



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102268559 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 201110190382. 5

C22B 3/44 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 07

(30) 优先权数据

60/939, 254 2007. 05. 21 US

(62) 分案原申请数据

200880023590. 2 2008. 05. 07

(71) 申请人 奥贝特勘探 VSPA 有限公司

地址 加拿大魁北克省

(72) 发明人 理查德·布德罗 瑟奇·艾里克斯

法比耶纳·比亚索托

(74) 专利代理机构 北京三高永信知识产权代理

有限责任公司 11138

代理人 何文彬

(51) Int. Cl.

C22B 21/00 (2006. 01)

C22B 3/10 (2006. 01)

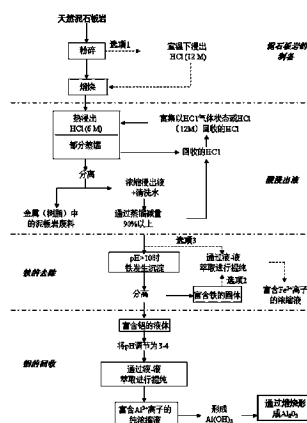
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

从铝土矿石中提取铝的工艺

(57) 摘要

本发明提供了一种从泥质板岩中提取铝离子的工艺。该工艺包括：用酸浸提所述的泥质板岩，获得含有铝离子和铁离子的组合物；通过加入碱，选择性地沉淀所述的铁离子并至少部分地除去该沉淀铁离子，或通过用萃取剂与所述铁离子络合并至少部分地除去该络合铁离子，至少部分地除去所述组合物中的铁离子，从而获得富含铝的组合物；以及任意选择通过加入碱选择性地沉淀所述的铝离子、利用中空纤维膜、或通过液-液萃取的方法来纯化富含铝的组合物。



1. 一种从泥质板岩中提取铝离子的工艺,该工艺包括:

用酸浸提所述的泥质板岩,获得含有铝离子和铁离子的组合物;

通过加入碱,选择性地沉淀所述的铁离子并至少部分地除去该沉淀铁离子,或通过用萃取剂与所述铁离子络合并至少部分地除去该络合铁离子,至少部分地除去所述组合物中的铁离子,从而获得富含铝的组合物;以及

任意选择通过加入碱选择性地沉淀所述的铝离子、利用中空纤维膜、或通过液-液萃取的方法来纯化富含铝的组合物。

2. 权利要求1所述的工艺,其中所述的泥质板岩用 HCl 浸提。

3. 权利要求1所述的工艺,其中所述的泥质板岩用 HCl 在至少为 90°C 的温度下浸提。

4. 权利要求1所述的工艺,其中所述的泥质板岩用 HCl 在 100°C -110°C 的温度下浸提。

5. 权利要求3所述的工艺,其中所述的 HCl 的浓度为 6M。

6. 权利要求3所述的工艺,其中泥质板岩/酸的比例按重量/体积比为 1/10。

7. 权利要求1所述的工艺,其中所述的 pH 至少为 11。

8. 权利要求1所述的工艺,其中所述的 pH 至少为 12。

9. 权利要求3所述的工艺,其中所述的 pH 为 10-12.5。

10. 权利要求3所述的工艺,其中所述的 pH 为 10.5-11.5。

11. 权利要求3所述的工艺,其中所述的 pH 为 10.8-11.2。

12. 权利要求3所述的工艺,其中所述的 pH 为 11.5-12.5。

13. 权利要求1所述的工艺,其中所述的工艺包括:

用酸浸提所述的泥质板岩,以获得含有所述铝离子和所述铁离子的浸出液,以及固体残渣;

将所述的浸出液与所述的固体残渣分离;

通过所述的碱与所述浸出液的反应,选择性地沉淀所述的铁离子并除去所生成的沉淀,至少部分地除去所述浸出液中的铁离子,以获得所述富含铝的液体组合物;以及

通过用碱或酸与所述组合物反应,选择性地沉淀所述的铝离子,以及通过回收所述沉淀的铝离子来纯化所述富含铝的液体组合物。

14. 权利要求1-6 之任一项所述的工艺,其中该工艺包括:

用 HCl 浸提所述的泥质板岩以便获得含有所述铝离子和所述铁离子的浸出液,以及固体残渣;

将所述的浸出液与所述的固体残渣分离;

