

(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
2019 年 1 月 31 日 (31.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/019844 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/092421
- (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:
201710619960.X 2017年7月26日 (26.07.2017) CN
- (71) 申请人: 东北大学 (NORTHEASTERN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国辽宁省浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。
- (72) 发明人: 潘晓林(PAN, Xiaolin); 中国辽宁省沈阳市浑南区创新路195号, Liaoning 110169 (CN)。

于海燕 (YU, Haiyan); 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: PROCESS FOR PRODUCING 4A ZEOLITE BY TREATING BAYER PROCESS RED MUD WITH ANDRADITE ONE-STEP ALKALI HEAT METHOD

(54) 发明名称: 钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产4A沸石的方法

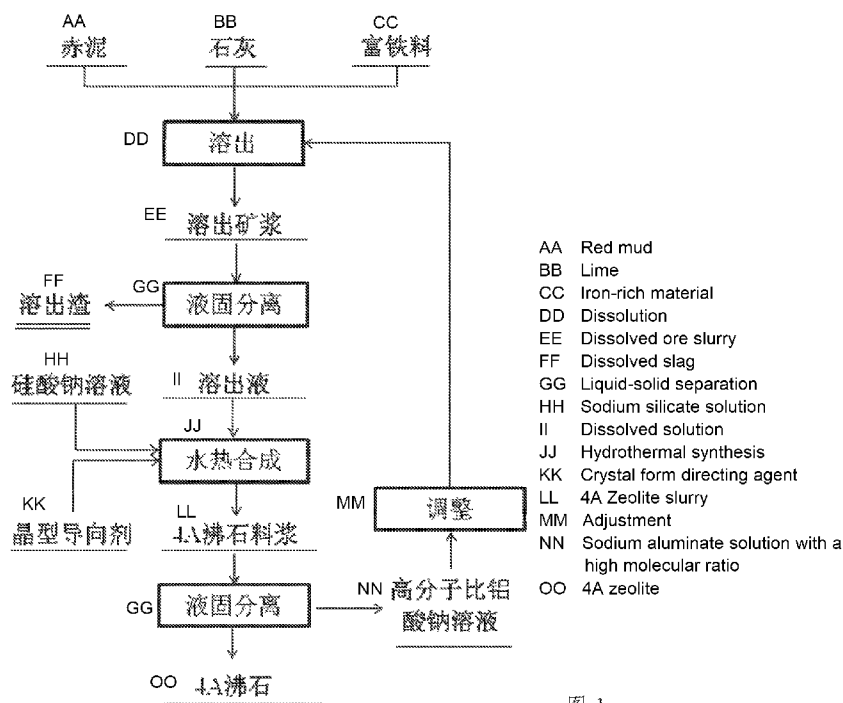


图 1

(57) Abstract: Provided is a process for producing 4A zeolite by treating Bayer process red mud with an andradite one-step alkali heat method, the process for producing 4A zeolite comprising the following steps, S1: mixing red mud, an iron-rich material, active lime and a circulating mother liquor to prepare a raw material ore slurry; S2: subjecting the raw material ore slurry to an alkali thermal dissolution reaction to obtain a dissolved ore slurry; S3: diluting the dissolved ore slurry to obtain a diluent, and subjecting the diluent to liquid-solid separation to obtain a dissolved slag and a dissolved solution, wherein the dissolved solution is a sodium aluminate

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))。

solution; S4: mixing the sodium aluminate solution with a sodium silicate solution and then adding a crystal form directing agent for a crystallization reaction and solid-liquid separation to obtain 4A zeolite and a sodium aluminate solution with a high molecular ratio; and S5: formulating the sodium aluminate solution with a high molecular ratio to prepare the circulating mother liquor used in step S1. The process recovers alumina and sodium oxide in red mud, reduces the alkali content in the dissolved slag to less than 0.5%, and prepares a 4A zeolite product, the market demand for which is large and which has a high added value, thereby realizing the high value-added utilization of solid waste, and achieving the effect of the green utilization of resources.

