

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01F 7/02 (2006.01)

C01F 7/06 (2006.01)

C01F 7/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880010095.8

[43] 公开日 2010年2月24日

[11] 公开号 CN 101657384A

[22] 申请日 2008.3.27

[21] 申请号 200880010095.8

[30] 优先权

[32] 2007.3.27 [33] AU [31] 2007901621

[86] 国际申请 PCT/AU2008/000421 2008.3.27

[87] 国际公布 WO2008/116259 英 2008.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.27

[71] 申请人 美铝澳大利亚有限公司

地址 澳大利亚西澳大利亚州

[72] 发明人 迪安·伊利耶夫斯基 约翰·贝西达

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 王旭

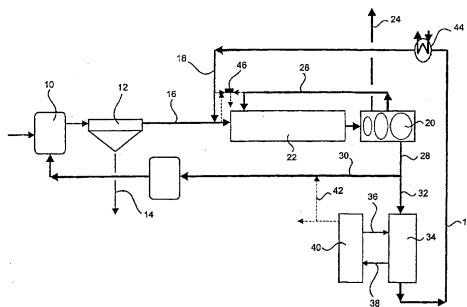
权利要求书5页 说明书34页 附图3页

[54] 发明名称

用于沉淀勃姆石的方法

[57] 摘要

一种从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，所述方法包括以下步骤：处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度；将至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分粗液合并；从所述粗液和所述处理过的第一废液的合并液中沉淀出勃姆石，并且产生第二废液；和分离至少一部分勃姆石和第二废液。



1. 一种从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，所述方法包括以下步骤：
处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度；

将至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分的粗液合并；

从所述粗液和所述处理过的第一废液的合并液中沉淀出勃姆石，并且产生第二废液；和

分离至少一部分的勃姆石和第二废液。

2. 根据权利要求1的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述处理过的废液具有与所述粗液的 A/TC 接近的 A/TC。

3. 根据权利要求1或权利要求2的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括：

降低在第一废液的至少所述部分中的钠离子的浓度。

4. 根据权利要求3的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括：

从第一废液移除钠离子。

5. 根据权利要求3或权利要求4的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述方法包括以下另外的步骤：

回收所述钠离子。

6. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括：

中和或移除第一废液中的氢氧根离子。

7. 根据权利要求6的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述方法包括以下另外的步骤：

回收所述氢氧根离子。

8. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，

其中所述将至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分粗液合并的步骤包括以下步骤：

将所述处理过的第一废液与所述粗液以约 1:100 至 3:1 之间的比率合并。

9. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述将至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分粗液合并的步骤包括以下步骤：

将所述处理过的第一废液与所述粗液以约 1:5 至 2.5:1 之间的比率合并。

10. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述将至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分粗液合并的步骤包括以下步骤：

提供第一部分粗液和第二部分粗液；

合并第一部分粗液和处理过的废液；和

将第二部分的粗液引导到勃姆石沉淀回路中的后期阶段。

11. 根据权利要求 1 至 9 中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述将至少一部分处理过的第一废液与至少一部分粗液合并的步骤包括以下步骤：

提供第一部分的处理过的废液和第二部分的处理过的废液；

合并第一部分的处理过的废液和所述粗液；和

将第二部分的处理过的废液引导到勃姆石沉淀回路中的后期阶段。

12. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述方法包括以下另外的步骤：

蒸解铝土矿以提供所述粗液。

13. 根据前述权利要求 12 的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述铝土矿以三水铝石铝土矿、勃姆石铝土矿、硬水铝石铝土矿或者它们的任何组合的形式提供。

14. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤对整个第一废液进行或者在拜耳法侧流中进行。

15. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述方法包括以下另外的步骤：

使用勃姆石作为粗液和处理过的第一废液的合并液的晶种。

16. 根据权利要求1至14中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述方法包括以下另外的步骤：

使用勃姆石作为所述粗液的晶种。

17. 根据权利要求1至14中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述方法包括以下另外的步骤：

使用勃姆石作为所述处理过的第一废液的晶种。

18. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述从粗液和处理过的第一废液的合并液沉淀出勃姆石并且提供第二废液的步骤在低于约 105°C 的温度进行。

19. 根据权利要求1至17中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中当进入沉淀回路时，合并的粗液和处理过的第一废液在约 95°C 至 105°C 之间的温度。

20. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述方法包括以下另外的步骤：

将三水铝石沉淀抑制剂添加到所述处理过的第一废液、或者添加到被处理第一废液和粗液的合并液中。

21. 根据前述权利要求20的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述三水铝石沉淀抑制剂选自葡糖酸盐或酒石酸盐化合物类。

22. 根据前述权利要求20的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述三水铝石沉淀抑制剂是氧化钙。

23. 根据前述权利要求中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，其中所述处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括以下步骤：

使至少一部分的第一废液与包含萃取剂的基本上水不混溶的溶液接触；和

将存在于第一废液中的至少一部分的金属阳离子萃取到所述基本上水不混溶的溶液中。

24. 根据权利要求 24 的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法,其中所述方法包括以下另外的步骤:

分离第一废液和所述基本上水不混溶的溶液。

25. 根据权利要求 24 的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法,其中所述方法包括以下另外的步骤:

使所述基本上水不混溶的溶液与汽提溶液接触以提供氢氧化钠水溶液。

26. 根据权利要求 1 至 22 中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法,其中所述处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括以下步骤:

使至少一部分的第一废液与具有可交换离子的固体载体接触,其中所述固体载体基本上是水不溶性的,和

将存在于第一废液中的钠阳离子与所述固体载体上的离子进行交换。

27. 根据前述权利要求 26 的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法,其中所述包含萃取剂的固体载体是离子交换树脂。

28. 根据前述权利要求 27 的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法,其中所述方法包括以下另外的步骤:

分离所述处理过的第一废液和所述固体载体。

29. 根据权利要求 1 至 22 中任一项的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法,其中所述处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括以下步骤:

在含有第一废液的第一区域和含有阴极电解液的第二区域之间施加电势,其中第一废液是阳极电解液,并且其中离子渗透膜被设置在第一区域和第二区域之间;和

使钠离子从一个区域跨过离子渗透膜转移到另一个区域中。

30. 根据前述权利要求 29 的从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法,其中所述钠离子从一个区域向另一个第二区域伴随有氢氧根离子在所述阳极的伴随中和以及氢氧根离子在第二区域中的再生。

31. 根据权利要求 1 至 29 中任一项制备的勃姆石。

32. 一种在上文中参考后附实施例所述的由拜耳法溶液制备勃姆石的

方法。

33. 一种在上文中参考附图所述的由拜耳法溶液制备勃姆石的方法。

用于沉淀勃姆石的方法

技术领域

本发明涉及用于从拜耳(Bayer)工艺溶液沉淀出勃姆石的方法。

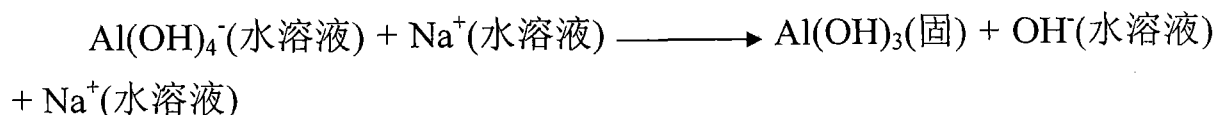
背景技术

拜耳(Bayer)法被广泛用于从含氧化铝的矿石如铝土矿制备氧化铝。该方法包括在通常称为蒸解(digested)的过程中将含氧化铝的矿石与再循环的碱性铝酸盐溶液在高温下接触。从所得浆液中移除固体,并且将溶液冷却以引起过饱和状态。所得溶液通常被称为粗液(green liquor)。

将氧化铝加入到粗液中作为晶种,以使得从中进一步沉淀出氢氧化铝。将沉淀的氧化铝从碱性铝酸盐溶液(称为废液)分离,而将一部分氧化铝再循环以用作晶种,并将其余部分回收作为产物。将其余的碱性铝酸盐溶液(通常称为废液)再循环,用于含氧化铝的矿石的进一步蒸解。

在大部分含氧化铝的矿石中的氧化铝处于水合氧化铝的形式。在铝土矿中,氧化铝通常以三水合物,即 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式或者以一水合物即 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{AlO}(\text{OH})$ 的形式存在。与称为勃姆石的一水合物相比,称为三水铝石的三水合物容易在碱性水溶液中溶解或者蒸解。因此,与含有主要部分为勃姆石的铝土矿矿石相比,含有主要部分为三水铝石的铝土矿矿石在更低的温度和压力下蒸解。在目前的实践下,沉淀的氧化铝大部分是三水铝石,而与蒸解时氧化铝以何种形式下存在无关。

沉淀反应通常可以由下列化学方程式表示:



随着沉淀反应进行,液体的 A/TC 比率从粗液特有的约 0.7 下降至约 0.4 (其中 A 表示氧化铝浓度,以 Al_2O_3 的 gL^{-1} 表示,而 TC 表示总苛性碱

浓度，以碳酸钠的 gL^{-1} 表示)。在较低的 A/TC 值，随着体系接近平衡，沉淀速率由于过饱和水平降低和液体中的"游离苛性钠"的水平增加而显著缓慢。

已知的是，拜耳法溶液的 TC 和 TA (其中 TA 表示表示总碱浓度，以碳酸钠的 gL^{-1} 碳酸钠表示)影响勃姆石和三水铝石在这些溶液中的溶解度。

在拜耳液体中的 TC 和 TA 由在包括蒸解、苛化和沉淀的多个处理步骤中的条件决定。

通过首先使用三水铝石作为液体的晶种并且逐渐冷却悬浮液，从而引起并且驱动三水铝石从拜耳液体的沉淀。因为由从溶液中移除氧化铝以形成氢氧化铝固体沉淀引起的液体变化，因此在沉淀中 TC 和 TA 均变化。拜耳液体的碳酸盐化作用还用于引起氧化铝的沉淀。该步骤降低 TC，但是不影响液体的 TA。此外，碳酸盐化作用导致必须回收的氢氧化钠的损失，并且与其相关的步骤是昂贵并耗时的。

尽管所有商业化的氧化铝生产包括氢氧化铝，即三水铝石的沉淀，但是与三水铝石的煅烧相比，勃姆石的煅烧需要更少的能量，因此，适宜的是以勃姆石的形式沉淀出蒸解的氧化铝。

以前用于制备勃姆石的三种主要方法可以归纳如下：

- a.水热法-在高温和水蒸汽压力下处理氢氧化铝以制备勃姆石；
- b.中和法-用碱如 NaOH、KOH 和 NH_4OH 中和铝盐如氯化铝、硫酸铝和硝酸铝的水溶液，或者用酸(例如 HCl 或 H_2SO_4)或 CO_2 中和铝酸盐如铝酸钠以制备凝胶状勃姆石；和
- c.水解法-采用水使有机铝化合物如烷基化铝水解以制备凝胶状勃姆石。

将勃姆石煅烧成熔炼级氧化铝(SGA)的能量成本估计在 1.45 GJ/t 氧化铝和 1.8 GJ/t 氧化铝之间，这取决于煅烧炉的设计和操作系统。使用消耗 3.0 至 3.3 GJ/t 的三水铝石进料，在典型的气体燃烧煅烧炉上潜在的节省在 1.2 GJ/t 至 1.8 GJ/t 之间。

