

S2：将原料矿浆进行碱热溶出反应，反应结束后得到溶出矿浆；

S3：将溶出矿浆进行稀释得到稀释液，将稀释液进行液固分离，得到溶出渣和溶出液，其中：溶出液为铝酸钠溶液；

S4：向铝酸钠溶液中通入二氧化碳气体进行碳分，得到粗氢氧化铝和碳分母液；

S5：将所述粗氢氧化铝进行拜耳法处理，得到冶金级氧化铝；

S6：将步骤 S4 中得到的碳分母液采用石灰乳进行苛化，得到苛化料浆，将苛化料浆进行液固分离，得到高分子比铝酸钠溶液和碳酸钙，将高分子比铝酸钠溶液进行调制，作为步骤 S1 中的循环母液。

优选地，在赤泥、铁酸钠或铁酸钙、活性石灰组成的原料矿中，各形态存在的铁、铝、钙、硅总量分别以氧化物计，配料配方如下：

氧化铁的总量与氧化铝的总量的摩尔比为 0.5~1.5：1

氧化钙的总量与氧化硅的总量的摩尔比为 1~3：1

优选地，步骤 S1 中，原料矿浆的液固比为 2~5:1。

优选地，步骤 S1 中，循环母液中的苛碱浓度为 150~250g/L，分子比为 5~25。

优选地，步骤 S2 中溶出反应的温度为 150~250℃，反应时间为 0.5~2h。

优选地，步骤 S4 中，向低分子比铝酸钠内通入二氧化碳气体并加入晶种进行碳分，得到粗氢氧化铝料浆后进行液固分离，得到碳分母液和粗氢氧化铝。

步骤 S4 中碳分温度为 60~90℃，碳分终点为分解率达到 90%以上，晶种添加系数为 0~1.0。

优选地，所述方法还包括：

步骤 S7：将步骤 S3 中的溶出渣进行洗涤并固液分离，得到钙铁榴石型渣和洗涤液；

步骤 S8：将所述洗涤液用于步骤 S3 中稀释所述溶出矿浆。

优选地，所述方法还包括步骤 S9：将步骤 S6 中得到的碳酸钙进行焙烧分解，得到二氧化碳气体和氧化钙，得到的二氧化碳气体用于步骤 S4 中碳分处理，得到的氧化钙用于步骤 S6 中苛化处理。

优选地，步骤 S1 中的铁酸钠是含铁原料与工业碳碱烧结而成；铁酸钙是含铁原料与石灰烧结而成。

（三）有益效果

与现有技术相比，本发明的方法不仅回收了赤泥中的氧化铝和氧化钠，还使溶出渣中的碱含量降低到 0.5%以下，溶出渣的主要成分为钙铁榴石，这种无碱钙铁榴石适合炼钢过程的铁酸钙添加剂、做自应力、高强度、速凝硅酸盐水泥和高速公路、机场跑道等高强度混凝土的理想骨料，也是微晶玻璃、硅肥等附加值较高产品的潜在原料，实现了赤泥的回收利用，达到了资源绿色利用的效果；产品为冶金级氧化铝，可直接做电解铝原料。

附图说明

图 1 为本发明钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法的工艺流程图。

具体实施方式

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明，而不用于限制本发明的范围。

本发明实施例所用的赤泥为拜耳法赤泥，赤泥中含有氧化铝和二氧化硅。赤泥、铁酸钠或铁酸钙和石灰组成的原料矿中，总氧化铁与总氧化铝的的摩尔比以下简写为 F/A；总氧化钙与总氧化硅的摩尔比以下简写为 C/S；原料矿浆液固质量比以下简写为 L/S。

钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，是指溶出渣为钙铁榴石型渣，一步碱热法是指利用碱液（循环母液）对氧化铝进行一步水热溶出处理的方法，生产的产品为冶金级氧化铝。

实施例 1

本实施例采用水硬铝石拜耳法赤泥，主要化学成分（质量百分比，wt%）为：氧化铝（Al_2O_3） 21.62%，二氧化硅（SiO_2） 16.11%，氧化钠（Na_2O） 7.08%，氧化钙（CaO） 16.50%，全铁（TFe） 14.80%，其铝硅比为 1.34；