通过所述的碱与所述浸出液的反应,选择性地沉淀所述的铁离子并除去所生成的沉淀,至少部分地除去所述浸出液中的铁离子,以获得所述富含铝的液体组合物;以及

通过用碱与所述的组合物反应,选择性地沉淀所述的铝离子,以及通过回收所述沉淀的铝离子来纯化所述富含铝的液体组合物。

15. 权利要求1-12 之任一项所述的工艺,其中该工艺包括:

用 HCl 浸提所述的泥质板岩以获得含有所述铝离子和所述铁离子的浸出液,以及固体残渣;

将所述的浸出液与所述的固体残渣分离;

通过所述的碱与所述浸出液的反应,选择性地沉淀所述的铁离子并除去所生成的沉

淀,至少部分地除去所述浸出液中的铁离子,以获得所述富含铝的液体组合物;以及

通过选择性地沉淀所述的铝离子,并回收所述沉淀的铝离子来纯化所述富含铝的液体组合物。

16. 权利要求 1-12 之任一项所述的工艺,其中该工艺包括:

用 HCl 浸提所述的泥质板岩以获得含有所述铝离子和所述铁离子的浸出液,以及固体残渣;

将所述的浸出液与所述的固体残渣分离;

通过所述的碱与所述浸出液的反应,选择性地沉淀所述的铁离子并除去所生成的沉淀,至少部分地除去所述浸出液中的铁离子,以获得所述富含铝的液体组合物;以及

用中空纤维膜,或通过液-液萃取纯化所述富含铝的液体组合物。

17. 权利要求 1-12 之任一项所述的工艺,其中该工艺包括:

用 HCl 浸提所述的泥质板岩以获得含有所述铝离子和所述铁离子的浸出液,以及固体残渣;

将所述的浸出液与所述的固体残渣分离;

通过用萃取剂与所述铁离子络合并除去所生成的络合物,以至少部分地除去所述浸出液中的铁离子,从而获得富含铝的液体组合物;以及

通过选择性地沉淀所述的铝离子,并回收所述沉淀的铝离子来纯化所述富含铝的液体组合物。

18. 权利要求 1-12 之任一项所述的工艺,其中该工艺包括:

用 HCl 浸提所述的泥质板岩以获得含有所述铝离子和所述铁离子的浸出液,以及固体残渣;

通过用萃取剂与所述铁离子络合并除去所生成的络合物,至少部分地除去所述浸出液中的铁离子,以获得富含铝的液体组合物;以及

用中空纤维膜,或通过液-液萃取纯化所述富含铝的液体组合物。

19. 权利要求 15 所述的工艺,其中所述富含铝的液体组合物用下述方法进一步纯化:用萃取剂与所述铝离子络合以得到络合物,将该络合物与所述组合物分离,以及沉淀所述的铝离子。

20. 权利要求 19 所述的工艺,其中所述的萃取剂为双(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸。

21. 权利要求 15 所述的工艺,其中所述富含铝的液体组合物用下述方法纯化:用萃取剂络合包含在富含铝的液体组合物中的杂质,至少部分除去所述组合物中所述络合的杂质,以及沉淀所述铝离子。

22. 权利要求 21 所述的工艺,其中所述的萃取剂选自二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)、双(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸和 2-乙基己基膦酸-单-(2-乙基己基酯)。

23. 权利要求 1-13 之任一项所述的工艺,其中所述用于选择性地沉淀所述铁离子的碱为 KOH。

24. 权利要求 1-13 之任一项所述的工艺,其中所述用于选择性地沉淀所述铁离子的碱为 NaOH。

25. 权利要求 1-13 之任一项所述的工艺,其中所述用于选择性地沉淀所述铝离子的碱为 KOH。

26. 权利要求 1-13 之任一项所述的工艺,其中所述用于选择性地沉淀所述铝离子的碱为 NaOH。

27. 一种生产氧化铝的工艺,包括:

用权利要求 1-13 和 19-22 之任一项所限定的工艺获得铝离子;

将所述的铝离子转化为氧化铝。

28. 权利要求 27 所述的工艺,其中,通过在 800°C -1200°C 的温度下加热 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 而将铝离子转化为氧化铝。

29. 一种生产铝的工艺,包括:

用权利要求 27 或 28 所限定的工艺获得氧化铝;

