



## Способ получения алюминиевых материалов высокой чистоты

### Область техники, к которой относится изобретение

[0001] Настоящее изобретение относится к способу получения соединений алюминия высокой чистоты, в частности оксида алюминия высокой чистоты (ВЧОА) и солей алюминия высокой чистоты.

### Уровень техники

[0002] Следующее изложение известного уровня техники предназначено только для облегчения понимания изобретения. Однако, следует понимать, что изложение не является подтверждением или признанием того, что любой из упомянутых материалов был опубликован, известен или являлся частью общеизвестных знаний на дату приоритета заявки.

[0003] Способ получения оксида алюминия высокой чистоты из алюминийсодержащих глин, разработанный Горным бюро США (USBM), известен с 1940-х годов. Способ состоит из большого количества стадий, которые можно обобщить как обогащение, прокаливание с получением метакаолина, выщелачивание в HCl, две или больше количество стадий последовательного осаждения и повторного растворения, сопровождаемого барботированием HCl, и, наконец, прокаливание с получением оксида алюминия.

[0004] Было опубликовано несколько вариантов способа USBM. Например, в патенте США № 9382600 описано выщелачивание алюминийсодержащего материала соляной кислотой для получения продукта выщелачивания, а затем взаимодействие продукта выщелачивания с газообразным HCl для осаждения хлорида алюминия. Осадок хлорида алюминия отделяют и затем превращают в оксид алюминия путем прокаливании. Газообразный хлористый водород, образующийся при прокаливании, возвращают для применения в качестве выщелачивающего реагента на стадию выщелачивания.

[0005] Этот способ имеет большое количество отдельных операций, что приводит к значительным капитальным и эксплуатационным затратам. В частности, необходимость рециркулировать сухой газообразный хлористый водород значительно увеличивает стоимость способа за счет энергии, конструкционных материалов и установки улавливания газа во время окончательного прокаливании.

[0006] Многие алюминийсодержащие материалы, такие как глиноземистые руды, содержат значительное количество металлических примесей, таких как Fe, K, Mg, Na, Ca, Mn, Ba, Zn, Li, Sr, V, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Sb, As, B, Sn, Be, Mo или их смеси. Получение соединений алюминия высокой чистоты из таких материалов неизбежно осложняется множеством стадий очистки для последовательного удаления металлических примесей из

алюминийсодержащих продуктов выщелачивания. Такие стадии очистки могут включать в себя поэтапное осаждение металлических примесей в виде гидроксидов металлов путем добавления основания с последующим отделением обедненного металлическими примесями алюминийсодержащего раствора и/или последовательными кристаллизацией, повторным растворением и перекристаллизацией для дальнейшего обеднения алюминийсодержащего соединения металлическими примесями.

[0007] В международной публикации № WO2008/141423 описан способ извлечения алюминия из аргиллита, железосодержащей глиноземистой руды. Сначала аргиллит обжигают при температуре выше 550 °С в течение от около 1 до 2 часов. Затем предварительно обработанный аргиллит выщелачивают концентрированной соляной кислотой при температуре, близкой к температуре кипения суспензии. Железо впоследствии удаляют из полученного продукта выщелачивания путем повышения уровня рН до по меньшей мере 10 посредством добавления NaOH или KOH для осаждения железа и других металлов, за исключением щелочных металлов, таких как Na или K, которые остаются в растворе. Алюминий можно извлекать из обедненного железом раствора посредством экстракции растворителем с помощью Суапекс 272, при этом регулирование уровня рН осуществляют с помощью контура регулирования, контролирующего добавление NaOH. Комплексные соединения алюминия затем извлекают реэкстракцией соляной кислотой. Хотя извлеченный обогащенный алюминием рафинат не содержит железа, содержание Ca, Mg, Na и K составляет более 7%. Дальнейшая очистка для превышения 92,81% достигается после осаждения гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  и последующих стадий рекристаллизации, но не очевидно, что этот способ соответствует текущим рыночным требованиям к чистоте 99,99%.

[0008] Описанный в настоящем документе способ направлен на решение некоторых из вышеупомянутых проблем.

### **Сущность изобретения**

[0009] Согласно настоящему изобретению предложен способ получения оксида алюминия высокой чистоты (ВЧОА) и/или солей алюминия высокой чистоты из растворимых алюминийсодержащих материалов.

[0010] Согласно одному аспекту изобретения предложен способ получения оксида алюминия высокой чистоты (ВЧОА) из алюминийсодержащего материала, включающий стадии:

получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала, селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора посредством жидкостно-жидкостной экстракции или жидкостно-твердой экстракции с получением

обогащенной алюминием жидкости или нагруженной алюминием ионообменной смолы; мокрой очистки обогащенной алюминием жидкости или нагруженной алюминием ионообменной смолы водным раствором для удаления из них металлических примесей, тем самым получая обедненную металлическими примесями обогащенную алюминием жидкость или обедненную металлическими примесями обогащенную алюминием ионообменную смолу;

реэкстракции алюминия из обедненной металлическими примесями обогащенной алюминием жидкости или обедненной металлическими примесями обогащенной алюминием ионообменной смолы путем приведения указанной жидкости или указанной смолы в контакт с кислым водным раствором с получением обогащенного алюминием водного раствора;

осаждения и отделения осадка алюминия от обогащенного алюминием водного раствора; и прокаливания отделенного осадка алюминия с получением ВЧОА.

[0011] Согласно другому аспекту изобретения предложен способ получения солей алюминия высокой чистоты из алюминийсодержащего материала, включающий стадии: получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала, селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции или жидкостно-твердой экстракции с получением обогащенной алюминием жидкости или нагруженной алюминием ионообменной смолы; мокрой очистки обогащенной алюминием жидкости или обогащенной алюминием ионообменной смолы водным раствором для удаления из них металлических примесей, тем самым получая обедненную металлическими примесями обогащенную алюминием жидкость или обедненную металлическими примесями обогащенную алюминием ионообменную смолу;

реэкстракции алюминия из обедненной металлическими примесями обогащенной алюминием жидкости или обедненной металлическими примесями обогащенной алюминием ионообменной смолы путем приведения указанной жидкости или указанной смолы в контакт с кислым водным раствором с получением обогащенного алюминием водного раствора; и

кристаллизации и отделения соли алюминия высокой чистоты от обогащенного алюминием водного раствора.

[0012] В одном варианте осуществления стадия получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала может включать в себя выщелачивание алюминийсодержащего материала в кислоте и отделение полученного алюминийсодержащего раствора от оставшегося нерастворимого материала.

[0013] В другом варианте осуществления стадия получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала может включать в себя растворение алюминийсодержащего материала в воде и отделение полученного алюминийсодержащего раствора от оставшегося нерастворимого материала.