铁酸钠为含铁原料与工业烧碱烧结而成；

循环母液中的苛碱浓度为 240g/L，分子比为 25；

F/A=0.6：1；

C/S=2.5：1。

按照本图 1 所示的本发明钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产铝酸钠的方法：

S1：将赤泥、铁酸钠和活性石灰混合后，按照 L/S=4:1 的比例与循环母液混合制备成原料浆；

S2：将原料矿浆进行碱热溶出反应，溶出反应温度为 200℃，溶出反应时间为 1h，反应结束后得到溶出矿浆；

S3：将溶出矿浆稀释得到稀释液，将稀释液进行液固分离，得到溶出渣和溶出液，其中溶出液为铝酸钠溶液；

S4：将铝酸钠在 80℃、晶种添加系数为 0.8 的条件下，通入二氧化碳气体进行碳分（碳酸化分解）至分解率达到 95%，得到粗氢氧化铝料浆，并进行液固分离，得到碳分母液和粗氢氧化铝；

S5：将步骤 S4 中得到的粗氢氧化铝进行拜耳法处理，得到冶金级氧化铝；

S6：将步骤 S4 中得到的碳分母液采用石灰乳进行苛化，得到苛化料浆，将苛化料浆进行液固分离，得到高分子比铝酸钠溶液和碳酸钙，将

高分子比铝酸钠溶液进行调制，作为步骤 S1 中的循环母液；

本步骤中，将碳分母液进行苛化处理后，得到的高分子比铝酸钠溶液调整后能够作为循环母液参与其他工艺流程，使得工艺流程无外排无污染；

S7：将步骤 S3 中的溶出渣进行洗涤并固液分离，得到钙铁榴石型赤泥和洗涤液；

本步骤中，经过处理得到了无碱钙铁榴石型渣，使赤泥中的硅与加入的铁和钙以钙铁榴石的形式留在溶出渣中，钙铁榴石型渣中碱含量降至 0.5%以下，铝硅比降至 0.5。不仅回收了赤泥中的氧化铝和氧化钠，还使得无碱钙铁榴石型赤泥渣，因碱含量的降低得到了有效利用，如用于炼钢过程的铁酸钙添加剂、做自应力、高强度、速凝硅酸盐水泥和高速公路、机场跑道等高强度混凝土的理想骨料，以及作为微晶玻璃、硅肥等附加值较高产品的潜在原料；

S8：将洗涤液用于步骤 S3 中稀释所述溶出矿浆；

本步骤产生的洗涤液为废液，但将洗涤液返回到步骤 S3 中用于稀释溶出矿浆，既减少了废液的处理和排放，又达到了重复利用的效果，达到了物料的回收再利用；

S9：将步骤 S6 中得到的碳酸钙在 1000℃下进行煅烧分解，得到二氧化碳气体和氧化钙，二氧化碳气体返回步骤 S5 中碳分处理，得到的氧化钙返回步骤 S6 中苛化工序；

本步骤中，碳酸钙的分解再利用，实现了资源的回收利用，避免了资源的浪费，节约了成本。

得到的冶金级氧化铝即为产品。

实施例 2

本实施例采用拜耳法赤泥，主要化学成分（质量百分比，wt%）为：氧化铝（Al_2O_3） 23.35%，二氧化硅（SiO_2） 23.23%，氧化钠（Na_2O）

15.61%，氧化钙（CaO） 0.51%，全铁（TFe） 16.16%，二氧化钛（TiO_2）5.37%，其铝硅比为 1.01；

铁酸钙为含铁原料与工业石灰烧结而成；

循环母液中的苛碱浓度为 240g/L，分子比为 20；

F/A=1：1；

C/S=3.0：1。

按照如图 1 所示的本发明钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产铝酸钠的方法：

S1：将赤泥、铁酸钙和石灰混合后，按照 L/S=5:1 的比例与循环母液混合制备成原料浆（注意：配石灰时应考虑到原料中的 TiO_2 与石灰反应生成钛酸钙的影响）；

S2：将原料矿浆在反应釜中进行溶出反应，溶出反应温度为 250℃，溶出反应时间为 1h，反应结束后得到溶出矿浆；

经过本步骤的溶出反应，氧化铝提取率能够达到 80%以上；

S3：将溶出矿浆稀释得到稀释液，将稀释液进行液固分离，得到溶出渣和溶出液，其中溶出液为低分子比铝酸钠溶液；

S4：将低分子比铝酸钠在 80℃、晶种添加系数为 0.8 的条件下，通二氧化碳并加入晶种进行碳分，碳分终点为分解率 95%以上。碳分得到粗氢氧化铝料浆后进行液固分离，得到碳分母液和粗氢氧化铝；

S5：将步骤 S4 中得到的粗氢氧化铝进行拜耳法处理，得到冶金级氧化铝；

S6：将步骤 S4 中得到的碳分母液采用石灰乳进行苛化，得到苛化料浆，将苛化料浆进行液固分离，得到高分子比铝酸钠溶液和碳酸钙，将高分子比铝酸钠溶液进行调制，作为步骤 S1 中的循环母液；