能量节省起因于：

- 1.勃姆石在 25°C 的煅烧反应的焓为约 0.38 GJ/t，约为三水铝石(0.73 GJ/t)的焓的一半；

- 2.少于两个水分子被驱除，导致显著更低的潜热成分；和
- 3.由于所产生的水蒸汽的量更低，因此损失更少的显热。

其它更难以量化的潜在节省可以起因于按所产生的每吨氧化铝计的更低煅烧炉进料处理量的使用、更有效率的沿着煅烧炉的温度分布、更少的燃烧产物气体和更少的空气。

US 4595581 教导了通过以下方式沉淀基本上纯勃姆石的方法：加热种有晶种的铝酸钠悬浮液到约 115°C 至 145°C 的温度，并且从悬浮液分离勃姆石沉淀物。这些沉淀温度和压力显著高于常规的拜耳三水铝石沉淀(通常为 60°C 至 80°C)，并且需要目前不用于拜耳沉淀的专用设备。

WO1998/58876 教导了在低于 100°C，在有或没有晶种的情况下，从过饱和铝酸钠的溶液沉淀出勃姆石的方法。说明书提供了来自实验室制备的纯合成铝酸钠液体的勃姆石的分批式作为晶种沉淀的实验数据。该说明书报道了对于一系列条件，由于它们的分批悬浮液逐渐去过饱和(desupersaturated)而随着时间增加的收率。所报道的 24 小时沉淀后的收率在 35 gL⁻¹ Al₂O₃ 至 14.5 gL⁻¹ Al₂O₃ 的范围内；在 96 小时后，所报道的收率在 48 gL⁻¹ Al₂O₃ 至 24.6 gL⁻¹ Al₂O₃ 的范围内。

National Technical School of Athens 的研究也表明，可以在更高的温度和固体装载量下获得更高的收率[Panias 等, *Travaux*, 29(33), 94, 2002; Panias D.等, *Travaux*, 26(30), 147, 1999; Panias 和 Paspaliaris, *Erzmetall* 56 (2), 75, 2003。在文献[Panias 等, *Light Metals*, 97 (2001)中；以及在 Panias 和 Paspaliaris, *Erzmetall*, 56 (2), 75, (2003)和 Panias 等, *Travaux*, 29(33), 94, (2002)]中报道的 24 hr 沉淀后的最高收率为 60 gL⁻¹。这是在 1200 gL⁻¹ 勃姆石的很高固体装载量下实现的。来自它们的研究[Panias D.等, *Travaux*, 29(33), 94, (2002), Panias D.等, *Travaux*, 26(30), 147, (1999)]的其它数据表明，在种有 230 gL⁻¹ 勃姆石的合成铝酸钠液体(A/TC=0.64, TC=205 gL⁻¹)中，在 90°C 下，在 24 hr 沉淀后的收率为 35 gL⁻¹。

全部上述勃姆石沉淀研究集中于在拜耳粗液特有的高 A/TC 和 TC 值下从合成和纯的铝酸钠溶液沉淀。它们分批进行，而不是以在商业化的拜耳设备中通常的连续操作模式进行。在沉淀器中的特定保持时间后，收率是以分批收率的形式报道的。

Loh 等[*Light Metals*, 203 (2005)]从他们的研究得出以下结论：由于低收率、缓慢的动力学(不超过慢 200 倍)和在产物中发现差的产物质量的例如三水铝石，因此勃姆石沉淀不能与三水铝石沉淀竞争，或者代替它。

因此，尽管勃姆石在热力学上是比三水铝石更稳定的相，溶解度更低，因此理论收率潜力更高，并且其代替三水铝石的沉淀提供能量节省，但是它不被认为是在商业上可行的备选方案。

阻碍商业化的勃姆石沉淀的研发的另一个问题在于，对于处理三水铝石矿的操作，对于三水铝石报道的液体中的水仍然必须被除去，即，能量昂贵的步骤。

Vemon 等[6th AQW, 33, (2002)]研究了在纯的合成铝酸钠液体中的三水铝石的沉淀动力学，观察到称为溶解度"差距(gap)"的现象。这看来是通过在三水铝石固体的存在下，同时浓度长时间保持在铝酸钠液体中的三水铝石的理论平衡溶解度之上的情况下，通过去过饱和铝酸盐液体达到的亚稳态。Vemon 等[如上]也观察到溶解度差距随着 TC 降低而降低。

Skoufadis 等[*Hydrometallurgy*, 68, 57-68, (2003)]研究了在实验室制备的纯合成铝酸钠液体中的勃姆石沉淀的动力学，并且报道了氧化铝浓度远高于在相同条件下的勃姆石溶解度的表观平衡阶段。

这种用于勃姆石的亚稳态也被 Loh 等[如上]报道；他们报道了在 216 小时沉淀后的表观溶解度，其为勃姆石溶解度的 2.3 倍。

Skoufadis 等[如上]观察到在纯合成铝酸钠液体中的勃姆石溶解度差距随着 TC 而降低。Loh 等[如上]报道了勃姆石和三水铝石的沉淀速率随着纯合成铝酸钠液体中的 TC 降低而增加。

Panias 等[*Light Metals, Minerals, Metals & Materials Society*, 97-103, (2001)]报道了在恒定的游离氢氧化钠的条件下沉淀勃姆石的实验。这是通过所谓的碳酸盐化作用实现的，在该碳酸盐化作用中将二氧化碳用于中和在沉淀过程中通过铝酸盐的分界释放的氢氧化钠。他们观察到更高的收率，但是注意到这种方法不能在商业上应用，因为这种方法的氢氧化钠消耗量大；如上所述，早期将碳酸盐化作用用于三水铝石沉淀，但是由于氢氧化钠消耗成本，已经被现代的使用种晶的冷却拜耳沉淀方法代替。另外，碳酸盐化作用降低 TC，而不降低 TA，这使得影响溶解度和沉淀动力学。

因此，尽管该文献教导对于勃姆石沉淀，实现进料液体中的低 TC 是有利的，但是没有报道用于这样做的实用方法。例如，直接从蒸解降低粗液中的 TC 是没有吸引力的，因为需要高 TC 以实现氧化铝有价值成分 (value) 从铝土矿的有效提取。此外，稀释粗液以降低 TC 的代价是存在能量密集型蒸发步骤。碳酸盐化作用导致氢氧化物的损失、在拜耳操作中的昂贵原料，以及不改变 TA。

上面的发明背景的论述意在促进本发明的理解。然而，应当理解，所述论述不是承认或者认可，在本申请的优先权日，所提及的任何材料是澳大利亚或者其它地方的普通常识的一部分。

上面的发明背景的论述意在促进本发明的理解。然而，应当理解，所述论述不是承认或者认可，在本申请的优先权日，所提及的任何材料是澳大利亚或者其它地方的普通常识的一部分。

发明内容

本领域技术人员应理解在本文中所述的本发明容许与具体描述的那些不同的变化和修改。应理解，本发明包括权保护所有这样的变化和修改。本发明还包括在本说明书中单独或者共同地提及或者指出的所有步骤、特征、组成和化合物，以及所述步骤或者特征的任何两个以上的任何和全部组合。

本发明的范围不限于本文中所述的具体实施方案的限制，所述具体实施方案意在仅用于说明性目的。功能相同的产品、组成和方法明显在如本文中所述的本发明的范围内。

本文中提及的所有出版物(包括专利、专利申请、期刊文章、实验室手册、书籍、或其它文件)的全部内容，均通过引用结合在此。

根据本发明，提供从拜耳法溶液中沉淀勃姆石的方法，所述方法包括以下步骤：

处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度；

将至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分粗液合并；

从所述粗液和所述处理过的第一废液的合并液中沉淀出勃姆石，并且

产生第二废液；和

分离至少一部分的勃姆石和第二废液。

有利地，所述方法通过实现从第一废液中进一步回收氧化铝有价值成分，允许从来自蒸解的粗液的勃姆石生产率大于现有技术的方法。

有利地，本发明降低在处理过的第一废液中以及在合并的处理过的第一废液和粗液中的氢氧化物浓度，从而降低这些液体的 TC 和 TA。

有利地，本发明提高第一废液的 A/TC，从而提高勃姆石的沉淀效率。

在本发明的一种形式中，处理过的废液具有与粗液的 A/TC 接近的 A/TC。

已知勃姆石的溶解度随着 TC 和 TA 降低，并且有利地，本发明可以提供一种合并的被处理废液和粗液，其具有比粗液更低的 TC 和 TA，从而提供对勃姆石沉淀更有利的条件。

在不受理论限制的情况下，据认为降低 TC 将使得工业拜耳液体中的勃姆石的亚稳态"表观"溶解度和热力学溶解度之间的差距降低，并且结果，勃姆石沉淀的实际驱动力将增加。有利地，这将提高勃姆石沉淀效率。

本发明提供了一种方法，所述方法用于产生进入勃姆石沉淀阶段的低 TC 进料液，而不需要牺牲之前的其中需要更高的 TC 以将铝土矿矿石中的氧化铝有价值成分的最大回收的蒸解阶段，并且避免用水稀释，水随后在返回到蒸解阶段之前需要能量昂贵的蒸发步骤。

优选地，所述处理至少一部分的第一废液以同时降低所述液体的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括：降低至少在部分第一废液中的钠离子的浓度。

优选地，处理至少一部分的第一废液以同时降低废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括：从第一废液移除钠离子。

在不受理论限制的情况下，据认为由拜耳液体的勃姆石沉淀不仅受到游离氢氧化物的浓度的限制，而且受到钠离子的存在的限制。有利地，从处理过的第一废液移除钠离子对勃姆石沉淀应当具有积极的影响。

优选地，所述方法包括以下另外的步骤：回收所述钠离子。

优选地，处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括：中和或移除第一废液中的氢氧根离子。

优选地，所述方法包括以下另外的步骤：回收所述氢氧根离子。

有利地，可以将回收的钠和氢氧根有价值成分返回到液体回路(circuit)中。相反，液体的碳酸盐化作用消耗了这些苛性碱有价值成分，并且需要添加用于苛性碱再生的石灰的昂贵步骤。

有利地，将用于降低废液的 TC 和 TA 的介质再生，以再利用。

优选地，将至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分粗液合并的步骤包括以下步骤：

将所述处理过的第一废液与所述粗液以约 1:100 至 3:1 之间的比率合并。

更优选地，将至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分粗液合并的步骤包括以下步骤：

将所述处理过的第一废液与所述粗液以约 1:5 至 2.5:1 之间的比率合并。

应理解，处理过的第一废液与粗液的比率可以变化，并且依赖于多个因素，包括温度、蒸解回路操作，经济考虑因素，可用的设备基础设施，处理过的第一废液和粗液的性质如 TC，TA，杂质含量，和氧化铝浓度。

在本发明的一种形式中，将至少一部分处理过的第一废液与至少一部分粗液合并的步骤包括以下步骤：

提供第一部分粗液和第二部分粗液；

将第一部分粗液和处理过的废液合并；和

将第二部分的粗液引导到勃姆石沉淀回路中的后期阶段。

在本发明的一种备选形式中，将至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分粗液合并的步骤包括以下步骤：

提供第一部分的处理过的废液和第二部分的处理过的废液；

将第一部分的处理过的废液和粗液合并；和

将第二部分的处理过的废液引导到勃姆石沉淀回路中的后期阶段。

应理解，不同量的粗液或者处理过的废液对于勃姆石沉淀回路中的不同阶段可以是不同的。在不受理论限制的情况下，据认为，通过调节分布于不同沉淀阶段的粗液的量或者处理过的废液的量，可以控制沿着整个沉淀阶段的 TA，TC 和过饱和分布，以提高勃姆石收率和质量。应理解，粗