[0014] В одном варианте осуществления стадия селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора посредством жидкостно-жидкостной экстракции включает в себя взаимодействие алюминийсодержащего раствора с экстрагентом, обладающим селективностью по алюминию («экстрагент алюминия»).

[0015] Экстрагент алюминия может содержать одно или большее количество фосфорорганических соединений, в частности органическое производное фосфорной кислоты, органическое производное фосфоновой кислоты, органическое производное фосфиновой кислоты или органическое производное дитиофосфиновой кислоты, необязательно в комбинации с соединением карбоновой кислоты, кетоксима или альдоксима. Экстрагент алюминия может присутствовать в органической жидкой фазе, которая не смешивается с алюминийсодержащим раствором, при этом взаимодействие экстрагента алюминия с алюминийсодержащим раствором переводит алюминий из алюминийсодержащего раствора в органическую жидкую фазу с получением обогащенной алюминием жидкости.

[0016] В одном варианте осуществления стадия селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-твердой экстракции включает в себя приведение алюминийсодержащего раствора в контакт с ионообменной смолой, обладающей селективностью по алюминию по сравнению с одновалентными или двухвалентными катионами. Ионообменная смола может содержать сильнокислотную катионообменную смолу или слабокислотную катионообменную смолу.

[0017] В одном варианте осуществления мокрая очистка обогащенной алюминием органической жидкости включает в себя приведение обогащенной алюминием органической жидкости в контакт с водным очистным раствором для переноса незначительных металлических примесей в водный очистной раствор, тем самым создавая обедненную примесями обогащенную алюминием органическую жидкую фазу и обогащенную примесями водную фазу.

[0018] Водный очистной раствор может представлять собой разбавленную кислоту или водный раствор алюминия, практически не содержащий примесей. В этом отношении водный очистной раствор может содержать поток вымывания обогащенного алюминием водного раствора, полученного путем мокрой очистки насыщенной алюминием органической жидкой фазы.

[0019] В одном варианте осуществления этап рекстракции обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием жидкости или обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием твердой фазы включает в себя приведение указанной жидкости или твердой фазы в контакт с кислым водным раствором с уровнем pH, меньшим или равным 3.

[0020] В одном варианте осуществления стадия кристаллизации соли алюминия высокой чистоты из обогащенного алюминием раствора включает в себя выпаривание достаточного количества растворителя из обогащенного алюминием раствора, чтобы превысить произведение растворимости соли алюминия высокой чистоты.

[0021] В одном варианте осуществления стадия осаждения осадка алюминия из обогащенного алюминием раствора включает в себя повышение уровня pH указанного раствора до диапазона от 4 до 11. Увеличение уровня pH указанного раствора может быть достигнуто путем добавления основания к указанному раствору, в частности путем добавления водного раствора аммиака,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

[0022] В одном варианте осуществления осадок алюминия содержит соединение оксигидроксида алюминия,  $\text{AlOOH}$ .

[0023] В одном варианте осуществления осадок алюминия содержит соединение гидроксида алюминия,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

[0024] В одном варианте осуществления стадию осаждения можно проводить при повышенной температуре и необязательно при повышенном давлении. В другом варианте осуществления стадию осаждения можно поддерживать при повышенной температуре и необязательно при повышенном давлении в течение от 15 минут до 48 часов.

[0025] Стадию прокаливания осадка алюминия можно проводить при температуре от 300 °C до 1400 °C. В частности, стадию прокаливания можно проводить в две стадии, причем первую стадию проводят при первой температуре и в течение периода времени, достаточного для удаления кристаллизационной воды из осадка алюминия, а вторую стадию проводят при более высокой температуре, чем первая температура, и в течение периода времени, достаточного для превращения осадка алюминия в корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $\beta$ -оксид алюминия или другие полиморфные модификации оксида алюминия.

[0026] В некоторых вариантах осуществления изобретения алюминийсодержащий раствор может содержать одну или большее количество металлических примесей, в частности железа. В этих конкретных вариантах осуществления способ может дополнительно включать в себя отделение одной или большего количества металлических примесей от алюминийсодержащего раствора перед селективной экстракцией алюминия из алюминийсодержащего раствора.

[0027] В одном примере указанная дополнительная стадия отделения одной или большего количества металлических примесей от алюминийсодержащего раствора включает в себя селективную экстракцию одной или большего количества металлических примесей посредством жидкостно-жидкостной экстракции или жидкостно-твердой экстракции с получением алюминийсодержащего раствора, обедненного одним или большим количеством металлических примесей.

[0028] В одном варианте осуществления стадия селективной экстракции одной или большего количества металлических примесей из алюминийсодержащего раствора посредством жидкостно-жидкостной экстракции включает в себя взаимодействие алюминийсодержащего раствора с экстрагентом, обладающим селективностью по одной или большему количеству металлических примесей, в частности по железу («экстрагент железа»). Экстрагент железа может содержать смесь ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и трибутилфосфата, или трибутилфосфат, или оксид триоктилфосфина, или алкиламин в форме свободного основания.

[0029] Экстрагент железа может присутствовать в жидкой органической фазе, которая не смешивается с алюминийсодержащим раствором, при этом взаимодействие экстрагента железа с алюминийсодержащим раствором приводит к переносу одной или большего количества металлических примесей из алюминийсодержащего раствора в жидкую органическую фазу.

[0030] В альтернативном варианте осуществления стадия селективной экстракции одной или большего количества металлических примесей из алюминийсодержащего раствора посредством жидкостно-жидкостной экстракции включает в себя приведение алюминийсодержащего раствора в контакт с ионообменной смолой, обладающей селективностью по одной или большему количеству металлических примесей, в частности по железу.

### **Краткое описание чертежей**

[0031] Далее будут описаны и проиллюстрированы предпочтительные варианты осуществления изобретения только в качестве примера и со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

[0032] На Фигуре 1 показано схематическое изображение одного варианта осуществления способа получения оксида алюминия высокой чистоты (ВЧОА) из растворимых алюминийсодержащих материалов, как раскрыто в настоящем документе;

[0033] На Фигуре 2 показано схематическое изображение одного варианта осуществления способа получения солей алюминия высокой чистоты, таких как нитрат алюминия, из

растворимых алюминийсодержащих материалов, как описано в настоящем документе; и [0034] На Фигуре 3 показано графическое изображение степени экстракции элементов из алюминийсодержащего материала на стадии кислотного выщелачивания с получением алюминийсодержащего раствора в соответствии с одним из примеров, описанных в настоящем документе.

### **Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения**

[0035] Настоящее изобретение относится к способу получения оксида алюминия высокой чистоты (ВЧОА) и/или солей алюминия высокой чистоты из растворимых алюминийсодержащих материалов.