将所述的氧化铝转化为铝。

从铝土矿石中提取铝的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及从铝土矿石 (aluminous ores) 中提取铝的化学工艺的改进。举例来说,这种工艺可用于从含有 Fe、K、Mg、Na、Ca、Mn、Ba、Zn、Li、Sr、V、Ni、Cr、Pb、Cu、Co、Sb、As、B、Sn、Be、Mo 等各类金属或其混合物的铝土矿石中提取铝。

背景技术

[0002] 全世界生产的氧化铝中,有 96% 以上是从铁铝氧石 (bauxite) 中提取的,而铁铝氧石是一种特别富含氧化铝 (40-60%) 的矿物,其主要供应商来自于牙买加、澳大利亚、巴西、非洲和俄罗斯。在世界上的某些地区存在大量的铝土矿石,这些铝土矿石属于氧化铝含量相对丰富 (20-28%) 的铝硅酸盐 (例如,泥板岩、霞石等)。但迄今为止这些地区却几乎不受人们的关注,因为从此类矿石中提取铝的生产成本仍然太过高昂。与铁铝氧石相反,在这些铝土材料中,氧化铝与硅酸盐化或硫酸盐化状态的铝共同存在,因此无法采用拜耳精炼矾土法,这也就意味着必须采用或开发用于氧化铝生产的替代加工工艺。到目前为止,已经提出了各种各样的工艺用于从含有铝硅酸盐的这类铝土矿石中提取铝,但在改进现有工艺或开发其它工艺路线方面仍然存在空间。

发明内容

[0003] 从一个方面来说,本发明提供了一种从含有铝离子和铁离子的混合物中提取铝离子的工艺。这种工艺包括从含有铝离子、铁离子、有机溶剂和萃取剂的组合物中回收铝离子,其中的萃取剂适合于基本上选择性地与铁离子或铝离子形成有机金属络合物 (organometallic complex),并可溶于有机溶剂中。

[0004] 根据一个实施方案,该组合物可以包含含有铝离子的酸性水相和含有与萃取剂络合的铁离子的有机相,其中的铝离子通过水相与有机相的分离加以回收。水相的 pH 值可以约为 1-2.5 或 2。萃取剂可以选自磷酸及其衍生物,以及次磷酸及其衍生物。举例来说,萃取剂可以选自二 (2-乙基己基) 磷酸 (HDEHP)、双 (2,4,4-三甲基戊基) 磷酸和单 (2-乙基己基)-2-乙基己基磷酸酯中选择。萃取剂在有机相中的浓度可以约为 0.5M-1.5M,或约为 1M。该组合物中有机相与水相的体积比可以约为 1 : 1。提取 (将组合物通过膜) 后,水相可以与有机相分离,铝离子能够回收到水相中,然后用碱 (例如 NaOH、KOH 或其混合物) 处理水相,以便使其 pH 值可以达到至少约为 4。本工艺可以进一步包含用 HCl 处理有机相的步骤,分离出 Fe^{3+} 形式的铁离子。

[0005] 根据另一个实施方案,该组合物中可以包含含有铁离子的酸性水相以及含有与萃取剂络合的铝离子的有机相,其中铝离子通过水相和有机相的分离加以回收。水相的 pH 值可以约为 2.5-3.5。萃取剂可以为次磷酸或其衍生物。举例来说,萃取剂可以为双 (2,4,4-三甲基戊基) 次磷酸。萃取剂相对于有机溶剂的浓度可以约为 10% -25% v/v 或约为 20% v/v。该组合物中水相与有机相的体积比可以约为 1 : 1-1 : 3。在加工过程中,该组合物可以处于约 30°C - 约 50°C 的温度下,或处于约 35°C - 约 45°C 的温度下。通过膜进行提

取后,水相可以与有机相分离,络合的铝离子可被回收至有机相中。随后有机相可以用 HCl 处理,以获得含有铝离子的含水的组合物。

[0006] 举例来说,有机溶剂可以选自烃类。例如,有机溶剂可以从 C_5 - C_{12} 烷烃及其混合物中选择。有机溶剂还可以是己烷或庚烷。有机相和水相可以通过过滤膜(如中空纤维膜)的方式分离。这种膜可包括聚丙烯、聚偏二氟乙烯或其混合物的膜。水相可以用碱处理,以达到至少 4 的 pH 值。本工艺还可进一步包含过滤分离的步骤,以获得 $Al(OH)_3$ 。本工艺还可以包括清洗 $Al(OH)_3$ 的步骤。本工艺也可以还包含将 $Al(OH)_3$ 转化为 Al_2O_3 的步骤。从 $Al(OH)_3$ 到 Al_2O_3 的转化可以在约 $800^{\circ}C$ - $1200^{\circ}C$ 的温度下进行。

