

(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
2015 年 11 月 5 日 (05.11.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/165152 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01F 7/30 (2006.01) *C01B 33/24* (2006.01)
C01F 7/04 (2006.01) *C01F 11/18* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/082674
- (22) 国际申请日: 2014 年 7 月 22 日 (22.07.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410182601.9 2014 年 4 月 30 日 (30.04.2014) CN
- (71) 申请人: 东北大学 (NORTHEASTERN 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: 张廷安 (ZHANG, Tingan); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。 吕国志 (LV, Guozhi); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。 张子木 (ZHANG, Zimu); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。 刘燕 (LIU, Yan); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。 豆志河 (DOU, Zhihe); 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: 沈阳东大知识产权代理有限公司 (SHENYANG DONGDA INTELLECTUAL PROP-

ERTY 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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)。

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: CALCIFICATION-CARBONIZATION PROCESS-BASED METHOD FOR PRODUCING ALUMINUM OXIDE WITHOUT EVAPORATION

(54) 发明名称: 一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法

(57) Abstract: Provided is a calcification-carbonization process-based method for producing aluminum oxide without evaporation. The method comprises: mixing monohydrallite and calcium aluminate with lime and a sodium aluminate primary circulation mother liquid, or mixing calcium aluminate with lime and the sodium aluminate primary circulation mother liquid, and then performing primary calcification transformation dissolution; refining and decomposing the dissolved mother liquid and then directly returning to a dissolution process to realize recycling; performing secondary low-temperature aluminum dissolution on calcified slag after carbonization transformation; performing, by using a calcium-containing material, aluminum precipitation on a sodium aluminate solution generated after secondary dissolution to obtain calcium aluminate; returning the calcium aluminate to the primary calcification transformation dissolution process so that the calcium aluminate is recycled as a calcium source. The method does not have an evaporation process, reduces energy consumption during the production process, and realizes harmless utilization of the tailings.

(57) 摘要: 提供一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法, 包括: 将铝土矿、铝酸钙或铝酸钙和石灰、以及铝酸钠一次循环母液混合后进行一次钙化转型溶出, 溶出后的母液经精制及分解后直接返回溶出过程循环使用, 钙化渣经碳化转型后二次低温溶铝, 二次溶出的铝酸钠溶液经过含钙物料沉铝后得到铝酸钙, 铝酸钙返回一次钙化转型溶出过程作为钙源循环使用。本方法无蒸发工序, 降低了生产过程的能耗, 实现了尾渣的无害化利用。

WO 2015/165152 A1

一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法

技术领域

本发明涉及氧化铝生产领域，具体涉及一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法。

技术背景

铝是我国有色金属冶金行业中的支柱产业，截止 2013 年，我国原铝产能达到 1800 万吨，氧化铝产能接近 4000 万吨，列世界首位。与我国高速发展的铝工业相比，我国的铝土矿资源储量并不大，且多为高铝、高硅、低铝硅比的一水硬铝石型铝土矿。使用一水硬铝石型铝土矿生产氧化铝过程的能耗远高于国外三水铝石生产过程。其原因在于：

(1) 一水硬铝石的拜耳法溶出过程需要的温度（普遍在 260℃ 以上）以及苛性碱浓度（240g/L 左右）较高，导致溶出过程能耗较高，可占氧化铝生产过程的 30% 以上；

(2) 由于溶出产生的偏铝酸钠溶液很难在高碱度的情况下分解，因此分解时需将溶出母液的碱浓度稀释至 170g/L 以下，经分解过，相对浓度较低的溶出母液还需要经过蒸发过程才可以返回拜耳法氧化铝生产过程循环使用，蒸发过程的能耗可占生产过程的 40% 左右。

另外，随着我国氧化铝工业的高速发展，伴随生产过程产生的赤泥量也逐年增大，赤泥中由于碱含量较高而难以被大规模的利用，因此多采用直接堆存的方式处理，2013 年，我国赤泥排放量达到近 5000 万吨。

近年来，我国铝工业者针对如何降低氧化铝生产过程的能耗以及拜耳法赤泥综合利用进行了大量的研究工作，如中国铝业股份有限公司陈湘清等人发明的“一种铝土矿选矿脱硅方法，申请号：201210262148”是采用浮选脱硅的方式提高铝土矿的铝硅比以降低拜耳法溶出过程的能耗，该方法是将粗选后的底流进行分级，将分级得到的粗粒级产物进行磨矿后，入粗选流程进行二次粗选脱硅；分级得到的细粒级产物给入扫选流程进行浮选脱硅，采用该方法浮选氧化铝回收率大于 80%；