### **ОБЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

[0036] В настоящем документе, если конкретно не указано иное или контекст не требует иного, ссылка на единственную стадию, состав вещества, группу стадий или группу составов вещества должна интерпретироваться, как включающая единственное и множественное число (т. е., один или большее количество) таких стадий, составов вещества, групп стадий или групп составов веществ. Следовательно, используемые в настоящем документе формы единственного числа включают в себя также формы множественного числа, если контекст явно не предписывает иное. Например, существительное в единственном числе включает в себя как один, так и два или большее количество.

[0037] Каждый пример настоящего изобретения, описанного в настоящем документе, следует применять *с соответствующими изменениями* к каждому другому примеру, если специально не указано иное. Настоящее изобретение не ограничивается в своем объеме конкретными примерами, описанными в настоящем документе, которые предназначены только для целей иллюстрации. Функционально равноценные продукты, составы и способы явно находятся в пределах объема изобретения, как раскрыто в настоящем документе.

[0038] Описанные в настоящем документе стадии, способы и операции не следует истолковывать как обязательно требующие их выполнения в конкретном порядке, изложенном или проиллюстрированном, если только это специально не указано как порядок выполнения. Также следует понимать, что могут быть использованы дополнительные или альтернативные стадии.

[0039] Когда элемент или слой упоминается как находящийся «на», «прикрепленный к», «соединенный с» или «связанный с» другим элементом или слоем, он может находиться непосредственно на другом элементе или слое, быть прикрепленным к, быть соединенным

с или связанным с другим элементом или слоем, или могут присутствовать промежуточные элементы или слои. Напротив, когда элемент упоминается как находящийся «непосредственно на», «непосредственно прикрепленный к», «непосредственно соединенный с» или «непосредственно связанный с» другим элементом или слоем, промежуточные элементы или слои могут отсутствовать. Другие слова, используемые для описания отношений между элементами, следует интерпретировать аналогичным образом (например, «между» и «непосредственно между», «соседний» и «непосредственно соседний» и т. д.).

[0040] Хотя термины «первый», «второй», «третий» и т.д. могут использоваться в настоящем документе для описания различных элементов, компонентов, областей, слоев и/или секций, эти элементы, компоненты, области, слои и/или секции не должны ограничиваться этими терминами. Эти термины могут использоваться только для того, чтобы отличить один элемент, компонент, область, слой или секцию от другой области, слоя или секции. Такие термины, как «первый», «второй» и другие числовые термины, используемые в настоящем документе, не подразумевают последовательность или порядок, если это явно не указано в контексте. Таким образом, первый элемент, компонент, область, слой или секция, обсуждаемые ниже, могут именоваться вторым элементом, компонентом, областью, слоем или секцией, не отступая от идей типичных вариантов осуществления.

[0041] Ссылки на позиционные описания, такие как нижний и верхний, должны рассматриваться в контексте вариантов осуществления, изображенных на Фигурах, и не должны рассматриваться как ограничивающие изобретения буквальной интерпретацией этого термина, а, скорее, как это будет понятно специалисту в данной области техники.

[0042] Термины пространственного отношения, такие как «внутренний», «внешний», «под», «ниже», «нижний», «над», «верхний» и т.п., могут быть использованы в настоящем документе для упрощения описания положения одного элемента или признака относительно другого элемента (элементов) или признака (признаков), как показано на Фигурах. Термины пространственного отношения могут быть предназначены для охвата различных ориентаций используемого устройства или эксплуатации в дополнение к ориентации, изображенной на Фигурах. Например, если устройство на Фигурах перевернуто, элементы, описанные как находящиеся «ниже» или «под» другими элементами или признаками, будут тогда ориентированы «над» другими элементами или признаками. Таким образом, приведенный в качестве примера термин «ниже» может охватывать как ориентацию выше, так и ориентацию ниже. Устройство может быть ориентировано иным образом (повернуто на 90 градусов или в других ориентациях), и термины пространственного отношения, используемые в настоящем документе, также

могут интерпретироваться соответствующим образом.

[0043] Термин «и/или», например, «X и/или Y» следует понимать, как обозначающий как «X и Y», так «X или Y», и интерпретировать как обеспечивающий явное присутствие обоих значений, или любого из значений.

[0044] В настоящем документе слово «содержать» или его вариации, например, «содержит» или «содержащий», следует понимать, как обозначающее включение заявленного элемента, целого числа или стадии, или группы элементов, целых чисел или стадий, но не исключение любого другого элемента, целого числа или стадии или группы элементов, целых чисел или стадий.

[0045] Если не указано иное, все технические и научные термины, используемые в настоящем документе, имеют такое же значение, которое обычно подразумевается специалистом в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Хотя способы и материалы, аналогичные или эквивалентные описанным в настоящем документе, могут быть использованы в практике или испытании настоящего изобретения, подходящие способы и материалы описаны ниже. В случае возникновения противоречий настоящая заявка, включая определения, имеет преимущественную силу. Кроме того, материалы, способы и примеры приведены только для иллюстрации и не предназначены для ограничения.

[0046] Используемый в настоящем документе термин «около» означает в пределах 5%, и более предпочтительно в пределах 1%, заданной величины или диапазона. Например, «около 3,7%» означает от 3,5 до 3,9%, предпочтительно от 3,66 до 3,74%. Когда термин «около» связан с диапазоном значений, например, «от около X% до Y%», термин «около» предназначен для изменения как нижнего (X), так и верхнего (Y) значений указанного диапазона. Например, «от около 20% до 40%» эквивалентно «от около 20% до около 40%».

#### [0047] ОСОБЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

[0048] Термин «оксид алюминия высокой чистоты», используемый в настоящем документе, относится к оксиду алюминия ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или другим его кристаллическим полиморфам, имеющим чистоту, составляющую 99,99% или выше.

[0049] Термин «жидкостно-жидкостная экстракция», также известный как экстракция растворителем, используется для обозначения метода разделения химических соединений или комплексных соединений металлов, основанного на их относительной растворимости в двух различных несмешивающихся жидких фазах, обычно воде (полярной) и органической жидкости (неполярной). Как правило, две фазы перемешивают для увеличения удельной поверхности раздела между ними для облегчения перехода химического соединения или комплексного соединения металла из полярной фазы в

неполярную фазу. Степень, в которой вещество может быть переведено из полярной фазы в неполярную фазу, именуется коэффициентом распределения ( $K_d$ ) и равна концентрации вещества в неполярной фазе, деленной на концентрацию вещества в полярной фазе. Коэффициент распределения может варьироваться в зависимости от одного или большего количества факторов, включая, но не ограничиваясь ими, температуру, уровень pH, природу полярных и неполярных фаз, общую концентрацию химических веществ в фазах, наличие других химических соединений в фазах и так далее.