本步骤中，将碳分母液进行处理，得到的高分子铝酸钠溶液调整后能够作为循环母液参与其他工艺流程，使得工艺流程无外排无污染；

S7：将步骤 S3 中的溶出渣进行洗涤并固液分离，得到钙铁榴石型赤

泥和洗涤液；

本步骤中，经过处理得到了无碱钙铁榴石型渣，使赤泥中的硅与加入的铁和钙以钙铁榴石的形式留在溶出渣中，铁榴石型渣中碱含量降至0.5%以下，铝硅比降至0.5。不仅降低了赤泥中的碱含量，还使得无碱钙铁榴石型渣因碱含量的降低得到了有效利用，如用于炼钢过程的铁酸钙添加剂、做自应力、高强度、速凝硅酸盐水泥和高速公路、机场跑道等高强度混凝土的理想骨料，以及作为微晶玻璃、硅肥等附加值较高产品的潜在原料；

S8：将洗涤液用于步骤S3中稀释所述溶出矿浆；

本步骤产生的洗涤液为废液，但将洗涤液返回到步骤S3中用于稀释溶出矿浆，既减少了废液的处理和排放，又达到了重复利用的效果，达到了物料的回收再利用；

S9：将步骤S6中得到的碳酸钙在1000℃下进行煅烧分解，得到二氧化碳气体和氧化钙，二氧化碳气体返回步骤S5中碳分处理，得到的氧化钙返回步骤S6中苛化工序；

本步骤中，碳酸钙的分解再利用，实现了资源的回收利用，避免了资源的浪费，节约了成本。

得到的冶金级氧化铝即为产品。

本发明的方法不仅回收了赤泥中的氧化铝，还降低了赤泥中的碱含量，实现了固体废弃物的回收利用，达到了资源绿色利用的效果。

权 利 要 求 书

1、一种钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，其特征在于：包括下述步骤，

S1：将赤泥、铁酸钠或铁酸钙、活性石灰及循环母液混合制备成原料矿浆；

S2：将原料矿浆进行碱热溶出反应，反应结束后得到溶出矿浆；

S3：将溶出矿浆进行稀释得到稀释液，将稀释液进行液固分离，得到溶出渣和溶出液，其中溶出液为铝酸钠溶液；

S4：向所述铝酸钠溶液中通入二氧化碳气体进行碳分，得到粗氢氧化铝和碳分母液；

S5：将所述粗氢氧化铝进行拜耳法处理，得到冶金级氧化铝；

S6：将步骤 S4 中得到的碳分母液采用石灰乳进行苛化，得到苛化料浆，将苛化料浆进行液固分离，得到高分子比铝酸钠溶液和碳酸钙，将高分子比铝酸钠溶液进行调制，作为步骤 S1 中的循环母液。

2、根据权利要求 1 所述的钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，其特征在于：赤泥、铁酸钠或铁酸钙、活性石灰组成的原料矿浆中，各形态存在的铁、铝、钙、硅总量分别以氧化物计，配料配方如下：：

氧化铁的总量与氧化铝的总量的摩尔比为 0.5~1.5：1；

氧化钙的总量与氧化硅的总量的摩尔比为 1~3：1。

3、根据权利要求 1 所述的钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，其特征在于：步骤 S1 中，原料矿浆的液固比为 2~5:1。

4、根据权利要求 1 所述的钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，其特征在于：步骤 S1 中，循环母液中的苛碱浓度为 150~250g/L，分子比为 5~25。

5、根据权利要求 1 所述的钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，其特征在于：步骤 S2 中溶出反应的温度为

150~250℃，反应时间为 0.5~2h。

6、根据权利要求 1 所述的钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，其特征在于：

步骤 S4 中，向低分子比铝酸钠内通入二氧化碳气体并加入晶种进行碳分，得到粗氢氧化铝料浆后进行液固分离，得到碳分母液和粗氢氧化铝，

步骤 S4 中碳分温度为 60~90℃，碳分终点为分解率在 90%以上，晶种添加系数为 0~1.0。

7、根据权利要求 1 所述的钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，其特征在于：所述方法还包括：

步骤 S7：将步骤 S3 中的溶出渣进行洗涤并固液分离，得到钙铁榴石型渣和洗涤液；

步骤 S8：将所述洗涤液用于步骤 S3 中稀释所述溶出矿浆。

8、根据权利要求 1 所述的钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产冶金级氧化铝的方法，其特征在于：所述方法还包括步骤 S9：将步骤 S6 中得到的碳酸钙进行焙烧分解，得到二氧化碳气体和氧化钙，得到的二氧化碳气体用于步骤 S5 中碳分处理，得到的氧化钙用于步骤 S6 中苛化工序。