[0007] 从另一方面来说,本发明提供了一种含有铝离子、铁离子、有机溶剂和萃取剂的组合物,其中的萃取剂适合于基本上选择性地与铁离子或铝离子形成有机金属络合物,并可溶于有机溶剂中。

[0008] 从另一个方面来说,本发明提供了一种组合物,该组合物包含含有铝离子的酸性水相和含有与萃取剂络合的铁离子的有机相。

[0009] 从另一个方面来说,本发明提供了一种组合物,该组合物包含含有铁离子的酸性水相和含有与萃取剂络合的铝离子的有机相。

[0010] 上述关于本工艺的各种参数、实施方案和实施例在可能的情况下,也可以应用于这些组合物。

[0011] 从另一个方面来说,本发明提供了一种工艺,该工艺至少可以部分分离同一组合物中所含的铝离子和铁离子,该工艺包括在 pH 值至少为 10 的碱性条件下,基本上选择性地沉淀至少一部分铁离子。该铁离子可在含有 NaOH 或 KOH 的碱性含水组合物中沉淀出来。举例来说,碱可以与该组合物发生反应,获得 pH 值至少为 10 的混合物,随后,至少一部分沉淀的铁离子可与混合物的其余部分分离。例如,沉淀的铁离子可以通过过滤、倾析、离心或其组合的技术与混合物的其余部分分离。本工艺可以还包括用碱性溶液清洗所获得的沉淀铁离子的步骤。碱性溶液的浓度可以约为 0.01M-0.02M。pH 值可以至少为 11、至少为 12、约为 10.8-11.2,或约为 11.5-12.5。本工艺还包含利用中空纤维膜对沉淀的铁离子进行提纯的步骤。

[0012] 从另一个方面来说,本发明提供了一种从铝矿石(aluminum ore)中提取铝的工艺,该工艺包含:

[0013] - 用酸浸提铝矿石,以获得浸出液和固体残渣;

[0014] - 通过以下工艺至少去除浸出液中所含的一部分铁离子:

[0015] (i) 在 pH 值至少为 10 的碱性条件下基本上选择性地沉淀至少一部分的铁离子,以获得富含铝的组合物;或

[0016] (ii) 使萃取剂基本上选择性地与至少一部分铁离子络合,以获得富含铝的组合物,该萃取剂适合于基本上选择性地与铁离子形成有机金属络合物。

[0017] 举例来说,所说的酸可以是 HCl。可以用 HCl 在至少 $80^{\circ}C$ 、至少 $90^{\circ}C$,或约 $100^{\circ}C$ - $110^{\circ}C$ 的温度下浸提铝矿石。HCl 的浓度可以约为 6M。铝矿石重量与酸的体积比可以约为 1/10。

[0018] 举例来说,可以通过从碱性含水组合物中沉淀出铁离子来除去至少一部分铁离子。该组合物可以含有 NaOH 或 KOH。

[0019] 举例来说,可以通过使浸出液与碱发生反应以达到至少为 10 的 pH 值,并使铁离子发生沉淀来除去至少一部分铁离子。

[0020] 举例来说,可以通过过滤、倾析、离心或其组合的技术使沉淀的铁离子与浸出液的其余部分分离。

[0021] 本工艺还可以包含用碱性溶液对所得沉淀的铁离子进行清洗的步骤。碱性溶液的浓度可以约为 0.01M-0.02M。其 pH 值可以至少为 11、至少为 12、约为 10.8-11.2,或约为 11.5-12.5。本工艺可以进一步包含利用中空纤维膜纯化沉淀的铁离子的步骤。

[0022] 通过在酸性条件下,使浸出液与萃取剂和有机溶剂反应,以获得包含含有铝离子的酸性水相和含有与萃取剂络合的铁离子的有机相的组合物,可以除去至少一部分铁离子。通过水相和有机相的分离可以获得富含铝的组合物。水相的 pH 值可以约为 1-2.5,或约为 2。萃取剂可以选自二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)、双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸和单(2-乙基己基)-2-乙基己基膦酸酯)。萃取剂在有机相中的浓度可以约为 0.5M-1.5M 或约为 1M。