中国铝业股份有限公司的李迎春等发明的“一种氧化铝焙烧炉烟气余热回收

过程的防结疤方法，申请号：201010265999”的特征在于其回收过程的气液交换塔的水系统采用独立自循环方式，生产的热热水再通过间接换热设备，与生产用户所需水进行换热，实现直接换热系统用水与用户水分开的目的。本发明的一种氧化铝焙烧炉烟气余热回收过程的防结疤方法，在氧化铝焙烧炉烟气直接换热回收余热的工艺，可大大减缓系统结疤速度，提高回收系统运转率以及能源利用效率，从而保证回收工艺的正常运行；

湖南晟通科技集团有限公司发明的“一种对氧化铝进行预热的料仓，申请号：201220035681”公开了一种对氧化铝进行预热的料仓，所述料仓内部设置有与料仓出料方向一致的打壳装置，在所述打壳装置与所述料仓内壁之间，设置有烟气回收管道。本方案使烟气回收管道内的高温气体与料仓内的氧化铝原料产生大面积的热交换，从而加热氧化铝，实现节能降耗的目的；

昆明理工大学夏举佩等人发明的“一种以赤泥和镁渣为主材的免烧砖，申请号：201110209460”以赤泥和镁渣为原料，经原料预处理、混合、静压成型、码坯、蒸汽养护等制砖工序，得到免烧砖。

上述专利技术均针对氧化铝生产过程的节能降耗以及赤泥无害化利用展开，但都没有达到彻底解决赤泥中含碱以及大幅度降低生产过程能耗的目的。

发明内容

为了解决以上问题，本发明一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，该方法利用铝酸钙在拜耳法溶出体系中的活化作用，降低了拜耳法溶出过程所需的苛性碱浓度，使溶出母液无需稀释即可达到分解要求，从而取消了传统氧化铝生产过程的蒸发工序，达到大幅度降低生产过程能耗的目的，并且解决了赤泥中碱铝含量高的问题。

实现本发明的技术方案按以下步骤进行：

(1) 钙化转型溶出

将破碎后的铝土矿与铝酸钙或铝酸钙和石灰以及铝酸钠一次循环母液混合，于 100~280℃温度下进行钙化转型溶出反应，反应时间为 15~60min；反应得到的溶出矿浆经固液分离，得到钙化渣以及氧化钠与氧化铝的摩尔比为 (1.5~2): 1 的铝酸钠一次溶出母液，铝土矿中的含硅相全部转化为水化石榴石进入钙化渣中；

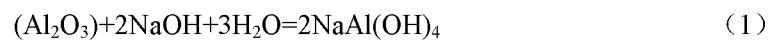
其中，所述铝酸钙或铝酸钙和石灰与铝土矿的质量比为 (0.2~1.2): 1；

所述的铝酸钠一次循环母液浓度为氧化钠含量 100~170g/L、氧化钠与氧化铝

的摩尔比 (2.5~3.5): 1;

所述的铝酸钠一次溶出母液为氧化钠与氧化铝的摩尔比为 (1.5~2): 1 的铝酸钠溶液;

钙化转型溶出反应中, 矿物中部分氧化铝与铝酸钠溶液反应生成偏铝酸钠, 该反应如下:



钙化转型溶出反应中, 矿物中的含硅相全部转化为水化石榴石进入钙化渣中, 该反应如下:



本步骤中, 进入一次溶出母液与进入钙化渣中的氧化铝的比例与矿物中氧化硅的含量有关, 氧化硅含量越高, 进入钙化渣中的氧化铝越多;

使用的钙源为铝酸钙或铝酸钙和石灰的混合物, 钙化产物的结晶程度不同于单纯使用石灰钙化过程;

(2) 一次溶出母液处理

将步骤(1)得到的一次溶出母液经石灰乳精制以及加氢氧化铝晶种分解、析出氢氧化铝后, 分别得到氢氧化铝和分解母液, 分解母液为氧化钠含量为 100~170g/L、氧化钠与氧化铝的摩尔比为 (2.5~3.5): 1 的铝酸钠溶液, 该分解母液返回步骤(1)作为一次循环母液循环使用; 氢氧化铝经焙烧制备氧化铝产品;