[0050] В некоторых конкретных системах жидкостно-жидкостной экстракции экстрагент можно использовать для увеличения коэффициента распределения вещества в органической фазе. Термин «экстрагент», используемый в настоящем документе, относится к химическому соединению, способному вступать во взаимодействие с веществом или связываться с веществом таким образом, чтобы увеличить коэффициент распределения вещества. Что касается ионов металлов, в частности катионов двухвалентных и трехвалентных металлов, экстрагент может представлять собой органическое соединение, которое взаимодействует с указанным катионом металла с образованием комплексного соединения металла, имеющего более высокий коэффициент распределения, чем у иона металла, тем самым способствуя экстракции иона металла в неполярную фазу. Специалистам в данной области техники будет понятно, что экстрагент может дополнительно содержать смесь двух или большего количества химических соединений, способных вступать во взаимодействие с ионом металла или связываться с ионом металла. В частности, экстрагент может представлять собой смесь двух или большего количества химических соединений, в которой наблюдается синергетическое улучшение коэффициента распределения целевого иона металла или улучшение относительного коэффициента распределения целевого иона металла по сравнению с примесью нецелевого иона металла.

[0051] Термин «селективная экстракция», используемый в настоящем документе, относится к системе экстракции (например, жидкостно-жидкостной экстракции), в которой коэффициент распределения первого вещества в указанной системе экстракции является достаточно более высоким, чем соответствующий коэффициент распределения второго вещества в указанной системе экстракции, так что первое вещество предпочтительно экстрагируется там. Обычно коэффициент разделения (т.е. коэффициент распределения первого вещества, разделенный на коэффициент распределения второго вещества) может составлять более 2, может составлять более 5, может составлять более 10, более 20, более 50, более 100, более 200, более 500 или более 1000.

[0052] Термин «обогащенный» означает наличие более высокой мольной концентрации

указанного компонента, чем в исходном потоке, из которого он был образован.

[0053] Термин «обедненный» означает наличие более низкой мольной концентрации указанного компонента, чем в исходном потоке, из которого он был образован.

[0054] Термин «бедный» означает наличие мольной концентрации указанного компонента менее 5% мол., менее 2% мол. или менее 1% мол.

[0055] Термин «произведение растворимости», используемый в настоящем документе, относится к максимальному произведению ионных концентраций или активностей ионного соединения, которое при известной температуре может оставаться в равновесии с его нерастворенной фазой.

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЛИ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

[0056] Несколько солей алюминия высокой чистоты или ВЧОА могут быть получены по описанному в настоящем документе способу из различных алюминийсодержащих материалов.

[0057] Например, алюминийсодержащий материал может представлять собой водорастворимую соль алюминия, включая, но не ограничиваясь ими, хлорид алюминия, нитрат алюминия или сульфат алюминия.

[0058] В альтернативном варианте алюминийсодержащий материал может представлять собой кислоторастворимый алюминийсодержащий материал, включая, но не ограничиваясь ими, оксиды, гидроксиды и оксигидроксиды алюминия, алюмосиликатный минерал или алюминийсодержащий шлак. Следует понимать, что кислоторастворимый алюминийсодержащий материал может представлять собой побочный продукт или остаток, полученный другим способом.

[0059] Подходящими примерами оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов алюминия могут быть корунд, бемит, диаспор, байерит, дойлеит, нордстрандит и гиббсит.

[0060] Подходящими примерами алюмосиликатных минералов могут быть глинистые минералы, в частности диккит, галлуазит и каолин.

[0061] Алюминийсодержащий раствор можно получить растворением водорастворимой соли алюминия в воде.

[0062] В альтернативном варианте алюминийсодержащий раствор можно получить путем выщелачивания кислоторастворимого алюминиевого материала в кислоте. Кислота может представлять собой сильную минеральную кислоту, такую как соляная кислота, азотная кислота или серная кислота. Специалистам в данной области техники будет понятно, что условия выщелачивания будут варьироваться в зависимости от природы

кислоторастворимого алюминиевого материала и могут быть легко определены путем изменения соотношения кислоторастворимого алюминиевого материала к кислоте, концентрации кислоты, температуры, перемешивания, давление и времени систематическим образом.

[0063] Любой оставшийся нерастворимый материал можно отделить от алюминийсодержащего раствора фильтрацией или другими хорошо изученными методиками разделения.

[0064] В некоторых вариантах осуществления алюминийсодержащий раствор может иметь концентрацию алюминия по меньшей мере 1 г/л, или по меньшей мере 5 г/л, или по меньшей мере 10 г/л, или по меньшей мере 20 г/л, или по меньшей мере 40 г/л, или по меньшей мере 60 г/л, или концентрация алюминия может быть равной концентрации насыщения. Следует понимать, что состояние насыщения может зависеть от одного или большего количества факторов, включая, но не ограниваясь ими, температуру и уровень pH алюминийсодержащего раствора.

[0065] В некоторых вариантах осуществления концентрация алюминия в алюминийсодержащем растворе может находиться между 1 г/л и состоянием насыщения, или между 2 г/л и состоянием насыщения, или между 5 г/л и состоянием насыщения, или между 10 г/л и состоянием насыщения, или между 20 г/л и состоянием насыщения, или между 40 г/л и состоянием насыщения, или между 60 г/л и состоянием насыщения.

*Удаление одной или большего количества металлических примесей, в частности железа*

[0066] В некоторых вариантах осуществления алюминийсодержащий раствор может содержать одну или большее количество металлических примесей, таких как Fe, K, Mg, Na, Ca, Mn, Ba, Zn, Li, Sr, V, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Sb, As, B, Sn, Be, Mo. Соотношение общего количества металлов (исключая Al) к Al в алюминийсодержащем растворе может составлять 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100, 1:200, 1:500, 1:1000, 1:2000, 1:5000 или 1:более 5000. Может оказаться выгодным отделять одну или большее количество металлических примесей, в частности железа, перед селективной экстракцией алюминия из алюминийсодержащего раствора.

[0067] Стадия отделения железа от алюминийсодержащего раствора включает в себя селективную экстракцию железа из алюминийсодержащего раствора посредством жидкостно-жидкостной экстракции или жидкостно-твердой экстракции с получением обедненного железом алюминийсодержащего раствора.

[0068] В некоторых вариантах осуществления алюминийсодержащий раствор можно подвергать взаимодействию с экстрагентом железа, присутствующим в несмешивающейся

органической жидкой фазе, причем экстрагент железа обладает селективностью по железу. Взаимодействие экстрагента железа с алюминийсодержащим раствором переводит железо из алюминийсодержащего раствора в органическую жидкую фазу с получением обогащенной железом органической жидкости и обедненного железом алюминийсодержащего раствора.