[0023] 举例来说,有机溶剂可以选自 C_5 - C_{12} 烷烃及其混合物。有机溶剂可以是庚烷。该组合物中有机相与水相的体积比约为 1 : 1。有机相和水相可以利用过滤膜分离。这种膜可以是中空纤维膜。该膜可包括聚丙烯、聚偏二氟乙烯或其混合物的膜。

[0024] 将组合物通过膜之后,水相即可与有机相分离。铝离子可以被回收至水相中,然后用碱(如 NaOH 或 KOH)处理水相。该水相可以用碱处理,以使其 pH 值达到至少约为 4。本工艺还可以包含过滤分离以获得 $Al(OH)_3$ 的步骤,最终可以对 $Al(OH)_3$ 进行清洗。

[0025] 举例来说,在浸提之前可以对铝矿石进行粉碎和煅烧。

[0026] 举例来说,在去除铁离子之前,可以用碱处理浸出液。

[0027] 举例来说,在去除铁离子之前,可以对浸出液进行蒸馏,以减少其体积。

[0028] 举例来说,本工艺还可包含至少回收一部分存在于富含铝的组合物中的铝离子的步骤。

[0029] 举例来说,可以在有机溶剂和酸性溶液存在的情况下,用萃取剂对富含铝的组合物进行处理,以形成一种包含含有杂质的酸性水相和含有与萃取剂络合的铝离子的有机相的组合物,其中的萃取剂适合于基本上选择性地与铝离子形成有机金属络合物

[0030] 通过分离水相和有机相,可以回收铝离子。举例来说,水相的 pH 值可以约为 2.5-3.5。萃取剂可以为亚膦酸或其衍生物。萃取剂可以为双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸。萃取剂相对于有机溶剂的浓度可以约为 10% -25% v/v 或约为 20% v/v。有机溶剂可以选自 C_5 - C_{12} 烷烃及其混合物。有机溶剂可以为庚烷。该组合物中水相与有机相的体积比约为 1 : 1-1 : 3。有机相和水相的分离可以利用膜(例如中空纤维膜)来实现。这种膜可以是聚丙烯、聚偏二氟乙烯或其混合物的膜。该组合物可以处于约 30°C -50°C,或者约 35°C -45°C 的温度下。在组合物通过膜之后,水相可以与有机相分离。络合的铝离子可以被回收至有机相中。随后可以用 HCl 处理该有机相以获得含有铝离子的含水组合物。该铝离子可以通过与碱接触转化为 $Al(OH)_3$ 。随后 $Al(OH)_3$ 可以转化为 Al_2O_3 。从 $Al(OH)_3$ 到 Al_2O_3 的转化可以在约 800°C -1200°C 的温度下进行。

附图说明

[0031] 以下附图仅作为实施例来表示本发明的各种实施方案：

[0032] 图 1 给出了基于从铝土矿中提取铝的工艺的一个实施方案的工艺总图。

具体实施方式

[0033] 如在附图中仅作为实施例的说明，由以下不同实施例的描述，将会使本发明特征和优势变得更为显而易见，其中：

[0034] 如图 1 所示，这种工艺可能包含多个步骤，其中每个步骤最终都可以单独视为一个工艺。

[0035] 泥质板岩样品的制备

[0036] 为了有助于所有后续步骤的进行，可以对泥质板岩进行微细粉碎处理。举例来说，微粉化处理可以使反应时间缩短数小时（约 2-3 小时）。为了去除大部分的铁，在室温下的浸提步骤是粉碎步骤和煅烧步骤之间的可选步骤（参见选项 1）。举例来说，这一操作是使用盐酸 HCl (12M) 进行的，而所采用的泥质板岩的重量与酸的体积比为 1 : 5。根据实验条件（颗粒粒度、处理时间、搅拌系统），约 65% 到约 93% 的铁随后会被去除。尽管如此，这一浸提步骤也可能带入一定比例的铝（0-5%）。泥质板岩制备的最后一步是对经过预处理的泥质板岩进行煅烧。这一步可以在高于 550℃ 的温度下完成，煅烧时间约为 1-2 小时。举例来说，在相同的时间内，热处理可能使所提取到的铝的数量增加了约 30% - 约 40%。换句话说，所提取的铝的数量翻了一番。在室温下浸提时，在煅烧前可以进行相分离，以回收酸并降低加热成本。