液旁路或处理过的废液旁路的适合量和分布取决于回路构造、操作条件、以及晶种和液体性质。

控制废液的 TC 和 TA 的能力，因此合并的处理过的废液和粗液可以提供更大的勃姆石收率和更大的液体生产率。

优选地，所述方法包括以下另外的步骤：

蒸解铝土矿以提供粗液。

铝土矿可以以三水铝石铝土矿、勃姆石铝土矿、硬水铝石铝土矿(diasporic bauxite)或者它们的任何组合的形式提供。

应理解，处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤可以对整个第一废液进行或者在拜耳法侧流中进行。

与给定的拜耳蒸解回路的现有技术方法相比，通过增加从粗液沉淀的氧化铝量，本发明方法可以提供更大的沉淀勃姆石的收率。

应理解，可以重复以下步骤：

处理至少一部分的第一废液以同时降低处理过的第一废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤；

合并至少一部分的处理过的第一废液与至少一部分粗液的步骤；和从粗液和处理过的第一废液的合并液中沉淀出勃姆石，并且产生第二废液的步骤。

在本发明的一个非常具体的形式中，所述方法可以包括多个同时降低第一废液的总苛性碱浓度和总碱度的处理步骤。

在本发明的一种形式中，所述方法包括以下另外的步骤：

使用勃姆石作为粗液和处理过的第一废液的合并液的晶种。

在本发明的第二种形式中，所述方法包括以下另外的步骤：

使用勃姆石作物粗液的晶种。

在本发明的第三种形式中，所述方法包括以下另外的步骤：

使用勃姆石作物处理过的第一废液的晶种。

应理解，最佳植入晶种的比率取决于多个因素，包括晶种和液体性能以及沉淀回路的设计，并且可以在 50 至 1300 gL⁻¹ 范围内的任何值。

存在许多制备勃姆石的晶种的方法。优选地，勃姆石晶种从拜耳沉淀回路再循环。

优选地，从粗液和处理过的第一废液的合并液沉淀出勃姆石并且产生第二废液的步骤在低于约 105℃ 的温度进行。

在本发明的一种优选形式中，当进入沉淀回路时，合并的粗液和处理过的第一废液在约 95℃ 至 105℃ 之间的初始温度进行。

在本发明的一种形式中，合并的粗液和处理过的第一废液可以在进入沉淀回路后被冷却。

有利地，由于与三水铝石沉淀相比，勃姆石沉淀在更高温度下进行，因此工艺更少地损失由蒸解温度冷却并且再加热至蒸发温度引起的能量。

应理解，可以调节沉淀保持时间和流量以提高勃姆石收率和产物质量。技术人员应理解，可以在合理的经济基础上作出改变保持时间和流量的决定。

在本发明的一种形式中，从粗液和处理过的第一废液的合并液沉淀出勃姆石并且产生第二废液的步骤先于以下步骤：

处理过的第一废液的超声和/或处理过的第一废液和粗液在存在或者不存在勃姆石晶种的情况下的合并。

在本发明的一种形式中，所述方法包括以下另外的步骤：

将三水铝石沉淀抑制剂添加到处理过的第一废液、或者添加到处理过的第一废液和粗液的合并液。

有利地，通过将三水铝石沉淀抑制剂添加到预沉淀的拜耳液体中，减少或者消除了三水铝石随着勃姆石的共沉淀。

三水铝石沉淀抑制剂可以以这样的某些有机化合物的形式提供，所述有机化合物被认为通过减少或者封闭晶种表面上的活性部位的数量而抑制三水铝石沉淀。在不受理论限制的情况下，据认为与三水铝石沉淀相比，因为勃姆石的晶体结构不同于三水铝石的晶体结构，因此勃姆石沉淀较少地受到某些有机化合物的影响。

在本发明的优选形式中，三水铝石沉淀抑制剂选自葡糖酸盐和酒石酸盐。

备选地，三水铝石沉淀抑制剂可以以氧化钙的形式提供。在本发明的上下文中，术语氧化钙应当理解为包括与拜耳液体中存在的离子物种相容，并且产生可溶性的钙离子的任何钙化合物，如氧化钙和其水合形式，

包括氢氧化钙，石灰膏，碳酸钙，铝酸三钙和水铝钙石(hydrocalumite)。已知氧化钙增加三水铝石沉淀诱导时间并且抑制三水铝石从拜耳液体中沉淀。有利地，预沉淀液体可以含有已知影响三水铝石沉淀的诱导时间的氧化钙。

在不受理理论限制的情况下，据认为氧化钙影响勃姆石沉淀的程度与影响三水铝石的程度不同。

尽管粗液可以含有氧化钙，但是废液通常很少含有或者不含氧化钙。

在处理至少一部分的第一废液以同时降低废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤、合并至少部分的处理过的第一废液和至少部分粗液的步骤，和从粗液和处理过的第一废液的合并液中沉淀出勃姆石并且制备第二废液的步骤被重复的情况下，所述方法可以包括以下另外的步骤：

在从粗液和处理过的第一废液的合并液中沉淀勃姆石并制备第二废液的步骤后，将氧化钙加入到预沉淀的液体中的步骤。

应理解，在处理至少一部分的第一废液以同时降低废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤、合并至少部分的处理过的第一废液和至少部分粗液的步骤，和从粗液和处理过的第一废液的合并液中沉淀出勃姆石并且制备第二废液的步骤被重复的情况下，可以不必在从粗液和处理过的第一废液的合并液沉淀出勃姆石的步骤之后，将另外的三水铝石沉淀抑制剂添加到处理过的第一废液中。

应理解，通过如 US4534957 中所述的将三水铝石转化为勃姆石的水热法，或者在该文献中所述用于制备勃姆石的任何其它方法，可以制备用于启动勃姆石沉淀回路的初始晶种。

在本发明的一种形式中，用于将三水铝石转化为勃姆石的水热法被用于控制相当多的三水铝石代替勃姆石沉淀的情况下的产物质量偏差，并且用于使晶种再循环返回至主要勃姆石形式。

在本发明的一种形式中，处理至少一部分的第一废液以同时降低废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括以下步骤：

使至少一部分的第一废液与包含萃取剂的基本上水不混溶的溶液接触；和

将存在于第一废液中的至少一部分的金属阳离子萃取到基本上水不

混溶的溶液中。

本发明有利地提供控制被处理过的废液的 TC 和 TA 的能力，因此提供控制粗液和处理过的废液的合并液。所述控制可能受到许多因素的影响，包括接触和萃取步骤的重复次数，以及萃取剂和溶剂的性质、体积和浓度，液体的温度、搅拌、性质，以及液体中是否存在其它物种。

应当理解，将金属阳离子从第一废液萃取到基本上水不混溶的溶液中伴随有阳离子从基本上水不混溶的溶液到第一废液中的电荷转移。优选地，金属阳离子是钠离子。

有利地，水可以与金属阳离子一起从第一废液共同萃取到基本上水不混溶的溶液中；从而降低留在沉淀回路中的任何废液中的水，并且返回到蒸解回路中，因此减少废液蒸发要求。

优选地，萃取剂以弱酸形式提供。

在萃取剂以弱酸形式提供的情况下，金属离子萃取到基本上水不混溶的溶液中伴随有质子从基本上水不混溶的溶液到第一废液中的转移。

优选地，弱酸萃取剂包含具有 pKa 在约 9 至约 13 之间的可离子化质子的至少一个极性基团。

萃取剂优选为直链、支链或环状烃，卤代烃、含多于 6 个碳原子的脂族或芳族醚或醇。优选地，萃取剂包含醇或酚官能团。适合的萃取剂包括 1H,1H-全氟壬醇，1H,1H,9H-十六氟壬醇，1,1,1-三氟-3-(4-叔辛基苯氧基)-2-丙醇，1,1,1-三氟-2-(对甲苯基)异丙醇，1-(对甲苯基)-2,2,2-三氟乙醇，六氟-2-(对甲苯基)异丙醇，2-(甲基)-2-(十二烷基)十四烷酸，3-(全氟己基)丙烯醇和 1-(1,1,2,2-四氟乙氧基)-3-(4-叔辛基苯氧基)-2-丙醇，叔辛基苯基，对壬基苯酚，对叔丁基苯酚，对叔戊基苯酚，对庚基苯酚，对辛基苯酚，对-(α,α -二甲基苄基)苯酚(4-枯基苯酚)，2,3,6-三甲基苯酚，2,4-二叔丁基苯酚，3,5-二叔丁基苯酚，2,6-二叔丁基苯酚，2,4-二叔戊基苯酚(2,4-二叔戊基苯酚)，4-仲丁基-2,6-二叔丁基苯酚，2,4,6-三叔丁基苯酚，2,4-双(α,α -二甲基苄基)苯酚(2,4-二枯基苯酚)和其它烷基化的苯酚或它们的混合物。

应当理解，基本上水不混溶的溶液可以形成萃取剂。

优选地，酸性形式的萃取剂基本上不溶于水中。

优选地，去质子化形式的萃取剂基本上不溶于水中。

应当理解，萃取剂在第一废液中的分配应当是最少的。

应当理解，萃取剂浓度取决于多个因素，包括引起的过饱和的预期量，这转而受到开始沉淀时的温度的影响。

应当理解，在萃取步骤中的去质子化程度取决于可离子化质子的酸性（以及第一废液的 pH 和盐含量）。

分布在不同相中的物质之间的反应可以是缓慢的，因为在两种组分的每一种的第一级反应中，当在给定的相中的物种的浓度最高时，速率最高。相转移催化剂的使用可以提高萃取速率。适合的相转移催化剂可以选自亲脂性季铵或磷盐或有机大环如冠醚，杯芳烃，杯芳烃-冠醚，球状配体 (spherand) 和穴状配体。

可以将具体的配位配体加入到有机混合物中以协同增强 Na^+ 萃取、或者另外从第一废液中萃取杂质并且以次要方式增强沉淀。

优选地，基本上水不混溶的溶液是有机液体，有机液体的组合或离子液体。

优选地，有机液体是基本上非极性的。

优选地，有机配体是在拜耳法温度具有低蒸气压和较高闪点的高沸点有机液体。

优选地，有机液体是碱稳定的。

有机液体优选为直链、支链或环状烃，卤代烃、含多于 4 个碳原子的脂族或芳族醚或醇。适合的溶剂包括苯、甲苯、二甲苯、萘，1-辛醇，2-辛醇，1-癸醇，异辛醇（如从 ExxonMobil 以 Exxal 8 商购的那些），异壬醇（如从 ExxonMobil 以 Exxal 9、Exxal 10，Exxal 11，Exxal 12 和 Exxal 13 商购的那些），异癸醇，异十三烷醇，2-乙基-1-己醇，煤油和名称为 Escaid 100，Escaid 110，Escaid 240，Escaid 300，Isopar L，Isopar M，Solvesso 150 和 Exxsol D110 商购的其它烃（来自 ExxonMobil），以及它们的混合物。