[0069] Экстрагент железа может содержать смесь ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и трибутилфосфата, или трибутилфосфат, или оксид триоктилфосфина, или алкиламин в форме свободного основания. Подходящие алкиламины включают, но не ограничиваются ими, первичные алкиламины, вторичные алкиламины и третичные алкиламины, такие как Alamine 336, который представляет собой смесь три-C8-C10-аминов.

[0070] Экстрагент железа может присутствовать в органической жидкой фазе в концентрации более 0,1% об., более 0,5% об., более 1% об., более 2% об., более 3% об., более 4% об., более 5% об., более 7% об., более 10% об., более 15% об., более 20% об., более 30% об., более 40% об., более 50% об., более 60% об., более 70% об., более 80% об., более 90% об., даже более 95% об.

[0071] Экстрагент железа может присутствовать в органической жидкой фазе в концентрации от 0,5% об. до 1% об., или от 0,5% об. до 2% об., или от 0,5% об. до 3% об., или от 0,5% об. и 4% об., или от 0,5% об. до 5% об., или от 0,5% об. до 7% об., или от 0,5% об. до 10% об., или от 0,5% об. до 15% об., или от 0,5% об. до 20% об., или от 0,5% об. до 30% об., или от 0,5% об. до 40% об., или от 0,5% об. до 50% об., или от 0,5% об. до 60% об., или от 0,5% об. до 70% об., или от 0,5% об. до 80% об., или от 0,5% об. до 90% об., или от 0,5% об. до 95% об.

[0072] Органическая жидкая фаза может содержать один или большее количество органических растворителей, которые являются несмешивающимися с водной фазой. В частности, органическая жидкая фаза может содержать один или большее количество алифатических углеводородов. Алифатические углеводороды представляют собой органические соединения, содержащие насыщенные, длинноцепочечные, разветвленные или циклические углеводороды. Типичные алифатические углеводороды представляют собой керосин, гексаны и гептаны.

[0073] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает в себя добавление фазового модификатора к растворителю для предотвращения образования трех фаз во время процесса жидкостно-жидкостной экстракции. Фазовый модификатор может содержать поверхностно-активное вещество или соразтворитель. Подходящие примеры фазовых модификаторов включают, но не ограничиваются ими, изодеканол (1-деканол, № CAS 112-30-1, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O). В вариантах осуществления, в которых экстрагент железа

содержит ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту и трибутилфосфат, следует понимать, что трибутилфосфат также может действовать как фазовый модификатор.

[0074] В одном варианте осуществления фазовый модификатор может присутствовать в органической жидкой фазе в концентрации более 1% об., более 2,5% об., более 5% об., более 7,5% об., более 10% об., более 15% об. или более 20% об.

[0075] В одном варианте осуществления фазовый модификатор может присутствовать в органической жидкой фазе в концентрации от 1 до 50% об., от 2,5 до 50% об., от 5 до 50% об., от 7,5 до 50% об., от 10 до 50% об. или от 15 до 50% об.

[0076] Стадия приведения в контакт водной и органической фаз может быть осуществлена любым способом, известным в данной области техники для смешивания первой жидкости со второй несмешивающейся жидкостью. Таким образом, можно применять смесители-отстойники, и стадию приведения в контакт можно проводить или повторять до тех пор, пока целевое количество железа не перейдет из водной фазы в органическую фазу. Количество стадий экстракции, например, количество фактических последовательных экстракций растворителем, выполненных между алюминийсодержащим раствором и органической жидкой фазой, будет зависеть от избытка свободной кислоты, присутствующей в алюминийсодержащем растворе, от количества присутствующего железа и от эффективности переноса при контакте между двумя жидкими фазами. Другое подходящее экстракционное оборудование, которое можно использовать, включает, но не ограничивается ими, смесители-отстойники и центробежные экстракторы. Разделение органической и водной фаз можно осуществить отстаиванием или применением центробежных сепараторов, причем последний метод обычно является более эффективным.

[0077] Предпочтительно, хотя экстрагент железа обладает селективностью по железу, некоторые другие ионы переходных металлов, такие как Mn, Zn, V, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Sb, As, Sn и Mo, также можно экстрагировать совместно с железом.

[0078] В альтернативных вариантах осуществления алюминийсодержащий раствор можно приводить в контакт с ионообменной смолой, обладающей селективностью по железу по сравнению с алюминием и другими двухвалентными и одновалентными катионами, для обеднения алюминийсодержащего раствора железом.

[0079] Ионообменная смола может быть выбрана из группы, включающей сильнокислотную катионообменную смолу и слабокислотную катионообменную смолу.

[0080] Ионообменную смолу можно приводить в контакт с алюминийсодержащим раствором, используя как статический, так и динамический метод. Например, в статическом методе ионообменная смола содержится в одной или большем количестве вертикальных колонок, через которые можно элюировать алюминийсодержащий раствор для экстракции

из него железа.

[0081] В одной из форм изобретения ионообменную смолу можно нейтрализовать перед приведением в контакт с железосодержащим алюминиевым раствором путем элюирования ионообменной смолы щелочным раствором. Щелочной раствор может представлять собой разбавленный раствор гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида лития, водного раствора аммиака, гидроксида кальция, гидроксида магния или их смесей.

*Селективная экстракция алюминия из алюминийсодержащего раствора (жидкостно-жидкостная экстракция)*

[0082] После необязательного удаления железа из алюминийсодержащего раствора способ может включать в себя стадию селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции, в частности экстракции растворителем. Алюминийсодержащий раствор может взаимодействовать с экстрагентом алюминия, присутствующим в несмешивающейся органической жидкой фазе, причем экстрагент алюминия обладает селективностью по алюминию. Взаимодействие экстрагента алюминия с алюминийсодержащим раствором переводит алюминий из алюминийсодержащего раствора в органическую жидкую фазу с получением обогащенной алюминием органической жидкости.

[0083] Следует понимать, что для извлечения большей части алюминия из алюминийсодержащего раствора может потребоваться несколько стадий экстракции.

[0084] Экстрагент алюминия может содержать одно или большее количество фосфорорганических соединений, в частности органическое производное фосфорной кислоты, органическое производное фосфоновой кислоты, органическое производное фосфиновой кислоты или органическое производное дитиофосфиновой кислоты. Одно или большее количество фосфорорганических соединений могут успешно находиться в жидкой фазе в условиях окружающей среды, так что их можно легко объединить с жидкой органической фазой.