9、根据权利要求 1 所述的钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产铝酸钠的方法，其特征在于：步骤 S1 中的铁酸钠是含铁原料与工业碳碱烧结而成；铁酸钙是含铁原料与石灰烧结而成。

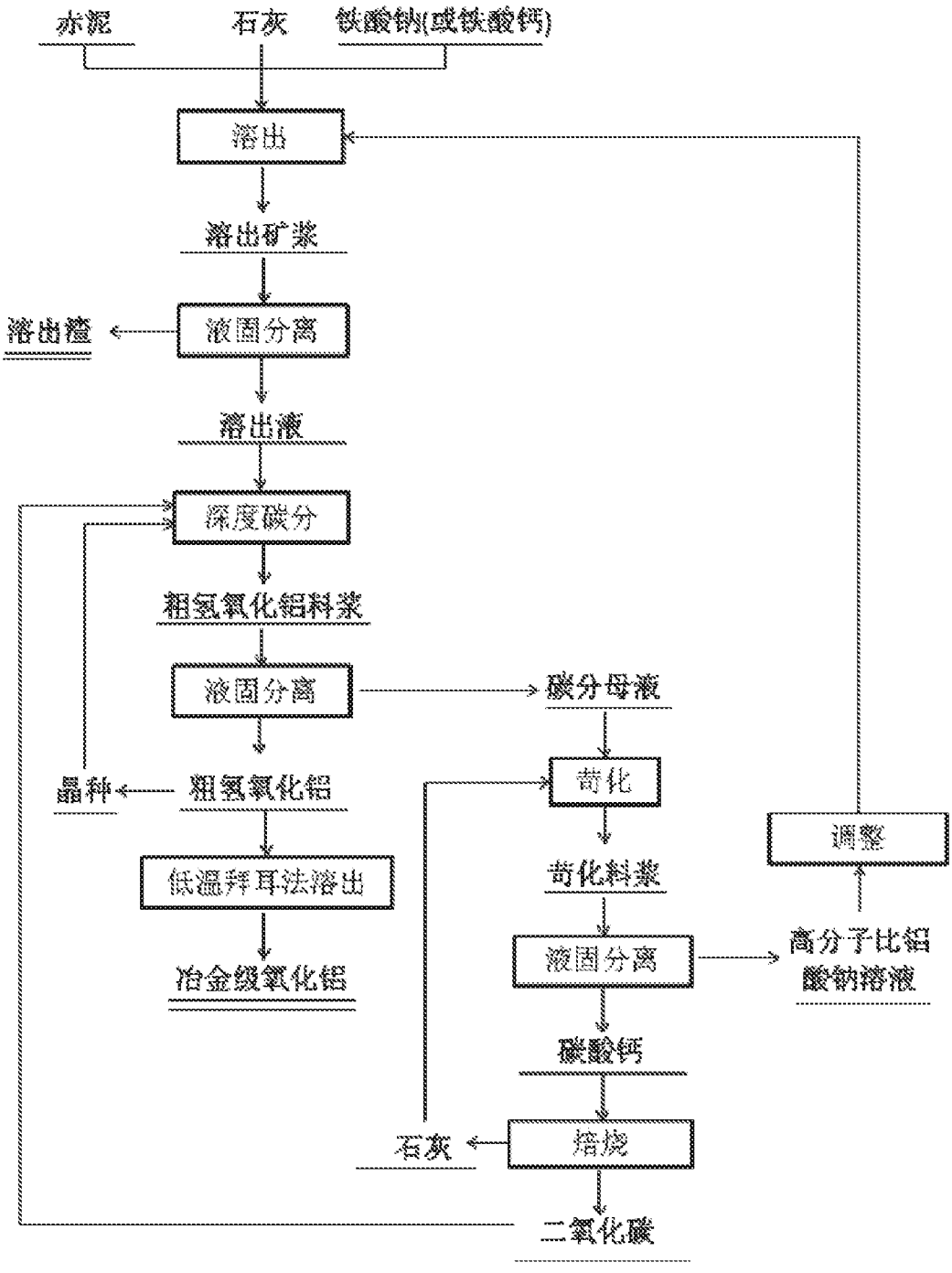

赤泥
石灰
铁酸钠(或铁酸钙)
溶出
溶出矿浆
液固分离
溶出渣
溶出液
深度碳分
粗氢氧化铝料浆
液固分离
碳分母液
晶种
粗氢氧化铝
苛化
调整
低温拜耳法溶出
苛化料浆
冶金级氧化铝
液固分离
高分子比铝酸钠溶液
碳酸钙
石灰
焙烧
二氧化碳