优选地，有机溶剂在第一废液中的分配是最少的。优选地，第一废液在有机溶剂中的分配是最少的。

优选地，有机溶剂将处于其酸和钠盐形式的萃取剂溶剂化。

应当理解，基本上水不混溶的溶液相对于第一废液体积的体积可以根据第一废液和基本上水不混溶的溶液接触方式和萃取剂在基本上水不混

溶的溶液中的装载量而变化。

优选地，使第一废液与包含萃取剂的基本上水不混溶的溶液接触的步骤包括：通过在本领域中已知的任何方法，包括摇晃、搅拌、翻滚和飞溅对第一废液和基本上水不混溶的溶液进行搅拌。

应理解，第一废液和有机相之间的接触时间应当足以使萃取剂和金属阳离子之间发生反应，以形成金属阳离子耗尽的水相和氢离子耗尽的有机相。所述接触时间受到多个因素的影响，包括萃取剂上的可离子化质子的pKa，水相的pH，水相和有机相的体积，温度，萃取剂和钠离子的浓度，总碱度，总苛性碱浓度，搅拌程度和废液中是否存在其它物种。

应当理解，拜耳法溶液和基本上水不混溶的溶液的体积用不着相同。应当理解，在该方法以逆流或连续处理的形式进行时，相的体积比用分批方法更不重要。

应理解，使第一废液与包含萃取剂的基本上水不混溶的溶液接触的步骤，以及将存在于第一废液中的至少一部分金属阳离子萃取到基本上水不混溶的溶液中的步骤可以被重复。

在使第一废液与包含萃取剂的基本上水不混溶的溶液接触的步骤，以及将存在于第一废液中的至少一部分金属阳离子萃取到基本上水不混溶的溶液中的步骤被重复的情况下，使第一废液与包含萃取剂的基本上水不混溶的溶液接触的步骤可以采用不同的基本上水不混溶的溶液进行。

优选地，所述方法包括以下另外的步骤：分离第一废液和基本上水不混溶的溶液。

应当理解，分离第一废液和基本上水不混溶的溶液的步骤可以通过本领域中包括离心的任何已知方法进行。

优选地，该方法包括以下另外的步骤：

使基本上水不混溶的溶液与汽提溶液接触以提供氢氧化钠水溶液。

汽提溶液可以以水或包含冷凝物或湖水(lake water)的拜耳法工艺流的形式提供。优选地，汽提溶液具有至少5的pH。

优选地，该方法包括以下另外的步骤：

分离汽提溶液和基本上水不混溶的溶液。

有利地，使基本上水不混溶的溶液与汽提溶液接触以提供氢氧化钠水

溶液的步骤将弱酸萃取剂质子化。

有利地，在与汽提溶液接触后的基本上水不混溶的溶液可以重新用于后续的萃取步骤。

氢氧化钠水溶液可以重新用于拜耳回路的其它阶段，如铝土矿的蒸解。取决于氢氧化钠的浓度，该水溶液可能需要在后续使用之前预先处理。

有利地，汽提钠离子和后续再生的氢氧化物的步骤无需另外用于重新苛化的化学品。

在本发明的一种形式中，处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括以下步骤：

使至少一部分的第一废液与具有可交换离子的固体载体接触，其中固体载体基本上是水不溶性的；和

将存在于第一废液中的钠阳离子与固体载体上的离子进行交换。

优选地，包含萃取剂的固体载体是离子交换树脂。

离子交换树脂是按每分子含有多个离子官能团的高分子量的聚合物材料。阳离子交换树脂可以是含磺酸基团(RSO_3H^+)的强酸型或弱酸型如含有羧酸(RCOOH)或酚(ROH)基团的那些。

阴离子交换树脂含有连接到聚合物分子上的碱性胺官能团。强碱交换剂是季胺($\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$)并且弱碱型含有仲或叔胺。

优选地，离子交换树脂是阳离子交换树脂并且在本发明的非常优选的形式中，阳离子交换树脂是弱酸阳离子交换树脂。

优选地，在固体载体上的可交换离子是质子。

应理解，存在于拜耳法工艺流中的钠离子与萃取剂上的质子的交换包括多于一个钠离子和多于一个质子的交换。

优选地，固体载体具有约 9-13 的 pKa。

可以用于本发明的树脂的实例包括 Amberlite IRC86 -氢型，Amberlite IRC50 -氢型和 Lewatit CNP105-氢型。

有利地，存在于拜耳法工艺流中的钠离子与萃取剂上的质子的交换伴随有氢氧根离子在拜耳法工艺流中的伴随中和。

优选地，使第一废液与具有可交换离子的固体载体接触，其中固体载体基本上是水不溶性的步骤包括：通过在本领域中已知的任何方法，包括

摇晃、搅拌、翻滚和飞溅搅拌第一废液和固体载体。

应理解，第一废液和固体载体之间的接触时间应当足以使离子交换发生。所述接触时间受到多个因素的影响，包括固体载体上的可离子化质子的 pKa，第一废液的 pH，水相和固相的体积，温度，钠离子的浓度，总碱度，总苛性碱浓度，搅拌程度和废液中是否存在其它物种。

在使第一废液与具有可交换离子的固体载体接触，其中固体载体基本上是水不溶性的步骤，以及将存在于第一废液中的钠阳离子与固体载体上的离子交换的步骤被重复的情况下，使第一废液与具有可交换离子的固体载体接触并且其中固体载体基本上是水不溶性的步骤可以采用不同的固体载体进行。

优选地，所述方法包括以下另外的步骤：

分离处理过的第一废液和固体载体。

应当理解，分离处理过的第一废液和固体载体的步骤可以通过本领域中任何已知方法进行，所述已知方法包括过滤和离心。

优选地，该方法包括以下另外的步骤：

在将存在于第一废液中的钠阳离子与固体载体上的离子交换的步骤后，使固体载体与汽提溶液接触以使固体载体质子化的步骤。

汽提溶液可以以水或包含冷凝物或湖水的拜耳法工艺流的形式提供。

有利地，在与基本上水不混溶的溶液接触后的汽提溶液可以重新用于拜耳法的后续步骤，或用于后续的汽提步骤。取决于氢氧化钠的浓度，水溶液可能需要在后续使用之前进行预先处理。

有利地，在与汽提溶液接触后的固体载体可以用于与废液的进一步的离子交换。

在本发明的一种形式中，处理至少一部分的第一废液以同时降低所述废液的总苛性碱浓度和总碱度的步骤包括以下步骤：

在含有至少部分的第一废液的第一区域和含有阴极电解液的第二区域之间施加电势，其中第一废液是阳极电解液，并且其中离子渗透膜被设置在第一区域和第二区域之间；和

使钠离子从一个区域跨过离子渗透膜转移到另一个区域中。

应理解，可以提供多于两个的区域，并且可以提供多于一个的离子渗

透膜。

在提供多于一个的离子渗透膜的情况下，离子渗透膜优选为基本上共面以使得相邻的离子渗透膜优选允许带相反电荷的离子的转移。在本发明的一种形式中，提供阴离子渗透膜和阳离子渗透膜。

在本发明的一种具体形式中，提供多个离子渗透膜，其中多个离子渗透膜包括电渗析单元。

在本发明的一种形式中，可以提供双极性膜。

在提供一个离子渗透膜的情况下，离子渗透膜优选为阳离子渗透膜，并且离子为阳离子。优选地，阳离子是钠离子。

应理解，钠离子从一个区域向另一个区域的转移包括多于一个钠离子从第一区域向第二区域的转移。

优选地，一个区域配置有阳极，而另一个区域配置有阴极。

应理解，钠离子从一个区域向另一个第二区域的转移伴随有氢氧根离子在阳极的伴随中和以及氢氧根离子在第二区域中的再生。

应理解，离子渗透膜应当在电解条件下对腐蚀或降解具有显著的抵抗力。

应理解，离子渗透膜的选择取决于多个因素，包括离子传输的选择性、包括钠离子传输的选择性。其它因素包括离子传输的传导性和速率、机械尺寸和化学稳定性、对污垢以及中毒的抵抗力，和膜寿命。

在本发明的具体形式中，阳离子渗透膜可以包括全氟化的聚合物如磺化的四氟乙烯共聚物，羧酸酯聚合物，聚苯乙烯基聚合物，二乙烯基苯聚合物，或钠传导陶瓷如 β -氧化铝或者它们的组合。

已知全氟膜在高的 pH 条件下对化学侵蚀具有高抵抗力。稳定性和有利的物理性质被认为归因于含有以离子基团封端的规则侧链的聚合物的显著惰性和牢固的主链。离子基团的选择是重要的，因为它们影响与迁移离子的相互作用，离子交换聚合物的 pK_a，聚合物的溶剂化，以及在固定的离子基团之间的相互作用的性质和程度。

在本发明的一种非常具体形式中，阳离子渗透膜是 Nafion 324 或 Nafion 440 膜。

应理解，电极材料应当显示出高的导电性和低的电阻，并且在电解条

件下对腐蚀具有相当大的抵抗力。废液是高度碱性的，但是在阳极产生 H^+ 。应理解，电极材料的选择在技术人员的能力和知识之内。因为废液含有阴离子如氟化物、硫酸根等，因此在阳极和溶液(即使溶液是高度碱性的)之间的界面产生氢氟酸、硫酸等。适合的阳极材料包括铂涂敷的铌、铂涂敷的钛或莫内尔合金。

应理解，碱仅在阴极产生，因此与阳极材料相比，阴极材料的选择可以更宽。适合的阴极包括不锈钢或气体扩散电极(氧去极化的阴极)。

应理解，必须控制电流密度，因为增加电流密度将增加产物形成的速率，但是它还使得能量消耗量增加。电流密度越高，萃取给定量的苛性碱可能需要的膜面积越小。对于使用一个阳离子交换膜的系统，优选的电流密度可以高于 150 mA/cm^2 。

在本发明的优选形式中，阴极电解液是苛性碱溶液。尽管有利的是具有尽可能高的阴极电解液苛性碱浓度，但是如果它太高，则可能由于离子从阴极电解液反向扩散至阳极电解液而损害电流密度。

优选地，阴极电解液苛性碱浓度不大于约 8M NaOH 或 $25\%\text{NaOH}$ 阴极电解液。

本发明方法可以以分批法的形式进行，其中第一区域以第一室的形式安置，而第二区域以第二室的形式安置，并且离子渗透膜被设置在第一室和第二室之间。第一废液阳极电解液被引入到第一室内，而阴极电解液被引入到第二室中，并且在第一室和第二室之间施加规定时间的电势，之后钠离子和氢氧根离子被耗尽的处理过的第一废液从第一室移出，并氢氧化钠浓度得到增加的阴极电解液从第二室移出。

备选地，本发明方法可以以连续方法进行，其中第一区域以第一室的形式提供，而第二区域以第二室的形式提供，并且离子渗透膜被提供在第一室和第二室之间。第一废液阳极电解液被连续地引入到第一室内，而阴极电解液被连续地引入到第二室中，同时第一室和第二室之间连续施加电势。钠离子和氢氧根离子被耗尽的处理过的第一废液从第一室连续地移出，并且氢氧化钠浓度得到增加的阴极电解液从第二室移出。

还备选地，本发明方法可以以连续方法进行，其中电解槽(cell)中具有多个室，并且相邻室由阳离子渗透膜和阴离子离子渗透膜交替地分开。每

一个第二区域均含有第一废液阳极电解液的进料溶液，并且通过在阳极产生质子而代替被中和的氢氧根，其通过阴离子膜从进料溶液中移除，以形成纯的苛性碱(钠离子从相反侧经由阳离子膜进入)。与具有单个离子渗透膜的电解相比，该方法被认为消耗更少的能量，因为被电解以形成质子和氢氧根的水的量最小，其中伴随着形成氢和氧的形成。任选地，该配置可以包含双极性膜，其直接将水分开以产生氢氧根离子和质子，而不形成氢或氧。