[0085] Подходящие примеры фосфорорганического экстрагента включают, но не ограничиваются ими, бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту, также известную как Суапех 272 (№ CAS 83411-71-6), 2-этилгексилфосфоновой кислоты моно-2-этилгексиловый эфир, также известный как Ionquest 801 (№ CAS 14802-03-0), бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновую кислоту, также известную как Суапех 301 (номер CAS 107667-02-7), бис(2,4,4-триметилпентил)монотиофосфиновую кислоту, также известную как Суапех 302 (№ CAS 132767-86-3), бис(2-этилгексил)гидрофосфат (БЭГГФ), бис(2-этилгексил)фосфорную кислоту (БЭГФК), бис(2-этилгексил)фосфат (БЭГФ), бис(2-

этилгексил)гидрофосфорную кислоту (БЭГГФК), ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (ДЭГФК) ( $C_8H_{17}O)_2PO_2H$  (№ CAS 298-07-7)).

[0086] В некоторых вариантах осуществления экстрагент может дополнительно содержать соединение карбоновой кислоты, кетоксима или альдоксима.

[0087] Экстрагент может присутствовать в органической жидкой фазе в концентрации более 0,1% об., более 0,5% об., более 1% об., более 2% об., более 3% об., более 4% об., более 5% об., более 7% об., более 10% об., более 15% об., более 20% об., более 30% об., более 40% об., более 50% об., более 60% об., более 70% об., более 80% об., более 90% об., даже более 95% об.

[0088] Экстрагент может присутствовать в органической жидкой фазе в концентрации от 0,5% об. до 1% об., или от 0,5% об. до 2% об., или от 0,5% об. до 3% об., или от 0,5% об. и 4% об., или от 0,5% об. до 5% об., или от 0,5% об. до 7% об., или от 0,5% об. до 10% об., или от 0,5% об. до 15% об., или от 0,5% об. до 20% об., или от 0,5% об. до 30% об., или от 0,5% об. до 40% об., или от 0,5% об. до 50% об., или от 0,5% об. до 60% об., или от 0,5% об. до 70% об., или от 0,5% об. до 80% об., или от 0,5% об. до 90% об., или от 0,5% об. до 95% об.

[0089] Как указано выше, экстрагент алюминия может содержать бинарную смесь двух соединений, выбранных из группы, включающей Суанех 272, Суанех 301, Суанех 302, Ionquest 801, ДЭГФК, карбоновую кислоту, кетоксим, альдоксим. Пример подходящей карбоновой кислоты включает, но не ограничивается ими, сильно разветвленные третичные карбоновые кислоты, такие как неodeкановая кислота (также известная как Versatic Acid 10). Подходящие кетоксим и альдоксими включают, но не ограничиваются ими, гидроксиларилкетоксими и гидроксиларилальдоксими.

[0090] Соотношение двух соединений, присутствующих в бинарной смеси, может составлять 0,1:99,9%, 0,5:99,5%, 1,0:99,0%, 2,0:98,0%, 5,0:95,0%, 10,0:90,0%, 20,0:80,0%, 30,0:70,0%, 40,0:60,0%, 50,0:50,0%, 60,0:40,0%, 70,0:30,0%, 80,0:20,0%, 90,0:10,0%, 95,0:5,0%, 98,0:2,0%, 99,0:1,0%, 99,5:0,5% или 99,9:0,1%.

[0091] Бинарная смесь может быть выбрана из группы, включающей: Суанех 272 и Суанех 301, Суанех 272 и Суанех 302, Суанех 272 и Ionquest 801, Суанех 272 и ДЭГФК, Суанех 272 и карбоновую кислоту, Суанех 272 и кетоксим, Суанех 272 и альдоксим, Суанех 301 и Суанех 302, Суанех 301 и Ionquest 801, Суанех 301 и ДЭГФК, Суанех 301 и карбоновую кислоту, Суанех 301 и кетоксим, Суанех 301 и альдоксим, Суанех 302 и Ionquest 801, Суанех 302 и ДЭГФК, Суанех 302 и карбоновую кислоту, Суанех 302 и кетоксим, Суанех 302 и альдоксим, IonQuest 801 и ДЭГФК, IonQuest 801 и карбоновую кислоту, IonQuest 801 и кетоксим, IonQuest 801 и альдоксим, ДЭГФК и карбоновую кислоту, ДЭГФК и кетоксим,

Д2ЭГФК и альдоксим, карбоновую кислоту и кетоксим, карбоновую кислоту и альдоксим, кетоксим и альдоксим.

[0092] Как указано выше, экстрагент алюминия может содержать тройную смесь трех соединений, выбранных из группы, включающей Суанех 272, Суанех 301, Суанех 302, Ionquest 801, Д2ЭГФК, карбоновую кислоту, кетоксим, альдоксим.

[0093] Тройная смесь может быть выбрана из группы, включающей Суанех 272 и Суанех 301 и Суанех 302, Суанех 272 и Суанех 301 и IonQuest 801, Суанех 272 и Суанех 301 и Д2ЭГФК, Суанех 272 и Суанех 301 и карбоновую кислоту, Суанех 272 и Суанех 301 и альдоксим, Суанех 272 и Суанех 301 и кетоксим, Суанех 272 и Суанех 302 и IonQuest 801, Суанех 272 и Суанех 302 и Д2ЭГФК, Суанех 272 и Суанех 302 и карбоновую кислоту, Суанех 272 и Суанех 302 и альдоксим, Суанех 272 и Суанех 302 и кетоксим, Суанех 272 и IonQuest 801 и Д2ЭГФК, Суанех 272 и IonQuest 801 и карбоновую кислоту, Суанех 272 и IonQuest 801 и альдоксим, Суанех 272 и IonQuest 801 и кетоксим, Суанех 272 и Д2ЭГФК и карбоновую кислоту, Суанех 272 и Д2ЭГФК и альдоксим, Суанех 272 и Д2ЭГФК и кетоксим, Суанех 272 и карбоновую кислоту и альдоксим, Суанех 272 и карбоновую кислоту и кетоксим, Суанех 272 и альдоксим и кетоксим, Суанех 301 и Суанех 302 и IonQuest 801, Суанех 301 и Суанех 302 и Д2ЭГФК, Суанех 301 и Суанех 302 и карбоновую кислоту, Суанех 301 и Суанех 302 и альдоксим, Суанех 301 и Суанех 302 и кетоксим, Суанех 301 и IonQuest 801 и Д2ЭГФК, Суанех 301 и IonQuest 801 и карбоновую кислоту, Суанех 301 и IonQuest 801 и альдоксим, Суанех 301 и IonQuest 801 и кетоксим, Суанех 301 и Д2ЭГФК и карбоновую кислоту, Суанех 301 и Д2ЭГФК и альдоксим, Суанех 301 и Д2ЭГФК и кетоксим, Суанех 301 и карбоновую кислоту и альдоксим, Суанех 301 и карбоновую кислоту и кетоксим, Суанех 301 и альдоксим и кетоксим, Суанех 302 и IonQuest 801 и Д2ЭГФК, Суанех 302 и IonQuest 801 и карбоновую кислоту, Суанех 302 и IonQuest 801 и альдоксим, Суанех 302 и IonQuest 801 и кетоксим, Суанех 302 и Д2ЭГФК и карбоновую кислоту, Суанех 302 и Д2ЭГФК и альдоксим, Суанех 302 и Д2ЭГФК и кетоксим, Суанех 302 и карбоновую кислоту и альдоксим, Суанех 302 и карбоновую кислоту и кетоксим, Суанех 302 и альдоксим и кетоксим, IonQuest 801 и Д2ЭГФК и карбоновую кислоту, IonQuest 801 и Д2ЭГФК и альдоксим, IonQuest 801 и Д2ЭГФК и кетоксим, IonQuest 801 и карбоновую кислоту и альдоксим, IonQuest 801 и карбоновую кислоту и кетоксим, IonQuest 801 и альдоксим и кетоксим, Д2ЭГФК и карбоновую кислоту и альдоксим, Д2ЭГФК и карбоновую кислоту и кетоксим, Д2ЭГФК и альдоксим и кетоксим, карбоновую кислоту и альдоксим и кетоксим.