(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4A沸石的方法, 包括下述步骤, S1: 将赤泥、富铁料、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, 溶出液为铝酸钠溶液; S4: 将铝酸钠溶液与硅酸钠溶液混合后加晶型导向剂进行晶化反应并固液分离, 得到4A沸石和高分子比铝酸钠溶液; S5: 将高分子比铝酸钠溶液进行调制, 制成用于步骤S1中的循环母液。该方法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, 制备出市场需求量大、附加值高的4A沸石产品, 实现了固体废弃物的高附加值利用, 达到了资源绿色利用的效果。

钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产 4A 沸石的方法

技术领域

本发明属于赤泥综合利用的技术领域，具体涉及一种钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产 4A 沸石的方法。

5 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。现在每生产 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
10 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。

现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、
15 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%，可直接返回拜耳法溶浸，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
20 率可达 89.0%。郑秀芳用碱石灰烧结法处理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；CO₂ 悬浮脱碱法，其中的 CO₂ 仅对赤泥中的 Na₂O·Al₂O₃、Na₂SiO₃ 和 Na₂CO₃ 起作用，却对 Na₂O·Al₂O₃·1.7SiO₂·nH₂O 不起作用，而赤泥中大部分的钠是以 Na₂O·Al₂O₃·1.7SiO₂·nH₂O 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。

A 型沸石具有类似氯化钠四方结构，其化学式为 Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·4.5H₂O，其内部孔径为 4.2 埃，因此简称其为 4A 沸石。

4A 沸石是一种无毒、无臭、无味且流动性较好的白色粉末，具有较强的钙离子交换能力，对环境无污染，对鱼类、藻类无毒，是替代三聚磷酸钠理想的无磷洗涤助剂。表面吸附能力强，是理想的吸附剂和干燥剂。沸石中的钠离子能有效交换水中的钙离子，使水的软化程度大大提高，这样从合成沸石中释放出的钠离子便留在了洗涤溶液中不致沉淀附着在织物上，沸石的高交换容量还防止了钙镁离子与洗涤剂中的表面活性剂发生沉淀反应，从而提高了洗涤剂中的表面活性剂的活化作用，即提高了清洗效果。

4A 沸石作为替代三聚磷酸钠等含磷洗涤助剂的无磷洗涤助剂，其用量的迅速增加是必然的。随着无磷洗涤剂用量的增加，预计 4A 沸石的产量会迅猛增加。

目前，4A 沸石的生产原料有化工原料和天然铝硅酸盐矿物。化工原料主要是 Al(OH)₃、Na₂SiO₃ 和 NaOH，天然铝硅酸盐矿物主要有高岭土和煤矸石等，生产方法大致有以下几种：

① 化工原料法：以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Na_2SiO_3 和 NaOH 为原料水热合成 4A 沸石的工艺路线简单，产品纯度高，质量稳定。最大缺点是原料成本高由于原料价格一再上涨，所以 4A 沸石的生产成本昂贵。

② 高岭土法：以高岭土($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)为原料，在 $600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 下进行氯化焙烧后进行补碱溶出、成胶和结晶后得 4A 沸石。特点是原料来源广，工艺简单，生产成本较低。存在的问题是对高岭土原料要求刻薄，产品质量不稳定，往往是密度高，粒度和白度不合格，且氯化技术难度大，易造成环境污染，产品的市场竞争力不强。

③ 煤矸石合成 4A 沸石的方法主要有 3 种，即水热法、熔融法和碱溶法。水热法合成沸石具有操作方便的特点，但是因为杂质含量多，结晶度低，而且产品颗粒受原矿颗粒的影响较大，目前，这种方法已经逐渐被熔融法和碱溶法取代。熔融法合成的产品比水热法合成产品结晶度高，杂质含量相对较少。碱溶法合成沸石虽然比水热法以及熔融法增加了过滤溶出硅铝的步骤，但是合成出来的产品具有结晶度高、白度高、杂质含量低和阳离子交换容量大等特点。