图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/092425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 7/02(2006.01)i; C01D 1/02(2006.01)n

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)

C01F 7/-; C01D 1/-

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

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

CNABS, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 钙铁榴石, 赤泥, 氧化铝, 铁酸钠, 铁酸钙, 石灰, 铝酸钠, 拜耳法, 拜尔法, demantoid, andradite, polyadelphine, polyadelphite, red mud, alumina, aluminum oxide, aluminium oxide, Al2O3, sodium ferrite, calcium ferrite, lime, sodium aluminate, NaAlO2, Bayer process

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107298452 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 27 October 2017 (2017-10-27) claims 1-9	1-9
Y	CN 101289211 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED) 22 October 2008 (2008-10-22) claims 1 and 3, and embodiment 5	1-9
Y	CN 101054626 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED) 17 October 2007 (2007-10-17) description, page 2, paragraph 3	1-9
Y	CN 102328943 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED) 25 January 2012 (2012-01-25) claims 1 and 5	1-5
Y	CN 104445310 A (GUIYANG ALUMINUM AND MAGNESIUM RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 25 March 2015 (2015-03-25) description, paragraphs [0019]-[0022]	1-9

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 August 2018	**07 September 2018**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing** **100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101117230 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED) 06 February 2008 (2008-02-06) claims 1-5	1-9
A	US 2992893 A (PECHINEY PROD CHIMIQUES SA) 18 July 1961 (1961-07-18) entire document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/092425

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107298452	A	27 October 2017	None			
CN	101289211	A	22 October 2008	None			
CN	101054626	A	17 October 2007	CN	100441708	C	10 December 2008
CN	102328943	A	25 January 2012	None			
CN	104445310	A	25 March 2015	None			
CN	101117230	A	06 February 2008	None			
US	2992893	A	18 July 1961	CH	374976	A	15 February 1964
				GB	878082	A	27 September 1961
				DE	1061756	B	23 July 1959
				FR	1231638	A	30 September 1960

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2018/092425

A. 主题的分类

C01F 7/02(2006.01)i; C01D 1/02(2006.01)n

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)

C01F 7/-; C01D 1/-

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））

CNABS, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 钙铁榴石，赤泥，氧化铝,铁酸钠，铁酸钙，石灰，铝酸钠，拜耳法，拜尔法，demantoid, andradite, polyadelphine, polyadelphite, red mud, alumina,aluminum oxide, aluminium oxide, Al2O3, sodium ferrite,calcium ferrite,lime, sodium aluminate,NaAlO2, Bayer process

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
PX	CN 107298452 A (东北大学) 2017年 10月 27日 (2017-10-27) 权利要求1-9	1-9
Y	CN 101289211 A (中国铝业股份有限公司) 2008年 10月 22日 (2008-10-22) 权利要求1、3以及实施例5	1-9
Y	CN 101054626 A (中国铝业股份有限公司) 2007年 10月 17日 (2007-10-17) 说明书第2页第3段	1-9
Y	CN 102328943 A (中国铝业股份有限公司) 2012年 1月 25日 (2012-01-25) 权利要求1和5	1-5
Y	CN 104445310 A (贵阳铝镁设计研究院有限公司) 2015年 3月 25日 (2015-03-25) 说明书第[0019]-[0022]段	1-9
Y	CN 101117230 A (中国铝业股份有限公司) 2008年 2月 6日 (2008-02-06) 权利要求1-5	1-9
A	US 2992893 A (PECHINEY PROD CHIMIQUES SA) 1961年 7月 18日 (1961-07-18) 全文	1-9

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2018年 8月 10日	2018年 9月 7日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 史卫良 电话号码 62085011

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/092425

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	107298452	A	2017年 10月 27日	无			
CN	101289211	A	2008年 10月 22日	无			
CN	101054626	A	2007年 10月 17日	CN	100441708	C	2008年 12月 10日
CN	102328943	A	2012年 1月 25日	无			
CN	104445310	A	2015年 3月 25日	无			
CN	101117230	A	2008年 2月 6日	无			
US	2992893	A	1961年 7月 18日	CH	374976	A	1964年 2月 15日
				GB	878082	A	1961年 9月 27日
				DE	1061756	B	1959年 7月 23日
				FR	1231638	A	1960年 9月 30日