在本发明的一种非常具体形式中，阴离子渗透膜是 Neosepta AHA 膜。

含有氢氧化钠的阴极电解液可以重新用于拜耳回路的其它阶段如铝土矿的蒸解。根据氢氧化钠的浓度，以及杂质含量，阴极电解液可能需要在后续使用之前进行预处理。

附图简述

现在仅通过参考其两个实施方案的实施例以及附图描述本发明，在附图中：

图 1 是根据本发明的第一实施方案的方法的示意性流程图；

图 2 显示了在 60°C 与异辛醇溶剂中不同浓度的 TOP 萃取剂 1:1 接触 10 分钟后，废液的经实验测量的 TC 下降；和

图 3 是根据本发明的第二实施方案的方法的示意性流程图。

实施本发明的最佳方式

本发明集中于通过处理废液以降低废液的总碱度和总苛性碱浓度，然后重新合并至少一部分的处理过的废液和至少一部分粗液以进行沉淀，以从拜耳法溶液沉淀勃姆石。可以沿着沉淀阶段分布处理过的废液和粗液的其余部分，这被确定为最有利的。

图 1 是显示根据本发明的第一实施方案的方法的示意性流程图，其包括以下步骤：

在苛性碱溶液 10 中蒸解铝土矿；

将混合物 12 分离成残留物 14 和粗液 16；

合并粗液 16 和处理过的废液 18;

使用从分级回路 20 再循环的勃姆石作为粗液 16 和处理过的废液 18 的合并液的晶种, 并且在沉淀回路 22 中沉淀出勃姆石, 并且形成悬浮液;

将分级回路 20 中的悬浮液分离成勃姆石产物 24、勃姆石晶种再循环 26 和废液 28;

将一部分的废液 28 分离成第一部分 30 和第二部分 32;

在苏打减少单元 34 中, 使用含有萃取剂 36 的再生介质处理废液 32 的第二部分; 和

如上所述合并处理过的废液 18 和粗液 12。

以通常的方式处理废液的第一部分 30, 并且使废液的第二部分 32 与设备 34 中的苏打萃取介质在低于液体的沸点的温度接触。使所用的苏打萃取介质 38 与在回收再生单元 40 中的水溶液接触, 以将钠离子反萃取到水溶液中。然后根据需要处理水溶液, 以产生含有被回收的苏打有价值成分 42 的流, 所述流处于适合返回到工艺中的形式; 例如, 可以将它返回到常规的废液回路 30 以进一步蒸解铝土矿或者用于洗涤晶种或草酸盐或者用于洗涤铝土矿。所用的苏打萃取介质 38 的反萃取导致在介质中的质子化形式的萃取剂的再生。然后可以将再生的苏打萃取介质重新用于另外的萃取步骤, 并且使 36 返回到苏打萃取单元 34 中。

处理过的废液 18 通过热交换器 44 被加热, 与粗液 16 合并并且通入沉淀器 22, 沉淀器 22 用于在约 95°C 至 105°C 之间的温度沉淀出勃姆石。合并的粗液 16 和处理过的废液 18 可以在沉淀器 22 中冷却。粗液与处理过的废液的比率在 5:1 至 1:2.5 的范围内。合并的粗液和处理过的废液具有在 0.77 至 0.55 的范围内的 A/TC。处理过的废液 18 和粗液 16 的合并液用勃姆石作为晶种以促进勃姆石沉淀。晶种进料在 50 g/L 至 1200 g/L 的范围内。

可以在存在或者不存在勃姆石晶种的情况下, 将处理过的废液 18 进行超声 46 以促进勃姆石沉淀。备选地, 或者除此以外, 可以将粗液 16 和处理过的废液 18 的合并液进行超声 46 以促进勃姆石沉淀。可以将氧化钙加入到处理过的废液流 18 中以降低三水铝石在勃姆石中的比例。

下列实施例用来更充分地描述使用上述发明的方式。应理解这些实施

例不以任何方式限制本发明的范围，而是为了说明性目的提供的。

实施例 1:采用离子交换树脂的苏打萃取
使用树脂的苏打萃取

最初的测试试验了 3 种不同的树脂，它们全部来源于 Sigma-Aldrich:(1) Amberlite IRC86-氢型 -CAS#211811-37-9(弱酸性树脂 20-50 目); (2) Amberlite IRC50-氢型- CAS#9002-29-3(具有羧酸官能的弱酸性树脂)和(3) Lewatit CNP 105-氢型(弱酸性树脂)。结果表明，Amberlite IRC86 和 Amberlite IRC50 产生了最佳的萃取，表明 TC 的相对下降更大。

在使用之前，通过将树脂在环境温度以 45:100 w/v 比率浸渍于 DI 水中 24 小时，以对所有树脂进行水调节。然后在布氏漏斗上收集变成浆液的树脂，排干水，并且使其短时间地进行空气干燥(5-10 min)。

在全部萃取和沉淀试验中均使用来自 Alcoa's Western Australian refineries 的拜耳废液。将过滤的废液(通过滴定分析二次抽样样品)加热至所选择的温度(60°C 或 80°C)，并在所选择的温度与浓度在 165 至 220 gL⁻¹ 的范围内的经新鲜水调节的树脂接触。在一些试验中，使废液经历与经新鲜水调节的树脂接触的两个连续阶；在第二接触阶段之前过滤来自第一接触阶段的液体-树脂浆液。

表 1.在 215 gL⁻¹ 接触一次的情况下，在 60°C 下的 A/TC 变化。

	TC, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	TA, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	氧化铝, 以 gL ⁻¹ Al ₂ O ₃ 计	A/TC
初始废液	208.43	250.88	89.44	0.4291
Amberlite IRC50	137.25	179.15	87.00	0.6339
Amberlite IRC86	140.61	182.80	88.72	0.6310
Lewat CNP 105	165.00	203.16	82.71	0.5013

表 2. 在 165 至 200 gL^{-1} 的范围内的装载量, 与 Amberlite IRC86 接触两次
的情况下, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下的 A/TC 变化。

样品	TC, 以 gL^{-1} Na_2CO_3 计	TA, 以 gL^{-1} Na_2CO_3 计	氧化铝, 以 gL^{-1} Al_2O_3 计	A/TC
精炼厂废液 1	226.83	274.13	98.14	0.4327
处理过的精炼厂 废液 1 (165gL^{-1})	129.92	174.54	91.62	0.7052
精炼厂废液 #2	221.26	267.94	93.75	0.4237
处理过的精炼厂 废液 #2 (165gL^{-1})	126.42	171.83	89.15	0.7052
精炼厂废液 #3	224.51	272.21	96.62	0.4304
处理过的精炼厂 废液 #3 (200gL^{-1})	118.69	165.53	91.05	0.7671

结果表明, 树脂可以从精炼厂拜耳液体萃取钠离子, 同时伴随质子向液体的转移, 因而导致氢氧化物的中和。

结果表明, 使用树脂的苏打萃取可以将废液的 A/TC 从 0.43 增加至 0.77, 并且将 TC 从 224.5 降低 118.7 gL^{-1} Na_2CO_3 。预期额外的接触阶段和增加的树脂装载量还进一步降低 TC。

实验室勃姆石分批沉淀

使用树脂处理的废液进行沉淀实验, 所述树脂处理的废液使用通过水热法制备的勃姆石粒子作为晶种, 并且在浴中旋转的聚丙烯瓶中被保持在 95 $^{\circ}\text{C}$ 。在处理过的废液的温度平衡至 95 $^{\circ}\text{C}$ 之后, 添加晶种。使用 180 gL^{-1} 至 950 gL^{-1} 的晶种装载量。在规定的沉淀保持时间之后, 从浴中移出瓶子, 使用葡糖酸钠猝灭沉淀反应, 过滤内含物, 并且在 25 $^{\circ}\text{C}$ 通过滴定分析液体的二次抽样样品。使用热的去离子水洗涤过滤的固体, 并且在 60 $^{\circ}\text{C}$ 至 100 $^{\circ}\text{C}$ 之间进行烘箱干燥。通过 XRD 分析固体。

通过商业化的三水铝石向勃姆石的水热转化而制备晶种, 所述水热转化是使用去离子水在 200 $^{\circ}\text{C}$ 于密封加压反应器中进行的。通过 XRD、TGA 和 DSC 分析所制备的材料, 并且测得其是具有约 0.2% 三水铝石的几乎纯

的勃姆石。这种勃姆石晶种用于下面报道的所有实验。

作为对照，未处理过的废液还使用勃姆石作为晶种，并且将其保持在 95°C 的旋转浴中。在 6 小时后，无论固体含量还是液体组成均没有显著的变化，在 48 小时后勃姆石的收率可忽略($\sim 1 \text{ gL}^{-1}$)。

表 3. 在 95°C 和 180 gL^{-1} 晶种装载量的情况下，来自处理过的精炼厂粗液的勃姆石沉淀

说明	TC, 以 gL^{-1} Na_2CO_3 计	TA, 以 gL^{-1} Na_2CO_3 计	Al_2O_3 , 以 gL^{-1} Al_2O_3 计	A/TC	Al_2O_3 收率 (gL^{-1})	平均 Al_2O_3 收率 (gL^{-1})	在沉淀物中的 三水铝石 (%)
粗液 - 初始的	203.0	245.2	146.1	0.720	-	-	-
5hr R1	204.0	247.0	138.8	0.680	8.03	7.84	15%
5hr R2	204.9	247.8	139.8	0.682	7.64		
24hr R1	205.6	248.9	120.9	0.588	26.8	26.8	33%
24hr R2	206.1	249.1	121.2	0.588	26.7		
48hr R1	207.5	250.2	115.9	0.558	32.8	32.9	31%
48hr R2	205.9	249.1	114.7	0.557	33.1		

表 4. 在 95°C 和 500 gL^{-1} 晶种装载量的情况下，来自处理过的精炼厂粗液的勃姆石沉淀

说明	TC, 以 gL^{-1} Na_2CO_3 计	TA, 以 gL^{-1} Na_2CO_3 计	Al_2O_3 , 以 gL^{-1} Al_2O_3 计	A/TC	Al_2O_3 收率 (gL^{-1})	平均 Al_2O_3 收率 (gL^{-1})	在沉淀物中的 三水铝石 (%)
初始的粗液	205.0	251.0	145.5	0.710	-	-	-
24hr R1	207.2	253.2	114.4	0.552	32.3	32.0	2%
24hr R2	206.4	252.6	114.5	0.555	31.7		

表 5. 在 95°C 和 5000 gL⁻¹ 晶种装载量的情况下, 来自处理过的精炼厂废液的勃姆石沉淀

说明	TC, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	TA, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	Al ₂ O ₃ , 以 gL ⁻¹ Al ₂ O ₃ 计	A/TC	Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	在沉淀物中的 三水铝石 (%)
处理过的废液	126.4	171.8	89.1	0.705	-	-
3hr ppt	125.2	169.1	77.7	0.820	10.7	14%
5hr ppt	124.8	168.4	73.6	0.590	14.6	0%
24hr ppt	125.6	168.6	60.7	0.483	28.1	6%
51hr ppt	125.5	168.6	52.8	0.421	36.0	0%