发明内容

（一）要解决的技术问题

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 4A 沸石的方法，利用一步碱热法，将氧化铝工业产生的赤泥作为原料，与富铁料及活性石灰混合后高温溶出，使赤泥中的铝和钠主要以铝酸钠形式进入溶液，而硅、铁和钙主要以钙铁榴石的形式留在溶出渣中。本发明的方法以废弃赤泥为原料，制备市场用量大、附加值高的 4A 沸石产品，实现了固体废弃物的高附加值利用，达到了资源绿色利用的效果。

（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 4A 沸石的方法，包括下述步骤，

S1: 将赤泥、富铁料、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;

5 S4: 将铝酸钠溶液与硅酸钠溶液混合后加晶型导向剂进行晶化反应, 晶化反应完成后将产物固液分离, 得到 4A 沸石和分子比铝酸钠溶液;

S5: 将所述分子比铝酸钠溶液进行调制, 制成步骤 S1 中所用的循环母液。

优选地, 所述原料矿浆中, 各形态存在的铁、铝、钙、硅总量分别
10 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 1~2: 1;

氧化钙的总量与氧化硅总量的摩尔比为 1.5~2.5: 1;

其中: 所述氧化钙的量不包括与赤泥中二氧化钛反应生成钛酸钙所使用氧化钙的用量。

15 优选地, 所述原料矿浆的液固比为 2~5: 1。

优选地, 步骤 S5 中所述分子比铝酸钠溶液进行苛碱浓度调制后得到循环母液, 其中, 循环母液中的苛碱浓度为 150~250g/L, 分子比为 10~30。

优选地, 步骤 S2 中溶出反应的温度为 180~300℃, 反应时间为
20 0.5~2h。

优选地, 所述方法还包括:

步骤 S6: 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 S7: 将所述洗涤液用于步骤 S3 中稀释所述溶出矿浆。

25 优选地, 步骤 S4 中, 铝酸钠溶液和硅酸钠溶液混合后的溶液中, 氧化钠浓度在 50~150g/L; 氧化铝浓度在 8~25g/L; 氧化硅浓度在 9~30g/L; 氧化硅和氧化铝摩尔比在 1.5~2.5, 结晶导向剂加入量为 1~5‰ (体积分

数)。

优选地，步骤 S4 中，晶化温度为 70~99℃，晶化时间为 0.5~10h。

优选地，所述富铁料为赤铁矿、针铁矿、铁精矿、铁酸钠或铁酸钙。

优选地，步骤 S4 中的硅酸钠溶液由水玻璃调配而成。

5 (三) 有益效果

本发明的方法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，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
10 等附加值较高产品的潜在原料，此方法可对赤泥进行大宗消纳，实现了对赤泥的回收利用；同时可制备市场用量大、附加值高的 4A 沸石产品，实现了固体废弃物的高附加值利用，达到了资源绿色利用的效果。

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 4A 沸石的方法的工艺流程图。
15

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，而不适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、富铁料和石灰组成的原料矿中，氧化铁的总量与氧化铝的总量的摩尔比简写为 F/A；氧化钙的量（生成钛酸钙时，需要消耗一定量的氧化钙，实施例中所写的氧化钙的量不包括与赤泥中二氧化钛生成钛酸钙所使用氧化钙的用量）与氧化硅总量的摩尔比简写为 L/S。
20

富铁料包括但不限于赤铁矿、针铁矿、铁酸钠、铁酸钙等。

25 硅酸钠溶液可用水玻璃等工业原料。

铝酸钠溶液和硅酸钠溶液混合后的溶液中，硅铝比为溶液中氧化硅

与氧化铝摩尔比。

钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产 4A 沸石的方法，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，生产的目标产品为 4A 沸石。

5 实施例 1

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 ） 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；