[0094] В дополнительных вариантах осуществления экстрагент алюминия может содержать четвертичную смесь или смесь с большим количеством соединений из группы,

включающей: Суанех 272, Суанех 301, Суанех 302, IonQuest 801, Д2ЭГФК, карбоновую кислоту, кетоксим или альдоксим.

[0095] Органическая жидкая фаза может содержать один или большее количество органических растворителей, которые являются несмешивающимися с водной фазой. В частности, органическая жидкая фаза может содержать один или большее количество алифатических углеводородов. Алифатические углеводороды представляют собой органические соединения, содержащие насыщенные, длинноцепочечные, разветвленные или циклические углеводороды. Типичные алифатические углеводороды представляют собой керосин, гексаны и гептаны.

[0096] В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает в себя добавление фазового модификатора к растворителю для предотвращения образования трех фаз во время процесса жидкостно-жидкостной экстракции. Фазовый модификатор может содержать поверхностно-активное вещество или соразтворитель. Подходящие примеры фазовых модификаторов включают, но не ограничиваются ими, изодеканол (1-деканол, № CAS 112-30-1,  $C_{10}H_{22}O$ ) и, в частности, трибутилфосфат (ТБФ, № CAS 126-73-8,  $C_{12}H_{27}O_4P$ ).

[0097] В одном варианте осуществления фазовый модификатор может присутствовать в органической жидкой фазе в концентрации более 1% об., более 2,5% об., более 5% об., более 7,5% об., более 10% об., более 15% об. или более 20% об.

[0098] В одном варианте осуществления фазовый модификатор может присутствовать в органической жидкой фазе в концентрации от 1 до 50% об., от 2,5 до 50% об., от 5 до 50% об., от 7,5 до 50% об., от 10 до 50% об. или от 15 до 50% об.

[0099] Стадию экстракции растворителем можно проводить при температуре ниже температуры кипения жидкой органической фазы. В различных вариантах осуществления стадию экстракции растворителем можно проводить при температуре от окружающей среды до 30 °С, от температуры окружающей среды до 35 °С, от температуры окружающей среды до 40 °С, от температуры окружающей среды до 45 °С, от температуры окружающей среды до 50 °С, от температуры окружающей среды до 55 °С или от температурой окружающей среды до 60 °С.

[0100] Перед взаимодействием экстрагента алюминия с алюминийсодержащим раствором органическую жидкую фазу, содержащую экстрагент алюминия, можно нейтрализовать. Органическую жидкую фазу, содержащую экстрагент алюминия, можно смешивать с щелочным раствором, в частности, с гидроксидом натрия, гидроксидом калия, гидроксидом лития или водным раствором аммиака. В альтернативном варианте органическую жидкую фазу, содержащую экстрагент, можно смешивать с щелочной суспензией, в частности, с гидроксидом кальция, известью, гашеной известью, гидроксидом магния или оксидом

магния.

[0101] В альтернативном варианте, если органическую жидкую фазу предварительно не нейтрализовали, может потребоваться добавление щелочного раствора для поддержания целевого уровня pH, в частности уровня pH менее 4. Концентрация щелочного раствора не должна быть достаточной, чтобы вызвать осаждение Al в водной фазе. Как будет понятно специалистам в данной области, это вопрос проб и ошибок, и на него будет влиять интенсивность перемешивания водной и органической жидкой фазы.

[0102] Нейтрализация протонов, обмененных с экстрагентом во время экстракции алюминия, может быть достигнута путем добавления раствора аммиака на стадии загрузки для достижения целевого уровня pH на каждой стадии. Как должно быть понятно специалистам в данной области техники, также возможно частично, или полностью, предварительно нейтрализовать протоны путем приведения обедненной металлами рекстрагированной органики непосредственно в контакт с раствором аммиака, в результате чего протоны нейтрализуются аммиаком, эффективно образуя аммониевую соль Д2ЭГФК. Затем аммониевая соль Д2ЭГФК вступает во взаимодействие с нагруженным раствором алюминия, и ионы алюминия заменяются ионами аммония, что приводит к минимальному изменению уровня pH в водной фазе. Другие основания, включая, не ограничиваясь ими, NaOH, KOH, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, также можно использовать для проведения предварительной нейтрализации путем образования соответствующей соли Д2ЭГФК. В наиболее предпочтительной форме аммиак используют в качестве нейтрализующего агента для ограничения попадания в систему примесей щелочных или щелочноземельных металлов.

#### *Удаление незначительных металлических примесей*

[0103] Незначительные металлические примеси, в частности щелочные металлы, такие как Li, Na и K, и щелочноземельные металлы, такие как Be, Mg и Ca, могут все еще оставаться в обогащенной алюминием органической жидкой фазе. Удаление таких примесей важно, когда целью является получение оксида алюминия или солей алюминия с чистотой 99,99%. Незначительные металлические примеси могут быть удалены путем приведения обогащенной алюминием органической жидкости в контакт с водным очистным раствором для переноса незначительных металлических примесей в водный очистной раствор, тем самым создавая обедненную примесями, обогащенную алюминием органическую жидкую фазу и обогащенную примесями водную фазу.

[0104] Водный очистной раствор может представлять собой разбавленную кислоту. В частности, кислота может быть выбрана из группы, включающей серную кислоту, соляную

кислоту, азотную кислоту, фосфорную кислоту. Как будет понятно специалистам в данной области техники, оптимальный уровень рН для удаления примесей будет варьироваться в зависимости от используемого экстрагента.

[0105] В некоторых вариантах осуществления обогащенная примесями водная фаза может иметь уровень рН менее 4. Уровень рН обогащенной примесями водной фазы может находиться в диапазоне от 0,5 до 4, от 0,5 до 3, от 0,5 до 2 или от 0,5 до 1.