分解反应为:



焙烧反应为:

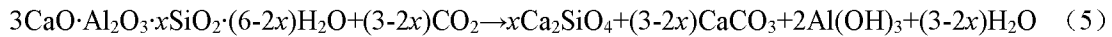


经分解后得到分解母液中氧化钠含量为 100~170g/L、氧化钠与氧化铝的摩尔比为 (2.5~3.5): 1, 即为一次循环母液, 可直接返回一次溶出反应循环使用, 无需经过蒸发过程;

(3) 碳化转型

将清水与钙化渣按液固比 (3~15): 1 mL/g 在密闭容器中混合后, 向密闭容器内通入 CO_2 , 使密闭容器内 CO_2 气体的分压达到 0.8~1.8MPa, 再于 90~150℃ 的条件下碳化转型反应 10~240min, 得到的矿浆经液固分离, 固相为主要成分为硅酸钙、碳酸钙以及氢氧化铝的碳化渣, 液相为水;

碳化转型反应如下：



所述的碳化转型反应是以清水作为转型介质的，清水在转型反应中循环使用；

(4) 低温溶铝

将步骤(3)中得到的碳化渣采用氢氧化钠浓度为 50~150g/L 的二次低温溶铝母液，在溶铝温度 40~100℃ 以及溶铝时间 20~120min 条件下提取碳化转型渣中的氢氧化铝，二次低温溶铝母液与碳化渣的液固比为 (4~15): 1mL/g，反应得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙和碳酸钙的新型结构赤泥，液相为含有铝酸钠的二次低温溶出母液；

溶铝主反应如下：



可将步骤(3)碳化转型反应和步骤(4)低温溶铝反应进行 1~5 次；

(5) 沉铝

步骤(4)产生的二次低温溶出母液使用含钙物料沉铝的方式处理，其中含钙物料中氧化钙与母液中氧化铝质量比为 (1.3~2.5): 1，在沉淀温度 20~90℃ 以及沉淀时间 1~60min 的反应条件下得到铝酸钙沉淀和氢氧化钠溶液；

所述含钙物料为含有氧化钙的原料，包括石灰、铝酸钙、电石渣等；

反应得到的铝酸钙返回步骤 1 钙化转型溶出反应作为钙源循环使用，氢氧化钠溶液作为一次低温溶铝母液返回步骤 4 低温溶铝反应循环使用。

与现有技术相比，本发明的特点和有益效果是：

(1) 本发明在铝土矿的钙化转型溶出反应中，采用低浓度的氢氧化钠作为溶出溶液，而且全流程以湿法过程为主，从而取消了传统氧化铝生产过程的高浓度溶出溶液需稀释后分解出氢氧化铝，再将溶出溶液蒸发浓缩至高浓度的蒸发工序，从而大幅度的降低了生产过程的能耗，可降低能耗 20% 以上；

(2) 本发明中所述的转型过程的主要目的是将中低品位含铝原料中的含硅相完全转化为水化石榴石相，即实现完全钙化转型，从而获得低钠碱含量的一次转型渣；

(3) 通过本发明所述的生产方法处理低品位含铝原料，矿物中氧化铝的总体收率可达 90%~100%，溶出渣的铝硅比可降至 0.4 以下，且钠碱含量也可降至 0.5% 以下，矿物的氧化铝提取率可较拜耳法提高 15% 以上，生产一吨氧化铝的矿耗可

降低 20%左右;

(4) 通过本发明所述的生产方法处理铝土矿, 所得到的尾渣的主要矿相为硅酸钙、碳酸钙, 可直接作为水泥工业的原料, 从根本上解决赤泥占地污染环境等问题。

具体实施方式

本发明所举实施例采用铝硅比为 3.29 的低品位铝土矿为原料, 铝土矿成分按质量百分比为: Al_2O_3 -54.14%, SiO_2 -16.55%, Fe_2O_3 -7.16%, 余量为酌减水, TiO_2 和杂质;

本发明所举实施例中采用的是低品位铝土矿, 本发明所述的生产内容不局限于采用该类矿物, 任何含氧化铝矿物包括中高品位铝土矿, 霞石, 长石, 高岭石, 粉煤灰, 明矾石, 铁铝共生矿等均可采用该技术进行生产;