富铁料采用铁精矿，铁精矿中氧化铁含量为 85%；

10 循环母液中的苛碱浓度为 240g/L，分子比为 25；

F/A=1.5: 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 4A 沸石的方法：

15 S1：将赤泥、富铁料和活性石灰混合后，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 250℃，溶出反应时间为 1h，反应结束后得到溶出矿浆；

20 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 2.5%结晶导向剂加入到铝酸钠和硅酸钠的混合溶液中，混合溶液中，氧化钠浓度在 70g/L；氧化铝浓度在 11.5g/L；氧化硅浓度在 13.5g/L；氧化硅和氧化铝摩尔比在 2。并在 90℃进行晶化反应 8h，得到 4A 沸石浆料，然后将 4A 沸石浆料进行液固分离，得到高分子比铝酸钠
25 溶液和固体 4A 沸石；

S5：将高分子比铝酸钠溶液进行调制，制成步骤 S1 中所用的循环母液；

本步骤中产生的高分子比铝酸钠溶液中的苛碱浓度及分子比均需调整以达到循环母液的参数要求，用于配制原料浆并进行溶出反应；

S6：将步骤 S3 中的溶出渣进行洗涤并固液分离，得到钙铁榴石型溶出渣和洗涤液；

5 本步骤中，经过处理得到了无碱钙铁榴石型渣，使原料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、
10 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；

S7：将洗涤液用于步骤 S3 中稀释所述溶出矿浆；

本步骤中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，
15 达到了物料的回收再利用。

得到的 4A 沸石即为产品。滤出渣为无碱钙铁榴石型渣，其余物料均实现了循环利用，符合资源绿色化综合利用的要求。

实施例 2

20 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；

富铁料为铁酸钙，铁酸钙为含铁原料与石灰烧结而成；

25 循环母液中的苛碱浓度为 240g/L，分子比为 25；

F/A=1.5：1；

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 4A 沸石的方法：

S1：将赤泥、铁酸钠和石灰混合后，按照 L/S=5:1 的比例与循环母液混合制备成原料浆；

5 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，其中溶出液为铝酸钠溶液；

10 S4：将 2‰结晶导向剂加入到铝酸钠和硅酸钠的混合溶液中，混合溶液中，氧化钠浓度在 90g/L；氧化铝浓度在 15g/L；氧化硅浓度在 17.5g/L；氧化硅和氧化铝摩尔比在 2。并在 90℃进行晶化反应 8h，得到 4A 沸石浆料，然后将 4A 沸石浆料进行液固分离，得到高分子比铝酸钠溶液和固体 4A 沸石；

15 S5：将高分子比铝酸钠溶液进行调制，制成步骤 S1 中所用的循环母液；

本步骤中产生的高分子比铝酸钠溶液中的苛碱浓度及分子比均需调整以达到循环母液的参数要求，用于配制原料浆并进行溶出反应；

20 S6：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；

本步骤中，经过处理得到了无碱钙铁榴石型赤泥渣，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，铁榴石型赤泥渣中钠含量降至 0.11%，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；

S7: 将洗涤液用于步骤 S3 中稀释所述溶出矿浆;

本步骤中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。

- 5 得到的 4A 沸石即为产品。滤出渣为无碱钙铁榴石型赤泥渣, 其余物料均实现了循环利用, 符合资源绿色化综合利用的要求。

本发明的方法不仅回收了赤泥中的氧化铝制备高附加值 4A 沸石产品, 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 4A 沸石的方法，其特征在于：包括下述步骤，

S1：将赤泥、富铁料、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；

5 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：将铝酸钠溶液与硅酸钠溶液混合后加晶型导向剂进行晶化反应，晶化反应完成后将产物固液分离，得到 4A 沸石和分子比铝酸钠溶液；

S5：将所述分子比铝酸钠溶液进行调制，制成步骤 S1 中所用的循环母液。
10

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 4A 沸石的方法，其特征在于：所述原料矿浆中，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 1~2：1；