表 6. 在 95°C、500 gL⁻¹ 晶种装载量和 ~30 ppm gL⁻¹ 氧化钙的情况下, 来自处理过的精炼厂废液的勃姆石沉淀

说明	TC, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	TA, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	Al ₂ O ₃ , 以 gL ⁻¹ Al ₂ O ₃ 计	A/TC	Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	在沉淀物中的 三水铝石 (%)
处理过的废液	126.2	170.9	88.8	0.704	-	-
3hr ppt	126.9	171.7	78.4	0.818	10.9	24%
5hr ppt	126.6	171.6	74.7	0.590	14.4	2%
24hr ppt	127.4	170.9	60.9	0.478	28.5	6%
51hr ppt	127.5	171.5	53.7	0.421	35.7	1%

表 7. 在 95°C 和 750 gL⁻¹ 晶种装载量的情况下, 来自处理过的精炼厂废液的勃姆石沉淀

说明	TC, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	TA, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	Al ₂ O ₃ , 以 gL ⁻¹ Al ₂ O ₃ 计	A/TC	Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	平均 Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	在沉淀物中的 三水铝石 (%)
初始的 LXP	226.8	274.1	98.1	0.433	-	-	-
LXP-Na Extn 2 阶段	129.9	174.5	91.6	0.705	-	-	-
750 晶种, 5 小时, R1	132.7	179.1	76.2	0.575	17.0	17.0	2%
750 晶种, 5 小时, R2	132.4	179.0	76.0	0.574	17.0		
750 晶种, 48 小时, R1	132.9	179.3	54.3	0.409	38.5	38.6	3%
750 晶种, 48 小时, R2	131.4	177.5	53.6	0.408	38.6		

表 8. 在 95°C 和 950 gL⁻¹ 晶种装载量的情况下, 来自处理过的精炼厂废液的勃姆石沉淀

说明	TC, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	TA, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	Al ₂ O ₃ , 以 gL ⁻¹ Al ₂ O ₃ 计	A/TC	Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	平均 Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	在沉淀物中的 三水铝石 (%)
初始的 LXP	226.8	274.1	98.1	0.433	-	-	-
LXP-Na Extn 2 阶段	129.9	174.5	91.6	0.705	-	-	-
950 晶种, 5 小时, R1	131.9	178.9	74.0	0.561	18.8	19.2	0%
950 晶种, 5 小时, R2	129.6	175.4	71.8	0.554	19.6		
950 晶种, 48 小时, R2	120.8	163.1	47.1	0.390	40.9	40.9	0%

表 9. 在 95°C 和 500 gL⁻¹ 晶种装载量的情况下, 来自合并的粗液和处理过的精炼厂废液(60:40)的勃姆石沉淀

说明	TC, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	TA, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	Al ₂ O ₃ , 以 gL ⁻¹ Al ₂ O ₃ 计	A/TC	Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	在沉淀物 中的三水 铝石 (%)
初始粗液 LTP	205.0	251.0	145.5	0.710	-	-
初始废液 LXP	220.3	266.5	94.7	0.430	-	-
Na Extn LXP	130.5	174.7	89.0	0.682	-	-
60:40 的粗液 和废液的 共混物	175.0	220.0	122.0	0.697	-	-
24hr R1	177.3	222.0	93.6	0.528	29.6	1%
92hr R1	178.6	222.9	77.7	0.435	45.8	0%

表 10. 在 95°C 和 500 gL⁻¹ 晶种装载量以及过量氧化钙(~1gL⁻¹)的情况下从合并的粗液和处理过的精炼厂废液(60:40)的勃姆石沉淀。

说明	TC, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	TA, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	Al ₂ O ₃ , 以 gL ⁻¹ Al ₂ O ₃ 计	A/TC	Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	平均 Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	在沉淀物 中的三水 铝石 (%)
初始粗液	205.0	251.0	145.5	0.710	-	-	-
初始废液	220.3	266.5	94.7	0.430	-	-	-
处理过的 废液	130.5	174.7	89.0	0.682	-	-	-
60:40 的 粗液和处理 过的废液的 共混物	175.0	220.0	122.0	0.697	-	-	-
24hr R1	177.9	222.5	93.3	0.524	30.2	29.4	0%
24hr R2	178.0	222.6	94.9	0.533	28.7		
92hr R1	176.9	221.7	76.5	0.433	46.3	45.5	1%
92hr R2	178.6	223.3	78.8	0.441	44.7		

还使用实验室制备的铝酸盐溶液代替精炼厂液体进行多次实验。精炼厂液体包含相当多的有机和无机杂质。

表 11. 在 95°C 和 500 gL⁻¹ 晶种装载量的情况下，来自低 TC 的实验室制备的铝酸钠液体的勃姆石沉淀

说明	TC, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	TA, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	Al ₂ O ₃ , 以 gL ⁻¹ Al ₂ O ₃ 计	A/TC	平均 Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	在产物中的三水铝石 (%)
0	130.4	169.3	87.8	0.673	0	未检测
3	133.1	172.9	72.8	0.547	16.43	痕量
6	133.6	172.7	68.1	0.494	23.34	痕量
18	135.1	177.1	56.8	0.421	32.86	痕量
24	136.1	175.4	56.3	0.414	33.77	痕量
96	136.2	176.0	44.8	0.329	44.86	未检测

表 12. 在 95°C 和 500 gL⁻¹ 晶种装载量以及过量的氧化钙的情况下，来自低 TC 的实验室制备的铝酸钠液体的勃姆石沉淀

说明	TC, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	TA, 以 gL ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 计	Al ₂ O ₃ , 以 gL ⁻¹ Al ₂ O ₃ 计	A/TC	平均 Al ₂ O ₃ 收率 (gL ⁻¹)	在产物中的三水铝石 (%)
0	129.5	168.2	87.9	0.679	0.00	未检测
3	132.3	172.9	70.7	0.534	18.78	痕量
6	131.3	171.6	64.2	0.489	24.61	痕量
18	135.5	173.9	60.6	0.447	30.04	痕量
24	133.3	173	54.8	0.411	34.71	痕量
96	139.4	179.2	40.2	0.288	50.63	未检测

分批勃姆石沉淀结果表明，对于精炼厂液体，可以实现在 30 gL⁻¹ 至 40 gL⁻¹ Al₂O₃ 之间的收率；还观察到使用工厂液体时高达 45 gL⁻¹ Al₂O₃ 的收率。观察到在 0.42 至 0.39 的范围内的最终 A/TC 值。据认为，沉淀条件的最佳化可以进一步提高收率。

与来自已知用于三水铝石沉淀的精炼厂拜耳液体的等价沉淀相比，从高纯度铝酸钠液体中进行的勃姆石沉淀可以产生更高的收率。观察到高达 50.6 gL⁻¹ Al₂O₃ 的收率。观察到低至 0.288 的最终 A/TC 值。

主要产物是勃姆石，但是三水铝石存在于一些样品中。显然可以调节沉淀条件以将任何三水铝石共沉淀最小化。

在沉淀数据中观察到良好的可重复性。

通过离子交换树脂的苏打萃取的预期生产率

组合使用室内模型、大量的拜耳性质和热力学数据的数据库，拜耳操作经验和在 ASPEN Plus™(ASPEN Technology Inc., 一种具有目前技术水平的物理性质数据包的软件处理模拟软件，所述物理性质数据包包括增加的拜耳法性质以及室内建立的单元操作，例如 Alcoa 静态煅烧炉)中建立的流程模型，以设计、评价和改进本发明所研究方案的模型，所述室内模型是基于化学工程第一原则建立的并且适合现有的拜耳单元操作。

基于来自蒸解的 1000 kL/h 粗液流检验六种方案，其具有下列组成：

A 146 gL⁻¹ Al₂O₃,

TC 205 gL⁻¹ Na₂CO₃,

TA 251 gL⁻¹ Na₂CO₃,

总有机碳 22 gL⁻¹ C,

氯化物 11 gL⁻¹ NaCl,

硫酸盐 22 gL⁻¹ Na₂SO₄。

第 1 种方案考虑来自粗液的三水铝石沉淀。不存在勃姆石从处理过的废液的第二阶段沉淀。分析假定以 Al₂O₃ 计为 32 gL⁻¹ 的收率，并且基于在 24 小时沉淀后来自表 4 的动力学数据。

除了产生处理过的废液流并且使其以 0.667:1 的比率与粗液流合并以外，第 2 种方案相当于第 1 种方案。在这种方案下使用以 Al₂O₃ 计为 29.6 gL⁻¹ 的较低收率，并且该较低收率基于表 9 中在 24 小时沉淀后的数据。在两组实验数据中，勃姆石晶种装载量为 500 gL⁻¹。注意：更低的 A 浓度产生沉淀。

第 3 种方案与第 2 种方案相当，但是被返回的处理过的废液的流量更高。将处理过的废液流量增加至到沉淀器的进料类似的表 5 中的那些进料的点。为了分析，采用 28.1 gL⁻¹ Al₂O₃ 的收率，即在表 5 中的 24 小时沉淀

后的收率。

第4种方案考虑在沉淀中 $40 \text{ gL}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ 的方案，以及 60:40 的比例将粗液/处理过的废液流分流

第5种方案是第4方案的延伸，其中粗液与处理过的废液流的比率增加至 1:1.5。

第6种方案是关于可用的有限数据的最佳方案情形，其假定在沉淀中以 Al_2O_3 计为 51 gL^{-1} 的收率，其与表12中的纯铝酸钠的数据一致，以及假定粗液/处理过的废液流量比率为 100:85。这种流量确保合并的进料的组成落入实验数据的范围内，并且最终的 $A/TC > 0.29$ ，即，在我们的实验数据中所观察到的最低值。

注意：限制分析以确保液体组成保持在实验步骤中所观察到的范围内，并且进一步最优化的研究容易确认提供更高收率的条件。

表13提供了在将本发明与通过离子交换树脂的苏打萃取一起利用时估算的粗液收率。产量基于来自如上所述的 1000 kL/h 的蒸解的粗液流量。应当注意下列估计量基于在该系统上可利用的模型和数据。

表13. 计算的拜耳回路粗液收率

方案	粗液收率(沉淀的 g, 以 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ 粗液计)	基于来自蒸解的 1000 KL/h 粗液的产量(以 t/h 勃姆石计)
第1种方案	32	37.6 t/h
第2种方案	49.3	58.1 t/h
第3种方案	84.3	99.2
第4种方案	66.7	78.4
第5种方案	100	117.6
第6种方案	94.4	111

第1至3种方案说明了本发明的优点和灵活性。

第4种方案显示了收率与沉淀三水铝石并且使用西澳大利亚铝土矿的

商业化拜耳设备相当的方案。在这种方案下，能量优势为约 1.5 GJ/t 的氧化铝。如由实验室结果证明，预期这种方案是可行的。

第 5 和 6 种方案是本发明同时提高工艺收率并且产生显著的能量节省的潜在可能的实例。

实施例 2：通过溶剂萃取进行的苏打萃取

通过采用有机溶剂异辛醇(Exxon-Mobil, 'Exxal 8')和萃取剂 4-叔辛基苯酚(97%, Sigma-Aldrich, 'TOP')的溶剂萃取处理来自 Alcoa 的西部澳大利亚作业之一的废液。