本发明所举实施例中所采用的 CO_2 气体是石灰烧制过程产生的 CO_2 废气, 但本发明所述的生产过程不限于使用该类气体, 任何含有 CO_2 的气体均可作为碳化转型过程的原料;

本发明中所述的石灰是生石灰烧制的, 但沉铝反应使用的钙化原料并非局限于烧制的石灰, 采用的原料可包括任何以氧化钙为主成分的物料。

实施例 1

将铝土矿破碎至 $-250\ \mu\text{m}$ 后与铝酸钙以及一次循环母液混合, 在 280°C 以及反应 15min 的钙化转型溶出条件下得到钙化渣以及一次溶出母液, 钙化转型溶出过程中铝酸钙与铝土矿的质量比为 1.2: 1, 采用的一次循环母液中氧化钠含量为 170g/L, 一次循环母液中氧化钠与氧化铝的摩尔比为 3.5: 1;

钙化转型溶出得到一次溶出母液的氧化钠与氧化铝的摩尔比为 1.5: 1, 该溶出母液经石灰乳精制以及加氢氧化铝晶种分解、析出的氢氧化铝后, 分别得到氢氧化铝以及氢氧化铝以及氧化钠含量为 170g/L、氧化钠与氧化铝的摩尔比为 3.5: 1 的一次分解母液, 一次分解母液作为一次循环母液返回钙化转型溶出过程循环使用, 氢氧化铝经焙烧得到氧化铝产品;

钙化渣在 CO_2 气体分压 1.8Mpa, 转型温度 150°C 的清水中发生碳化转型反应 10min, 清水与钙化渣按液固比为 10: 1 mL/g, 生成主要成分为硅酸钙、碳酸钙、氢氧化铝的碳化转型渣; 清水在该过程内循环使用;

碳化转型渣采用氢氧化钠浓度为 150g/L 的二次低温溶铝母液在溶铝温度 100

℃以及溶铝时间 20min 条件下提取其中的氢氧化铝，二次低温溶铝母液与碳化渣的液固比为 10: 1mL/g，反应得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙和碳酸钙的新型结构赤泥，液相为含有铝酸钠的二次低温溶出母液；

将上述碳化转型反应和低温溶铝反应重复 3 次；

将反应 3 次得到的二次低温溶出母液使用石灰沉铝的方式处理，其中石灰中氧化钙与母液中氧化铝质量比为 1.3: 1，在沉淀温度 90℃以及沉淀时间 1min 的反应条件下得到铝酸钙沉淀和氢氧化钠溶液；反应得到的铝酸钙返回钙化转型溶出过程作为钙源循环使用，氢氧化钠溶液作为一次低温溶铝母液返回低温溶铝过程循环使用。

得到的尾渣中的氧化铝与氧化硅质量比为 0.28: 1，氧化钠含量为 0.5%。

实施例 2

将铝土矿破碎至-250 μ m 后与铝酸钙以及一次循环母液混合，在 100℃以及反应 60min 的钙化转型溶出条件下得到钙化渣以及一次溶出母液，钙化转型溶出过程中铝酸钙和石灰与铝土矿的质量比为 0.2: 1，采用的一次循环母液中氧化钠含量为 100g/L，一次循环母液中氧化钠与氧化铝的摩尔比为 2.5: 1；

钙化转型溶出得到的一次溶出母液的氧化钠与氧化铝的摩尔比为 2: 1，该溶出母液经石灰乳精制以及氢氧化铝晶种分解、析出母液中的氢氧化铝后，分别得到氢氧化铝以及氧化钠含量为 100g/L 以及氧化钠与氧化铝的摩尔比为 2.5: 1 的一次分解母液，一次分解母液作为一次循环母液返回钙化转型溶出过程循环使用，氢氧化铝经焙烧得到氧化铝产品；

钙化渣在 CO₂ 气体分压 0.8Mpa，转型温度 90℃的清水中发生转型反应 90min，清水与钙化渣按液固比为 3: 1 mL/g，生成主要成分为硅酸钙、碳酸钙、氢氧化铝的碳化转型渣；清水在该过程内循环使用；

碳化转型渣采用氢氧化钠浓度为 50g/L 的二次低温溶铝母液在溶铝温度 40℃以及溶铝时间 120min 条件下提取其中的氢氧化铝，二次低温溶铝母液与碳化渣的液固比为 15: 1mL/g，反应得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙和碳酸钙的新型结构赤泥，液相为含有铝酸钠的二次低温溶出母液；