[0037] 酸浸提

[0038] 酸浸提是指使经过粉碎和煅烧的泥质板岩与盐酸溶液在高温下反应一段给定的时间。举例来说，泥质板岩 / 酸的比可以约为 1 : 10 (重量 / 体积)，HCl 的浓度可以约为 6M，温度可以约为 100℃ - 110℃，反应时间可以约为 5-7 小时。在这种条件下，除了杂质之外，可以提取约 90% 以上的铝和约 100% 的铁。

[0039] 在上述处理工艺的后半部分（例如最后的 2 或 3 个小时），可以通过浓缩回收一部分的酸。提取过程一旦结束，可以通过倾析或过滤实现固（耗竭其金属成分的泥质板岩）液分离，随后对其进行清洗。残留的浸出液和清洗水可能被完全蒸发。随后，相应所得的残渣可以用水多次清洗，以降低酸度，并减少在去除铁的过程中调节 pH 值所需的氢氧化钠 (NaOH) 数量。最终体积占初始体积的 10% - 20%。所回收的酸在通过添加气态 HCl 或添加浓 HCl (12M) 调节其浓度之后，可以重新加以利用。反应后，酸的浓度可以根据实验条件而有所不同，约为 4M 到 6M。至于固体，它占泥质板岩初始质量的约 65% - 75%，可以经过稳定化处理后再用作离子交换树脂或吸附剂。

[0040] 铁的去除

[0041] 通过在，例如 pH 值至少为 10，或 pH 值约为 11.5-12.5 的碱性介质中使铁沉淀，可以将铁去除。这一步骤可以通过添加 NaOH，例如以 10M 的浓度来进行。同样也可以使用其它碱，如 KOH。随后，所需的就是通过过滤、倾析或离心来分离固体和液体部分，并用如 NaOH 溶液（例如浓度为 0.01M-0.02M 的 NaOH）这样的稀碱液对固体进行清洗。接着，用蒸馏水清洗固体。液体部分含有铝和碱土金属。从而可以实现铁以及几乎所有杂质（其它金属）的基本上完全去除。作为一个可选步骤，可以利用通过中空纤维膜进行液 - 液萃取的提纯

步骤来回收铁（参见选项 2）。

[0042] 作为另一种选择（参见选项 3），可以使用萃取剂和中空纤维膜来实现铁的去除。各种能够基本上选择性地与铁离子络合超过与铝离子络合（或选择性地与铝离子络合超过与铁离子络合）的萃取剂可以根据铝 / 铁的比例用于这一过程中。举例来说，可以使用适合于与铁离子络合的 HDEHP（2- 乙基己基磷酸）作为萃取剂来进行萃取。浓度约为 1M 的 HDEHP 可以用于像庚烷这样的有机溶剂或任何烃类溶剂中。这种萃取可以只需要相对较短的接触时间（数分钟）。例如，可以采用数量级为 2 的 pH 值，而液相与有机相的比例可约为 1 : 1。据观察在这样的条件下可以提取 86% -98% 的铁。在本例子中，人们可知铁被捕集在有机相中。为了将铁回收至水相中，随后可以采用盐酸（2M 或 6M）和约为 1 : 0.5 的有机相 / 酸性相比进行反向萃取。在这种情况下，所得到的水相富含 Fe^{3+} 离子。

[0043] 铝的回收

[0044] 由上述采用沉淀或萃取技术的步骤获得的溶液较为清洁，其中主要含铝，例如，铝的含量约为 90% -95%（在沉淀的情况下不含碱土金属）。铝的回收例如，可以采用同样的中空纤维膜以及萃取剂通过液 - 液萃取来实现，该萃取剂适合于至少基本上选择性地与铝的络合胜过与其它金属或残余物的络合。例如，双（2,4,4- 三甲基戊基）膦酸（如以 Cyanex™272 的名称销售的产品）可以作为铝的专用萃取剂。举例来说，这种萃取剂在像庚烷这样的有机溶剂中的使用浓度可以约为 20% v/v。水相与有机相之间的比例可以约为 1 : 1-1 : 3。举例来说，萃取温度可以约为 40℃，pH 值可以保持在约 2.5-3.5。据观察这种技术有可能提取 70-90% 以上的铝。当铝被捕获在有机相中之后，可以采用反萃取以 Al^{3+} 离子浓缩液的形式回收。举例来说，反萃取可以在温度约为 40℃ 的情况下使用盐酸（例如，以 6M 的浓度）进行。在这种条件下，可以回收 90% 以上的铝。随后， Al^{3+} 可以通过添加 NaOH 转化为氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。最后，通过在约 800℃ -1200℃ 的温度下煅烧 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的方法，可将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化为氧化铝（氧化铝 Al_2O_3 ）。