在精炼厂废液体系用于测试工作的方案下，在异辛醇溶剂中的 TOP 的实际装载量上限被确定在 1 M 至 0.75M 之间。实际的装载量上限未必是萃取剂在溶剂中的溶解度界限，但是也决定于在与水相接触后所得到的有机相的行为，例如增稠/模糊，分离特性或结晶。下图 2 示了在 60°C 下 0.5 A/TC 废液与含有各种量的 TOP 的溶剂以 1:1 的比率接触 10 分钟时观察到的 TC 下降。

在 60°C 使过滤的精炼厂废液的样品与异辛醇中的相同体积的 0.75M 4-叔辛基苯酚接触 10 分钟，所述 4-叔辛基苯酚用水预先饱和。使相沉降并且使处理过的液体分离。使用在异辛醇中的 0.75M 4-叔辛基苯酚的新鲜溶液将该处理另外重复两次。

4-叔辛基苯酚在异壬醇中的萃取动力学表明，萃取在少于 1 分钟后完成。

对于三种废液样品，在每次接触情况下所产生的 TC 和 TA 变化显示在表 14。氧化铝浓度的增加与所报道的萃取过程中水移除(US6322702)一致。

表 14. 接触三次情况下, 在 60°C 的 A/TC 变化

样品	接触	TC gL ⁻¹	TA gL ⁻¹	A gL ⁻¹	A/TC
1	0 th	224.72	271.63	94.39	0.420
	1 st	196.32	244.86	98.20	0.500
	2 nd	172.28	223.75	103.04	0.598
	3 rd	149.79	202.87	107.08	0.715
2	0 th	232.19	281.08	102.19	0.440
	1 st	209.39	260.08	108.39	0.517
	2 nd	184.66	238.70	113.95	0.617
	3 rd	162.21	218.94	115.72	0.713
3	0 th	234.61	285.12	103.55	0.441
	1 st	209.19	259.77	107.48	0.514
	2 nd	185.20	239.04	113.74	0.614
	3 rd	162.42	219.16	115.80	0.713

分析还表明, 在废液中 3 至 10% 之间的水也转移到有机相中, 这取决于接触次数。

预期增加接触阶段的次数将废液的 TC 降低至比上表所示的值还更低的值。优先地, 代替多个 1:1 接触的阶段, 采用更大的溶剂与液体的比率的接触应当减少获得所需的氢氧化物移除所需的阶段次数, 并且可以降低设备成本。

应理解, 其它溶剂和萃取剂组合可以提供不同并且被改善的结果。

如在实施例 1 中, 组合使用适合现有的拜耳单元操作的室内模型、大量的拜耳性质和热力学数据的数据库、拜耳操作经验和在 ASPEN Plus 中建立的流程模型, 以对很多方案进行检验。所有模型均基于来自蒸解的 1100 kL/h 粗液流, 该粗液流具有下列组成:

A 146 gL⁻¹ Al₂O₃,

TC 205 gL⁻¹ Na₂CO₃,

TA 251 gL⁻¹ Na₂CO₃,

总有机碳 22 gL⁻¹ C,

氯化物 11 gL⁻¹ NaCl,

硫酸盐 22 gL⁻¹ Na₂SO₄。

第 1 种方案仅仅考虑粗液, 而不考虑处理过的废液。分析假定三水铝

石沉淀收率以 Al_2O_3 计为 38 gL^{-1} 的收率,并且基于表 4 中的更长保持时间。

除了产生处理过的废液并且将该处理过的废液与粗液流以 0.9:1 的比率合并以外,第二种方案相当于第 1 种方案。在这种方案下使用以 Al_2O_3 计为 35 gL^{-1} 的较低收率。

除了更高的处理过的废液的流量被返回以外,第 3 种方案相当于第 2 种方案。将处理过的废液流量增加至到沉淀器的进料类似的表 5 中的那些进料的点。为了分析,采用 28.1 gL^{-1} Al_2O_3 的收率,即在表 5 中的 24 小时沉淀后的收率。

表 15 提供了在通过溶剂萃取进行的苏打萃取的情况下,图 1 所示的本发明实施方案的被估计的粗液收率。产量基于来自如上所述 1000 kL/h 的蒸解的粗液流量。应该注意,下列的估计值基于在这种系统上可用的有限模型和数据,并且无需接收(capture)商业化沉淀操作的复杂性。主要标准在于最终的 $A/T > 0.4$, 并且进料组成在上表中的萃取数据的范围内。

表 15. 计算的拜耳回路粗液收率

方案	粗液收率(沉淀的 g, 以 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ 粗液计)	基于来自蒸解的 1000 KL/h 粗液的产量(以 t/h 勃姆石计)
第 1 种方案	38	44.7t/h
第 2 种方案	66.5	78.2 t/h
第 3 种方案	84	98.82

第 2 种方案表明,得到与沉淀三水铝石并且使用西澳大利亚铝土矿的商业化拜耳设备相当的粗液收率是可行的。在这种方案下,能量优势为约 1.5 GJ/t 的氧化铝。如由实验室结果证明,预期这种情况是可行的。

第 3 种方案表明有吸引力的粗液收率是可行的。

实施例 3-过添加氧化钙抑制三水铝石沉淀

沉淀前具有 $\text{TC} = 219.2$, $\text{TA} = 266.6$, $A = 94.4$ 和 $A/\text{TC} = 0.43$ 的废液在

两个阶段中均与具有 165 g/L 的 Amberlite IRC86 树脂接触,从而提供 $TC = 122.0$, $TA = 165.9$, $A = 85.9$ 并且 $A/TC = 0.70$ 的最终液体组成。将含有 0.1 至 0.2% w/w 三水铝石的勃姆石晶种以 180 g/L 的进料添加到处理过的液体中,并且在 95°C 进行给定时间的沉淀。所有实验均进行三次,并且将结果平均化,并且显示在下表 16 中。

表 16.通过添加氧化钙抑制三水铝石沉淀

沉淀时间	CaCO ₃ 形式的 Ca 添加(1 g/L)	收率(g/L Al ₂ O ₃)	%从溶液沉淀的三水铝石
5 小时	否	5.60	30
5 小时	是	5.80	2
24 小时	否	20.5	20
24 小时	是	15.9	0
52 小时	否	25.7	31
52 小时	是	22.4	1

在 5 小时后,两种液体沉淀出类似量的氧化铝。然而,与对于含有氧化钙的液体而言的 2%三水铝石和 98%勃姆石相比,来自含有非氧化钙的液体的沉淀物由 30%三水铝石和 70%勃姆石组成。在 24 小时和 52 小时,沉淀物获得了类似的结果,其中含有非氧化钙的液体分别沉淀出 20%和 31%三水铝石并且含有氧化钙的液体分别沉淀出 0%和 1%三水铝石。显著地,在 24 小时和 52 小时,沉淀含非氧化钙的液体具有略少的总沉淀物,这支持了三水铝石沉淀被抑制的证据。显然,在液体中的过量氧化钙的存在使得三水铝石的沉淀相对于勃姆石受到抑制。

实施例 4: 采用通过电解的苏打萃取的本发明实施方案

表 17 显示了来自在容纳有 Nafion 324 阳离子渗透膜的双室电解槽中的苏打萃取实验的数据。将液体供给到阳极电解液室中。电解在 90°C 进行,电流密度为 350 mA/cm² 并且电压为 6.5V。阴极电解液室产生 NaOH (TC

400 gL⁻¹按 Na₂CO₃ 计)。

表 17.在电解情况下的 A/TC 变化。

说明	TC, gL ⁻¹ 按 Na ₂ CO ₃ 计	A, gL ⁻¹ 按 Al ₂ O ₃ 计,	A/TC
初始的废液	244	116	0.475
处理过的废液	174	113	0.650

对于苏打移除,可以将上述结果最佳化,原则上至多为不均匀的成核的亚稳态极限。选择包括改变池构造、电流密度、阳极种类和影响电流密度的因素。电渗析也是一种选择,需要更少的功率以及更低的电流密度。

图 3 是显示根据本发明的第二实施方案的方法的示意性流程图。

在图 1 和 3 中所示的方法基本上是类似的,并且相同的标记表示相同的部件。对于上述实施方案,方法还包括以下主要步骤:

在苛性碱溶液 10 中蒸解铝土矿;

将混合物 12 分离成残留物 14 和粗液 16 ;

将粗液 16 分离成第一粗液 50 和第二粗液 52;

合并第一粗液 50 和处理过的废液 54;

将合并的第一粗液 50 和处理过的废液流 54 供给至沉淀回路 22 的开始处;

沿着沉淀回路 22 以不同的间隔 58 分布处理过的废液流 56 和第二粗液 52;

使用从分级回路 20 再循环的勃姆石作为第一粗液 50 和处理过的废液 54 的合并液晶种化,并且在沉淀回路 22 中沉淀出勃姆石,并且形成悬浮液;

将分级回路 20 中的悬浮液分离成勃姆石产物 24、勃姆石晶种再循环 26 和废液 28;

将一部分废液 28 分离成第一部分 30 和第二部分 32;

在苏打减少单元 34 中用含萃取剂 36 的再生介质处理废液的第二部分

32; 以及

合并如上所述的处理过的废液 54 和粗液 50。

以通常的方式处理废液的第一部分 30, 并且使废液的第二部分 32 在低于液体的沸点的温度与设备 34 中的苏打萃取介质接触。使所用的苏打萃取介质 38 与在回收再生单元 40 中的水溶液接触, 以将钠离子反萃取到水溶液中。然后根据需要处理水溶液, 以产生含有回收的苏打有价值成分 42 的流, 该流处于适合返回到工艺中的形式; 例如, 可以将它返回到常规的废液回路 30 以进一步蒸解铝土矿或者用于洗涤晶种或草酸盐或者用于洗涤铝土矿。所用的苏打萃取介质 38 的反萃取 40 导致在介质中的质子化形式的萃取剂的再生。然后可以将再生的苏打萃取介质重新用于另外的萃取步骤, 并且使 36 返回到苏打萃取单元 34 中。

处理过的废液 18 通过热交换器 44 加热。将粗液 50 和处理过的废液 54 的合并液以及旁路液流 52 和 56 送到沉淀器 22, 用于在 105°C 至 60°C 之间的温度沉淀出勃姆石。将混合的粗液 50 和处理过的废液 54 送到勃姆石沉淀回路的开始处, 粗液与处理过的废液的比率在 1000:1 至 1:1000 的范围内。合并的粗液与处理过的废液具有在 0.77 至 0.55 的范围内的 A/TC。将不与处理过的废液混合的其余废液 52 送到沉淀回路的后期阶段。类似地, 将不与废液混合的其余处理过的废液 56 送到沉淀回路的后期阶段。粗液旁路流 52 或处理过的废液旁路流 56 的最佳量和分布取决于回路构造、操作条件、晶种以及液体性质。使用勃姆石作为处理过废液 54 和粗液 50 的合并液的晶种, 以促进勃姆石沉淀。晶种进料在 50 g/L 至 1200 g/L 的范围内。

在存在或者不存在勃姆石晶种的情况下, 可以将处理过的废液 34 进行超声 54 以促进勃姆石沉淀。备选地, 或者除此以外, 可以将粗液 50 和处理过的废液 54 的合并液进行超声 46 以促进勃姆石沉淀。