将上述碳化转型反应和溶铝反应重复 5 次；

将反应 5 次得到的二次低温溶出母液使用石灰沉铝的方式处理，其中石灰中氧化钙与母液中氧化铝质量比为 2.5: 1，在沉淀温度 20℃以及沉淀时间 60min 的

反应条件下得到铝酸钙沉淀和氢氧化钠溶液；反应得到的铝酸钙返回钙化转型溶出过程作为钙源循环使用，氢氧化钠溶液作为一次低温溶铝母液返回低温溶铝过程循环使用。

得到的尾渣中的氧化铝与氧化硅质量比为 0.43: 1，氧化钠含量为 0.72%。

实施例 3

将铝土矿破碎至-250 μ m 后与铝酸钙以及一次循环母液混合，在 240℃ 以及反应 45min 的钙化转型溶出条件下得到钙化渣以及一次溶出母液，钙化转型溶出过程中铝酸钙与铝土矿的质量比为 0.5: 1，采用的一次循环母液中氧化钠含量为 160g/L，一次循环母液中氧化钠与氧化铝的摩尔比为 3.0: 1；

一次溶出母液的氧化钠与氧化铝的摩尔比为 1.55: 1，该溶出母液经石灰乳精制以及氢氧化铝晶种分解、析出母液中的氢氧化铝后，分别得到氢氧化铝以及氧化钠含量为 160g/L 以及氧化钠与氧化铝的摩尔比为 3.0: 1 的一次分解母液，一次分解母液作为一次循环母液返回钙化转型溶出过程循环使用，氢氧化铝经焙烧得到氧化铝产品；

钙化渣在 CO_2 气体分压 1.2Mpa，转型温度 120℃ 的清水中发生转型反应 240min，清水与钙化渣按液固比为 15: 1 mL/g，生成主要成分为硅酸钙、碳酸钙、氢氧化铝的碳化转型渣；清水在该过程内循环使用；

碳化转型渣采用氢氧化钠浓度为 100g/L 的二次低温溶铝母液在溶铝温度 60℃ 以及溶铝时间 60min 条件下提取其中的氢氧化铝，二次低温溶铝母液与碳化渣的液固比为 4: 1mL/g，反应得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙和碳酸钙的新型结构赤泥，液相为含有铝酸钠的二次低温溶出母液；

二次低温溶出母液使用石灰沉铝的方式处理，其中石灰中氧化钙与母液中氧化铝质量比为 1.8: 1，在沉淀温度 60℃ 以及沉淀时间 15min 的反应条件下得到铝酸钙沉淀和氢氧化钠溶液；反应得到的铝酸钙返回钙化转型溶出过程作为钙源循环使用，氢氧化钠溶液作为一次低温溶铝母液返回低温溶铝过程循环使用。

得到的尾渣中的氧化铝与氧化硅质量比为 0.45: 1，氧化钠含量为 0.56%。

实施例 4

将铝土矿破碎至-250 μ m 后与铝酸钙以及一次循环母液混合，在 220℃ 以及反应 30min 的钙化转型溶出条件下得到钙化渣以及一次溶出母液，钙化转型溶出过程中铝酸钙与铝土矿的质量比为 0.5: 1，采用的一次循环母液中氧化钠含量为

150g/L，一次循环母液中氧化钠与氧化铝的摩尔比为 3.1: 1。

一次溶出母液的氧化钠与氧化铝的摩尔比为 1.6: 1，该溶出母液经石灰乳精制以及氢氧化铝晶种分解、析出母液中的氢氧化铝后，分别得到氢氧化铝以及氧化钠含量为 150g/L 以及氧化钠与氧化铝的摩尔比为 3.1: 1 的一次分解母液，一次分解母液作为一次循环母液返回钙化转型溶出过程循环使用，氢氧化铝经焙烧得到氧化铝产品；

钙化渣在 CO_2 气体分压 1.0Mpa，转型温度 130℃的清水中发生转型反应 65min，清水与钙化渣按液固比为 7: 1 mL/g，生成主要成分为硅酸钙、碳酸钙、氢氧化铝的碳化转型渣；清水在该过程内循环使用；