[0045] 以下非限制性的实施例进一步对本发明进行说明。

[0046] 实施例 1

[0047] 泥质板岩样品的制备

[0048] 泥石岩的粉碎：检测所采用的微粉化颗粒平均粒径范围在 10-50 微米之间。

[0049] 煅烧：经过粉碎的泥石岩在 600℃ 的温度下煅烧至少 1 小时。其平均组分为：

[0050]

Al_2O_3	21.0 %
Fe_2O_3	8.0 %
K_2O	1.5 %
Na_2O	0.9 %
TiO_2	0.9 %
CaO	0.08 %
ZnO	0.06 %
SiO_2	51.0 %

[0051] 酸浸提

[0052] 将 500g 经过粉碎和煅烧的泥质板岩加入 5 升的 6M 盐酸中。随后将混合物在 100℃ -110℃ 下加热 7 小时。

[0053] 反应后,通过过滤实现固液分离。用蒸馏水对固体进行清洗,并将清洗液加入液体部分中。这种清洗可以回收被捕集在固体中的一部分铝。这种固体的干物量为 345±5g,相应的损失约为 30% -32%。

[0054] 含有铝、铁和最初存在于泥石岩中的大部分杂质的剩余液体部分,在 100℃ 下蒸发,使其体积减少到其初始体积的 90%。残留的体积则为 50mL。蒸发前后的液体组成为:

[0055]	浸出溶液	蒸发后的浸出溶液
	组成 (%) [浓度 (mg/L)]	组成 (%) [浓度 (mg/L)]
铝	47.63 [9 250]	47.86 [59 500]
铁	31.54 [6 125]	31.07 [38 625]
碱土金属 (Na,Mg, K, Ca)	19.30 [3 749]	19.53 [24 277]
其它金属	1.53 [297.3]	1.54 [1 920]

[0056]

[0057] 所有离子种类似乎仍然可溶。

[0058] 铁的去除

[0059] 残留物略经稀释 (+25%),加入浓的氢氧化钠 (10M),直至 pH 值达到 11.5 以上为止。所形成的沉淀物通过一般的过滤从溶液中分离出来,并用稀 NaOH 和热的超纯水多次清洗。沉淀物中含有所有的铁和大部分的金属杂质。除了 Al^{3+} 离子以外,滤出液中主要含有碱土金属和部分下列杂质:

[0060]

	主要的滤出液杂质 (%)
铁	0.14
钠	94.13
碱土金属 (Mg, K, Ca)	5.71
其它金属	0.02

[0061] Na^+ 来自于苏打,也是 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的抗衡离子。

[0062] 铝的回收

[0063] 通过添加 6M 的 HCl 将滤出液的 pH 值调节至 2.5-3.5,所得到的溶液利用络合剂 Cyanex 272,按照其在有机溶剂中的 20% V/V 的浓度和 1 : 1 的体积比来萃取。萃取在采用中空纤维的膜接触器中、40℃ 的温度下进行。在不到 30-60 分钟的时间内,可以提取 85% 以上的铝。通过控制 NaOH(10M) 添加的调节回路来调节 pH 值。随后,在 40℃ 下,以 1 : 0.5 的有机相 / 酸性相体积比,用 HCl (6M) 进行反萃取以回收与 Cyanex 络合的 Al^{3+} 。在反萃取之后,所回收的酸性相的组成为 :

[0064]

	组成 (%)
铝	92.81
铁	0
碱土金属 (Na,Mg, K, Ca)	7.14
其它金属	0.05

[0065] 为了提高纯度的百分比,使 Al^{3+} 离子以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 氢氧化物的形式沉淀,随后用超纯水清洗多次。这种氢氧化物的组成变为 :

[0066]