15 氧化钙的量与氧化硅总量的摩尔比为 1.5~2.5：1；

其中：所述氧化钙的量不包括与赤泥中二氧化钛反应生成钛酸钙所使用氧化钙的用量。

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 4A 沸石的方法，其特征在于：所述原料矿浆的液固比为 2~5：1。

20 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 4A 沸石的方法，其特征在于：步骤 S5 中所述分子比铝酸钠溶液进行苛碱浓度调制后得到循环母液，其中，循环母液中的苛碱浓度为 150~250g/L，分子比为 10~30。

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 25 4A 沸石的方法，其特征在于：步骤 S2 中溶出反应的温度为 180~300℃，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

4A 沸石的方法，其特征在于：所述方法还包括：

步骤 S6：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 S7：将所述洗涤液用于步骤 S3 中稀释所述溶出矿浆。

5 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 4A 沸石的方法，其特征在于：步骤 S4 中，铝酸钠溶液和硅酸钠溶液混合后的溶液中，氧化钠浓度在 50~150g/L；氧化铝浓度在 8~25g/L；氧化硅浓度在 9~30g/L；氧化硅和氧化铝摩尔比在 1.5~2.5，结晶导向剂加入量按体积分数为 1~5%。

10 8、根据权利要求 7 所述的钙铁榴石一步碱热法处理拜耳法赤泥生产 4A 沸石的方法，其特征在于：步骤 S4 中，晶化温度为 70~99℃，晶化时间为 0.5~10h

15 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 4A 沸石的方法，其特征在于：所述富铁料为赤铁矿、铁精矿、针铁矿、铁酸钠或铁酸钙。

10、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 4A 沸石的方法，其特征在于：步骤 S4 中的硅酸钠溶液由水玻璃调配而成。