碳化转型渣采用氢氧化钠浓度为 80g/L 的二次低温溶铝母液在溶铝温度 50℃以及溶铝时间 120min 条件下提取其中的氢氧化铝，二次低温溶铝母液与碳化渣的液固比为 6: 1mL/g，反应得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙和碳酸钙的新型结构赤泥，液相为含有铝酸钠的二次低温溶出母液；

二次低温溶出母液使用石灰沉铝的方式处理，其中石灰中氧化钙与母液中氧化铝质量比为 2.2: 1，在沉淀温度 45℃以及沉淀时间 30min 的反应条件下得到铝酸钙沉淀和氢氧化钠溶液；反应得到的铝酸钙返回钙化转型溶出过程作为钙源循环使用，氢氧化钠溶液作为一次低温溶铝母液返回低温溶铝过程循环使用。

得到的尾渣中的氧化铝与氧化硅质量比为 0.36: 1，氧化钠含量为 0.78%。

实施例 5

将铝土矿破碎至-250 μm 后与铝酸钙以及一次循环母液混合，在 160℃以及反应 60min 的钙化转型溶出条件下得到钙化渣以及一次溶出母液，钙化转型溶出过程中铝酸钙与铝土矿的质量比为 0.8: 1，采用的一次循环母液中氧化钠含量为 130g/L，一次循环母液中氧化钠与氧化铝的摩尔比为 2.8: 1；

一次溶出母液的氧化钠与氧化铝的摩尔比为 1.5: 1，该溶出母液经石灰乳精制以及氢氧化铝晶种分解、析出母液中的氢氧化铝后，分别得到氢氧化铝以及氧化钠含量为 130g/L 以及氧化钠与氧化铝的摩尔比为 2.8: 1 的一次分解母液，一次分解母液作为一次循环母液返回钙化转型溶出过程循环使用，氢氧化铝经焙烧得到氧化铝产品；

钙化渣在 CO_2 气体分压 1.4Mpa，转型温度 100℃的清水中发生转型反应 120min，清水与钙化渣按液固比为 12: 1 mL/g，生成主要成分为硅酸钙、碳酸钙、

氢氧化铝的碳化转型渣；清水在该过程内循环使用；

碳化转型渣采用氢氧化钠浓度为 60g/L 的二次低温溶铝母液在溶铝温度 60℃ 以及溶铝时间 50min 条件下提取其中的氢氧化铝，二次低温溶铝母液与碳化渣的液固比为 12: 1mL/g，反应得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙和碳酸钙的新型结构赤泥，液相为含有铝酸钠的二次低温溶出母液；

二次低温溶出母液使用石灰沉铝的方式处理，其中石灰中氧化钙与母液中氧化铝质量比为 2.0: 1，在沉淀温度 30℃ 以及沉淀时间 45min 的反应条件下得到铝酸钙沉淀和氢氧化钠溶液；反应得到的铝酸钙返回钙化转型溶出过程作为钙源循环使用，氢氧化钠溶液作为一次低温溶铝母液返回低温溶铝过程循环使用。

得到的尾渣中的氧化铝与氧化硅质量比为 0.47: 1，氧化钠含量为 0.35%。

1、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，按以下步骤进行：

(1) 钙化转型溶出

将铝土矿与铝酸钙或铝酸钙和石灰以及铝酸钠一次循环母液混合，于温度 100~280℃ 下进行钙化转型溶出反应，反应时间为 15~60min，反应后得到主要成分为水化石榴石的钙化渣以及铝酸钠一次溶出母液；

(2) 一次溶出母液处理

一次溶出母液经石灰乳精制以及加氢氧化铝晶种分解、析出氢氧化铝后，分别得到氢氧化铝和分解母液，氢氧化铝经焙烧制备氧化铝产品；

(3) 碳化转型

将清水与钙化渣按液固比 (3~15): 1 mL/g 在密闭容器中混合后，向密闭容器内通入 CO₂，使密闭容器内 CO₂ 气体的分压达到 0.8~1.8MPa，再于 90~150℃ 的条件下碳化转型反应 10~240min，得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙、碳酸钙以及氢氧化铝的碳化渣，液相为清水；