	组成 (%)
铝	99.09
铁	0
碱土金属 (Na, Mg, K, Ca)	0.88
其它金属	0.03

[0067] 进一步的纯化可通过再结晶进行。

[0068] 虽然是特别针对具体的实施方案来进行描述的, 但应当理解, 本领域的技术人员会对其进行各种修改。因此, 上述描述和附图应视为具体的实施例, 而不是限制的含义。

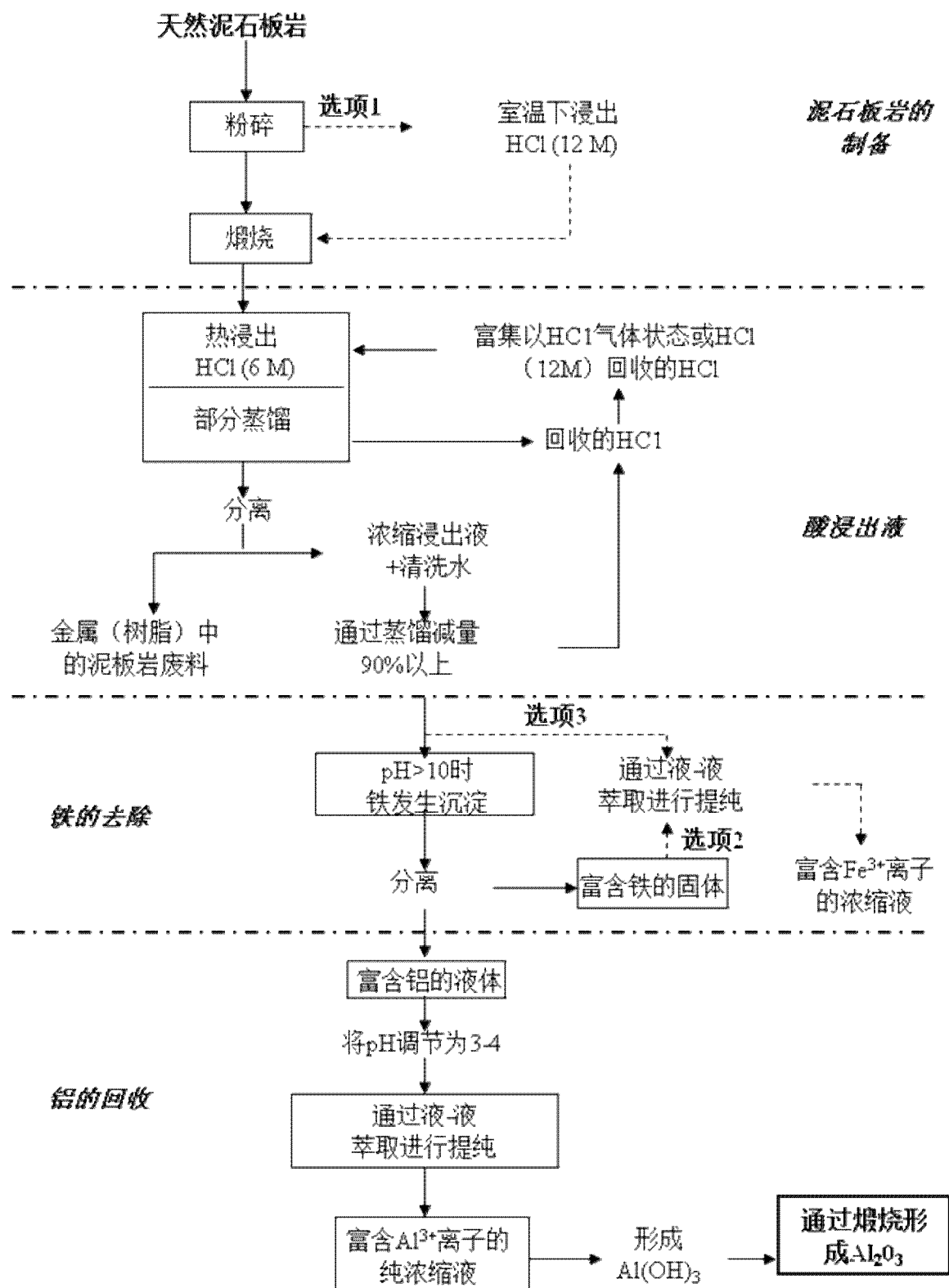


图 1