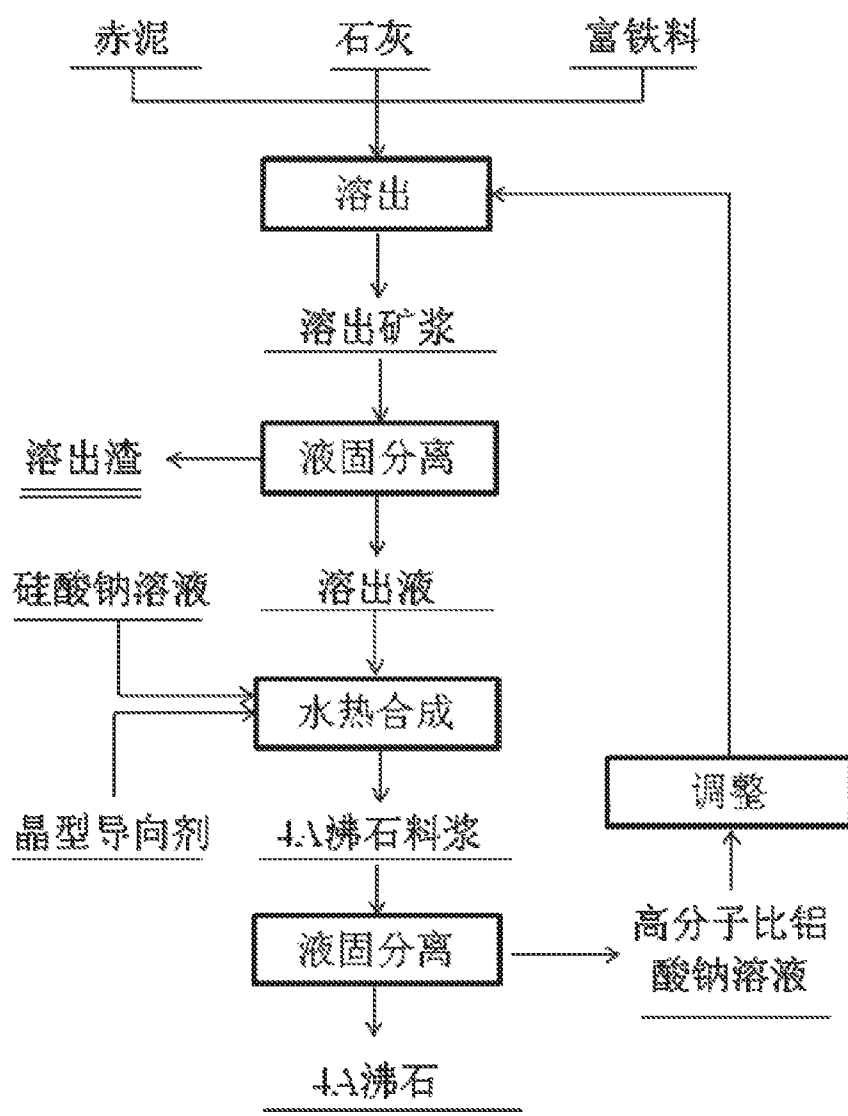


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/092421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/04(2006.01)i

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)

C01B 39/-; C01F 7/-

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, 富铁料, 铁酸钠, 铁酸钙, 石灰, 铝酸钠, 沸石, 分子筛, demantoid, andradite, polyadelphine, polyadelphite, iron rich, red mud, sodium ferrite, calcium ferrite, lime, sodium aluminate, zeolite, molecular sieve

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107311192 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY) 03 November 2017 (2017-11-03) claims 1-10	1-10
Y	CN 101289211 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED) 22 October 2008 (2008-10-22) claims 1 and 3	1-10
Y	CN 101054626 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED) 17 October 2007 (2007-10-17) description, page 2, paragraph 3	1-10
Y	CN 102320620 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 18 January 2012 (2012-01-18) claim 1	1-10
Y	CN 101117230 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED) 06 February 2008 (2008-02-06) claims 1, 2, 4 and 5	1-10

☒ 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

10 August 2018

Date of mailing of the international search report

07 September 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/092421**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102530978 A (CHINESE RESEARCH ACADEMY OF ENVIRONMENTAL SCIENCES) 04 July 2012 (2012-07-04) claim 1	1-10
A	US 2992893 A (PECHINEY PROD CHIMIQUES SA) 18 July 1961 (1961-07-18) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/092421

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107311192	A	03 November 2017	None			
CN	101289211	A	22 October 2008	None			
CN	101054626	A	17 October 2007	CN	100441708	C	10 December 2008
CN	102320620	A	18 January 2012	CN	102320620	B	17 April 2013
CN	101117230	A	06 February 2008	None			
CN	102530978	A	04 July 2012	CN	102530978	B	30 April 2014
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/CN2018/092421

A. 主题的分类

C01B 39/04(2006.01)i

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)

C01B 39/-; C01F 7/-

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, 富铁料, 铁酸钠, 铁酸钙, 石灰, 铝酸钠, 沸石, 分子筛, demantoid, andradite, polyadelphine, polyadelphite, iron rich, red mud, sodium ferrite, calcium ferrite, lime, sodium aluminate, zeolite, molecular sieve

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 107311192 A (东北大学) 2017年 11月 3日 (2017 - 11 - 03) 权利要求1-10	1-10
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和3	1-10
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	1-10
Y	CN 102320620 A (太原理工大学) 2012年 1月 18日 (2012 - 01 - 18) 权利要求1	1-10
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、2、4和5	1-10
Y	CN 102530978 A (中国环境科学研究院) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 权利要求1	1-10
A	US 2992893 A (PECHINEY PROD CHIMIQUES SA) 1961年 7月 18日 (1961 - 07 - 18) 全文	1-10

☐ 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

2018年 8月 10日

国际检索报告邮寄日期

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

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/092421

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	107311192	A	2017年 11月 3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	102320620	A	2012年 1月 18日	CN	102320620	B	2013年 4月 17日
CN	101117230	A	2008年 2月 6日	无			
CN	102530978	A	2012年 7月 4日	CN	102530978	B	2014年 4月 30日
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

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)