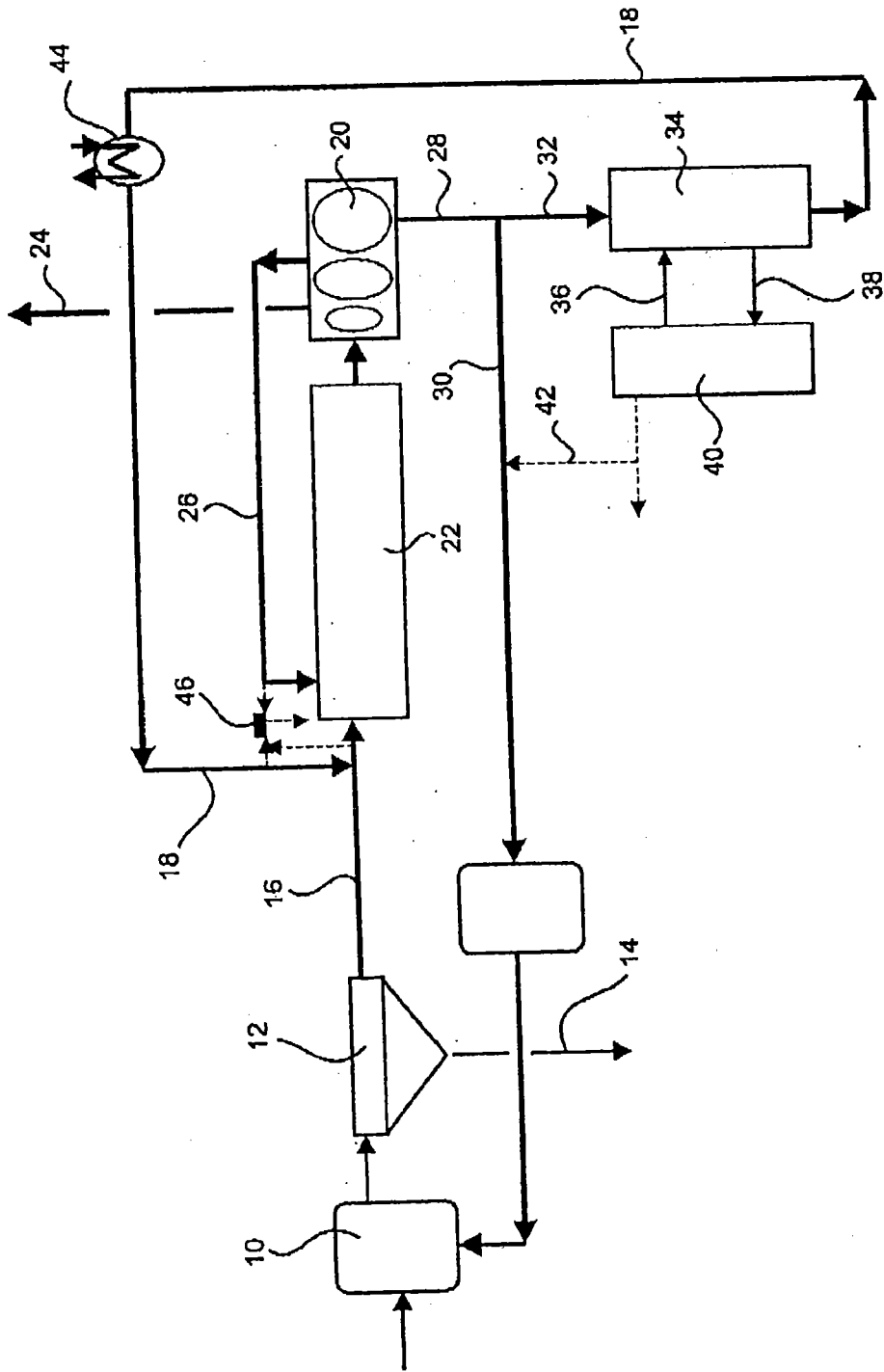


图 1

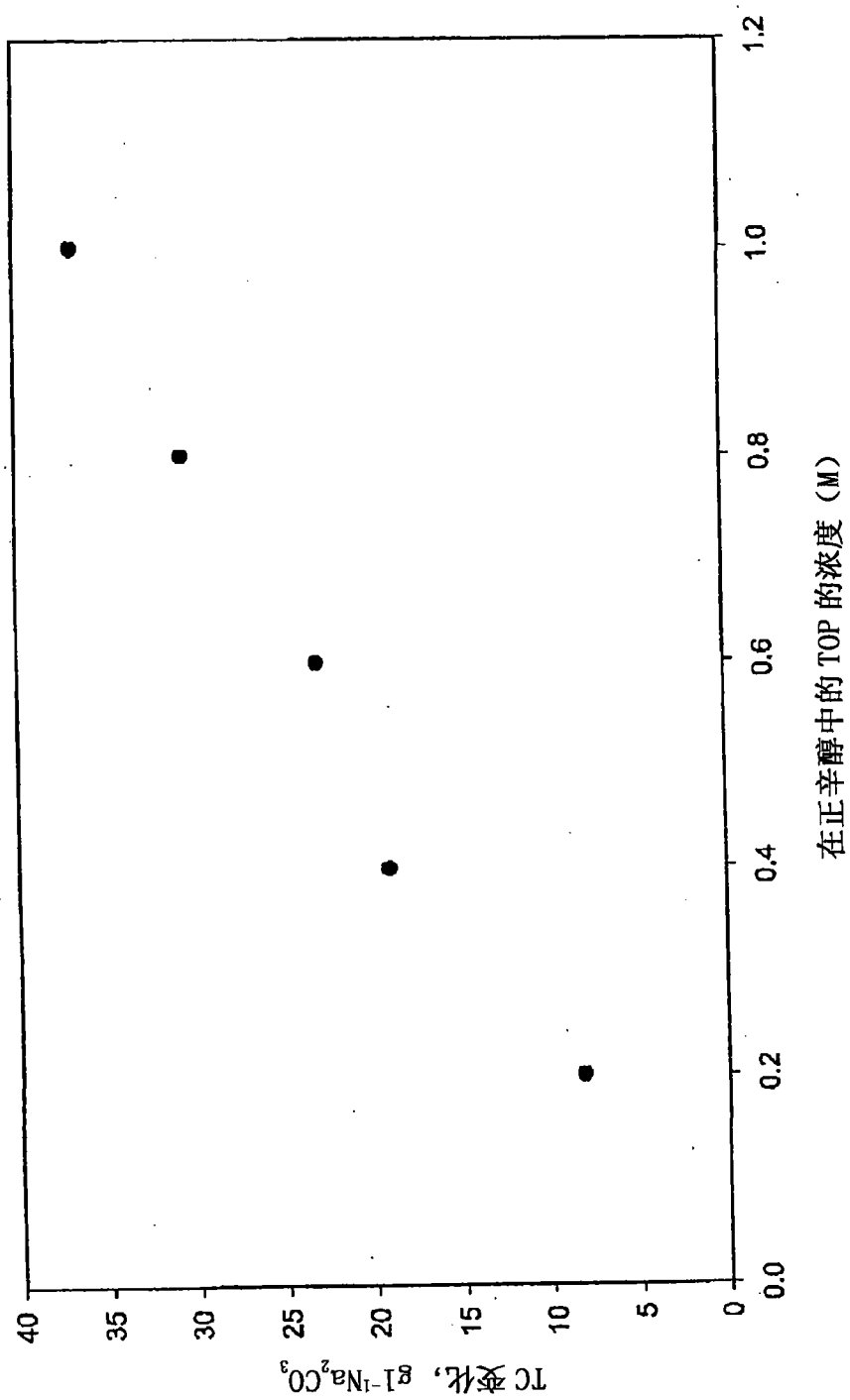


图 2

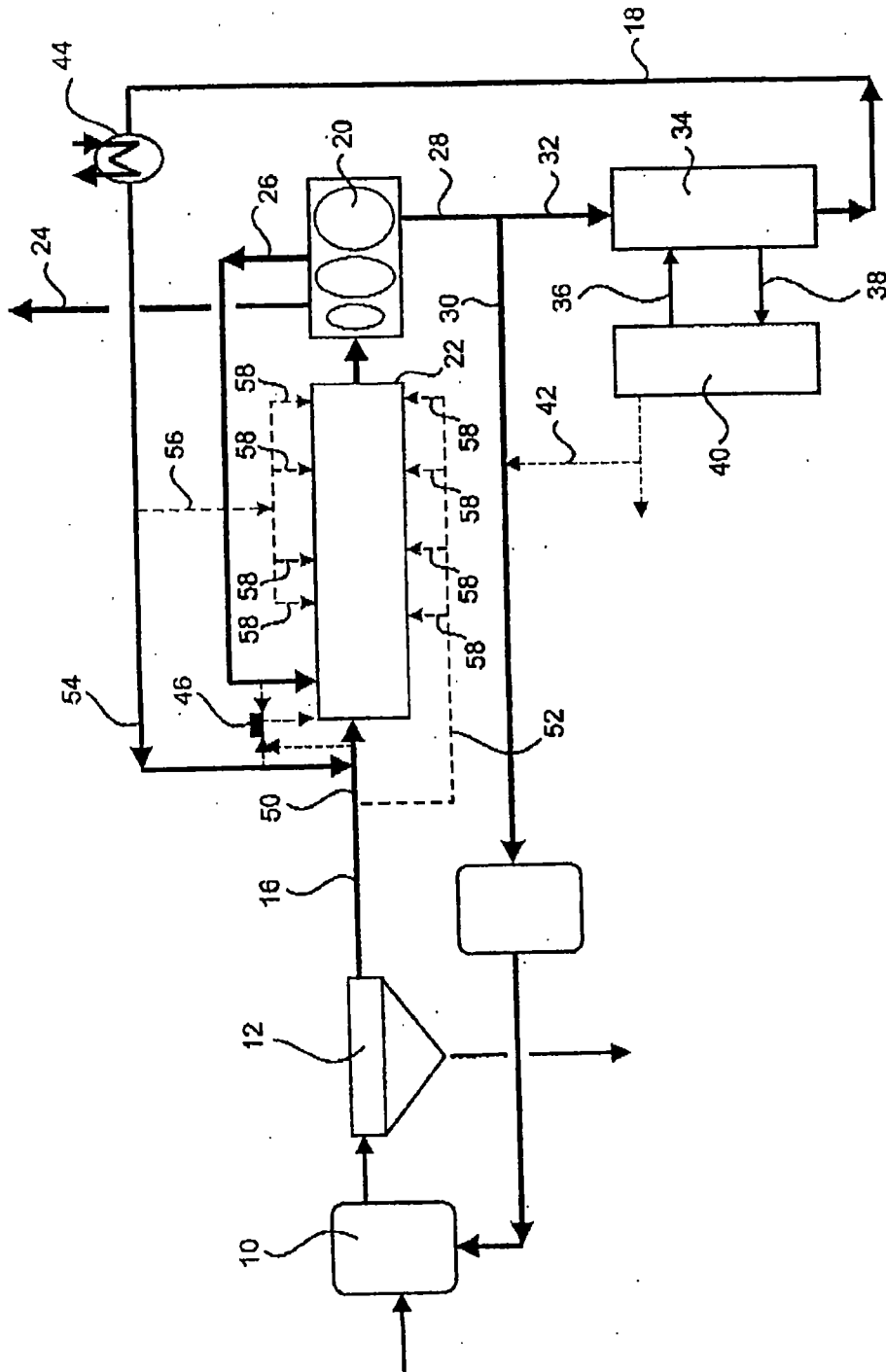


图 3