(4) 低温溶铝

将碳化渣采用氢氧化钠浓度为 50~150g/L 的二次低温溶铝母液，在溶铝温度 40~100℃ 以及溶铝时间 20~120min 条件下提取碳化转型渣中的氢氧化铝，二次低温溶铝母液与碳化渣的液固比为 (4~15): 1mL/g，反应得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙和碳酸钙的新型结构赤泥，液相为含有铝酸钠的二次低温溶出母液；

将步骤 (3) 和步骤 (4) 操作 1~5 次；

(5) 沉铝

向二次低温溶出母液中加入含钙物料，反应得到铝酸钙沉淀和氢氧化钠溶液。

2、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，步骤 (1) 所述的铝酸钙或铝酸钙和石灰中与铝土矿的质量比为 (0.2~1.2): 1；所述的铝酸钠一次循环母液为氧化钠含量 100~170g/L、氧化钠与氧化铝的摩尔比 (2.5~3.5): 1 的铝酸钠溶液；所述的铝酸钠一次溶出母液为氧化钠与氧化铝的摩尔比为 (1.5~2): 1 的铝酸钠溶液。

3、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，步骤 (2) 所述分解母液为氧化钠含量为 100~170g/L、氧化钠与氧化铝的摩尔比为 (2.5~3.5):

1 的铝酸钠溶液。

4、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，步骤（2）所述分解母液返回步骤（1）钙化转型溶出反应作为一次循环母液循环使用。

5、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，所述步骤（3）中得到的清水在该步骤碳化转型反应中循环使用。

6、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，步骤（5）所述的含钙物料为含有氧化钙的原料，包括石灰、铝酸钙、电石渣。

7、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，步骤（5）所述的含钙物料中氧化钙与二次低温溶出母液中氧化铝质量比为（1.3~2.5）：1。

8、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，步骤（5）所述的含钙物料与二次低温溶出母液的反应条件为：反应温度 20~90℃以及反应时间 1~60min。

9、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，所述步骤（5）中反应得到的铝酸钙返回步骤（1）钙化转型溶出反应作为钙源循环使用，氢氧化钠溶液返回步骤（4）低温溶铝反应作为一次低温溶铝母液循环使用。

经修改的权利要求
国际局收到日：2015年4月8日(08.04.2015)

1、一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，按以下步骤进行：

(1) 钙化转型溶出

将铝土矿与铝酸钙或铝酸钙和石灰以及铝酸钠一次循环母液混合，于温度100~280℃下进行钙化转型溶出反应，反应时间为15~60min，反应后得到主要成分为水化石榴石的钙化渣以及铝酸钠一次溶出母液；

其中，所述的铝酸钙或铝酸钙和石灰中与铝土矿的质量比为(0.2~1.2):1；所述的铝酸钠一次循环母液为氧化钠含量100~170g/L、氧化钠与氧化铝的摩尔比(2.5~3.5):1的铝酸钠溶液；所述的铝酸钠一次溶出母液为氧化钠与氧化铝的摩尔比为(1.5~2):1的铝酸钠溶液；

(2) 一次溶出母液处理

一次溶出母液经石灰乳精制以及加氢氧化铝晶种分解、析出氢氧化铝后，分别得到氢氧化铝和分解母液，氢氧化铝经焙烧制备氧化铝产品；

其中，所述分解母液为氧化钠含量为100~170g/L、氧化钠与氧化铝的摩尔比为(2.5~3.5):1的铝酸钠溶液；

所述分解母液返回步骤(1)钙化转型溶出反应作为一次循环母液循环使用；

(3) 碳化转型

将清水与钙化渣按液固比(3~15):1 mL/g在密闭容器中混合后，向密闭容器内通入CO₂，使密闭容器内CO₂气体的分压达到0.8~1.8MPa，再于90~150℃的条件下碳化转型反应10~240min，得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙、碳酸钙以及氢氧化铝的碳化渣，液相为清水；

其中，所述的清水在该步骤碳化转型反应中循环使用；

(4) 低温溶铝

将碳化渣采用氢氧化钠浓度为50~150g/L的二次低温溶铝母液，在溶铝温度40~100℃以及溶铝时间20~120min条件下提取碳化转型渣中的氢氧化铝，二次低温溶铝母液与碳化渣的液固比为(4~15):1 mL/g，反应得到的矿浆经液固分离，固相为主要成分为硅酸钙和碳酸钙的新型结构赤泥，液相为含有铝酸钠的二次低温溶出母液；

将步骤(3)和步骤(4)操作1~5次；

(5) 沉铝

向二次低温溶出母液中加入含钙物料，反应得到铝酸钙沉淀和氢氧化钠溶液；

其中，所述的铝酸钙返回步骤（1）钙化转型溶出反应作为钙源循环使用，氢氧化钠溶液返回步骤（4）低温溶铝反应作为一次低温溶铝母液循环使用。

2、根据权利要求1所述的一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，步骤（5）所述的含钙物料为含有氧化钙的原料，包括石灰、铝酸钙、电石渣。

3、根据权利要求1所述的一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，步骤（5）所述的含钙物料中氧化钙与二次低温溶出母液中氧化铝质量比为（1.3~2.5）：1。

4、根据权利要求1所述的一种基于钙化-碳化法的无蒸发生产氧化铝的方法，其特征在于，步骤（5）所述的含钙物料与二次低温溶出母液的反应条件为：反应温度20~90℃以及反应时间1~60min。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/082674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 7/30 (2006.01) i; C01F 7/04 (2006.01) n; C01B 33/24 (2006.01) n; C01F 11/18 (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/-; C01B 33/-; C01F 11/-

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, CNKI, CNTXT, EPODOC, WPI, WEB OF KNOWLEDGE: alumina, aluminum, oxide?, Bayer, calcification, carbonization, calcium aluminate?, dissolv+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102757073 A (UNIV NORTHEASTERN) 31 October 2012 (31.10.2012) claims 1 and 6-8, figure 1, and description, paragraphs [0017] and [0020]	1-9
Y	CN 101113001 A (ALUMINUM CORP OF CHINA LTD[CN]) 20 January 2008 (20.01.2008) claim 1	1-9
A	CN 1562756 A (KUANG, Zhong) 12 January 2005 (12.01.2005) the whole document	1-9
A	CN 103030160 A (INST PROCESS ENG CAS) 10 April 2013 (10.04.2013) the whole document	1-9

☐ 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 19 January 2015	Date of mailing of the international search report 06 February 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimengqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yinghui Telephone No. (86-10) 62084736

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/082674

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102757073 A	31 October 2012	CN 102757073 B	18 June 2014
CN 101113001 A	30 January 2008	CN 100532262 C	26 August 2009
		RU 2478574 C2	10 April 2013
		AU 2007356401 A1	15 January 2009
		RU 2010104624 A	20 August 2011
		WO 2009006772 A1	15 January 2009
		AU 2007356401 B2	31 October 2013
CN 1562756 A	12 January 2005	None	
CN 103030160 A	10 April 2013	CN 103030160 B	05 November 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/082674

A. 主题的分类

C01F 7/30(2006.01)i; C01F 7/04(2006.01)n; C01B 33/24(2006.01)n; C01F 11/18(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/-; C01B 33/-; C01F 11/-

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, CNKI, CNTXT, EPODOC, WPI, WEB OF KNOWLEDGE: 氧化, 铝, 拜耳, 钙化, 碳化, 铝酸钙, 溶出, alumina, aluminum, oxide?, calcification, carbonization, aluminate?, calcium, dissolv+

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
Y	CN 102757073 A (东北大学) 2012年 10月 31日 (2012 - 10 - 31) 权利要求1、6-8、附图1、说明书第[0017]和[0020]段	1-9
Y	CN 101113001 A (中国铝业股份有限公司) 2008年 1月 30日 (2008 - 01 - 30) 权利要求1	1-9
A	CN 1562756 A (卞中) 2005年 1月 12日 (2005 - 01 - 12) 全文	1-9
A	CN 103030160 A (中国科学院过程工程研究所) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 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

2015年 1月 19日

国际检索报告邮寄日期

2015年 2月 06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)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

李应会

电话号码 (86-10)62084736

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/082674

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	102757073	A	2012年 10月 31日	CN	102757073	B	2014年 6月 18日
CN	101113001	A	2008年 1月 30日	CN	100532262	C	2009年 8月 26日
				RU	2478574	C2	2013年 4月 10日
				AU	2007356401	A1	2009年 1月 15日
				RU	2010104624	A	2011年 8月 20日
				WO	2009006772	A1	2009年 1月 15日
				AU	2007356401	B2	2013年 10月 31日
CN	1562756	A	2005年 1月 12日	无			
CN	103030160	A	2013年 4月 10日	CN	103030160	B	2014年 11月 05日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)