[0106] В альтернативном варианте водный очистной раствор может содержать водный раствор алюминия, который по существу не содержит примесей. В этом отношении водный очистной раствор может содержать поток вымывания обогащенного алюминием водного раствора, полученного путем реэкстрагирования насыщенной алюминием органической жидкой фазы (как будет описано далее).

[0107] Концентрация алюминия в водном очистном растворе может находиться в диапазоне от 0,1 г/л до концентрации насыщения («насыщения») осажденным алюминием или солью алюминия, от 1,0 г/л до насыщения, от 5,0 г/л до насыщения, от 10 г/л до насыщения, от 25 г/л до насыщения, от 50 г/л до насыщения, от 75 г/л до насыщения, от 100 г/л до насыщения, от 150 г/л до насыщения соответствующей солью.

*Селективная экстракция алюминия из алюминийсодержащего раствора (жидкостно-твердая экстракция)*

[0108] В альтернативном варианте алюминий можно экстрагировать из алюминийсодержащего раствора путем приведения алюминийсодержащего раствора в контакт с ионообменной смолой, обладающей селективностью по алюминию по сравнению с одновалентными или двухвалентными катионами. Ионообменная смола может содержать сильнокислотную катионообменную смолу или слабокислотную катионообменную смолу.

[0109] Ионообменную смолу можно приводить в контакт с алюминийсодержащим раствором, используя статический или динамический метод. Например, в статическом методе ионообменная смола содержится в одной или большем количестве вертикальных колонок, через которые можно элюировать алюминийсодержащий раствор, после чего ионы алюминия обмениваются с катионами на ионообменной смоле и связываются с ней, образуя нагруженную алюминием смолу.

[0110] Перед элюированием алюминийсодержащим раствором ионообменную смолу можно нейтрализовать путем элюирования ионообменной смолы щелочным раствором. Щелочной раствор может представлять собой разбавленный раствор гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида лития, водного раствора аммиака, гидроксида кальция, гидроксида магния или их смесей.

*Удаление незначительных металлических примесей*

[0111] Незначительные примеси одновалентных или двухвалентных металлов, в частности щелочных металлов, таких как Li, Na и K, и щелочноземельных металлов, таких как Mg и Ca, которые также попали в смолу, могут быть удалены из нее путем элюирования нагруженной алюминием смолы водным очистным раствором для переноса незначительных металлических примесей в водный очистной раствор, тем самым создавая обедненную примесями, обогащенную алюминием органическую жидкую фазу и обогащенную примесями водную фазу.

[0112] Водный очистной раствор может представлять собой разбавленную кислоту. В частности, кислота может быть выбрана из группы, включающей серную кислоту, соляную кислоту, азотную кислоту, фосфорную кислоту. Как будет понятно специалистам в данной области техники, оптимальный уровень pH для удаления примесей будет варьироваться в зависимости от используемого экстрагента.

[0113] В некоторых вариантах осуществления обогащенная примесями водная фаза может иметь уровень pH менее 4. Уровень pH обогащенной примесями водной фазы может находиться в диапазоне от 0,5 до 4, от 0,5 до 3, от 0,5 до 2 или от 0,5 до 1.

[0114] В альтернативном варианте водный очистной раствор может содержать водный раствор алюминия, который по существу не содержит примесей. В этом отношении водный очистной раствор может содержать поток вымывания обогащенного алюминием водного раствора, полученного путем реэкстрагирования насыщенной алюминием органической жидкой фазы (как будет описано далее).

[0115] Концентрация алюминия в водном очистном растворе может находиться в диапазоне от 0,1 г/л до концентрации насыщения («насыщения») осажденным алюминием или солью алюминия, от 1,0 г/л до насыщения, от 5,0 г/л до насыщения, от 10 г/л до насыщения, от 25 г/л до насыщения, от 50 г/л до насыщения, от 75 г/л до насыщения, от 100 г/л до насыщения, от 150 г/л до насыщения соответствующей солью.

*Реэкстракция алюминия из обогащенной алюминием жидкости или нагруженной алюминием смолы*

[0116] Описанный в настоящем документе способ также включает в себя стадию реэкстракции алюминия из обогащенной алюминием жидкости или нагруженной алюминием смолы путем приведения обогащенной алюминием жидкости или нагруженной алюминием смолы, соответственно, в контакт с кислым водным раствором с получением обогащенного алюминием водного раствора.

[0117] Кислота может быть выбрана из группы сильных минеральных кислот, включая, но не ограничиваясь ими, соляную кислоту, серную кислоту, азотную кислоту, фосфорную кислоту или их смеси. Кислота может быть выбрана из группы слабых кислот, в которых анион образует растворимые комплексные ионы с алюминием. Группа слабых кислот включает, но не ограничивается ими, лимонную кислоту, щавелевую кислоту, уксусную кислоту, глюконовую кислоту, сахарную кислоту и малоновую кислоту.

[0118] Традиционно, в вариантах осуществления, в которых получают соль алюминия высокой чистоты, кислота, используемая для получения кислого водного раствора, может соответствовать целевой соли. Например, если соль алюминия высокой чистоты представляет собой сульфат алюминия, кислота может представлять собой серную кислоту; если соль алюминия высокой чистоты представляет собой нитрат алюминия, кислота может представлять собой азотную кислоту; или если соль алюминия высокой чистоты представляет собой хлорид алюминия, кислота может представлять собой соляную кислоту.

[0119] В альтернативном варианте в вариантах осуществления, в которых получают оксид алюминия высокой чистоты, кислота может представлять собой азотную кислоту, соляную кислоту или слабую кислоту.

[0120] Бедный водный раствор алюминия может содержать от 0,1 до 10 г/л свободной кислоты, от 0,1 до 20 г/л свободной кислоты, от 0,1 до 30 г/л свободной кислоты, от 0,1 до 40 г/л свободной кислоты, от 0,1 до 50 г/л свободной кислоты, от 0,1 до 75 г/л свободной кислоты, от 0,1 до 100 г/л свободной кислоты, от 0,1 до 150 г/л свободной кислоты или от 0,1 до 200 г/л свободной кислоты.

[0121] Уровень pH полученного обогащенного алюминием водного раствора после приведения в контакт с бедным водным раствором алюминия может составлять менее 3, в частности, от 0 до 3, от 0,5 до 3, от 1,0 до 3, от 1,5 до 3, от 2,0 до 3, от 2,5 до 3, от 0 до 2, от 0,5 до 2, от 1,0 до 2 или от 1,5 до 2.

#### *Кристаллизация и отделение соли алюминия высокой чистоты*

[0122] В некоторых вариантах осуществления описанный в настоящем документе способ включает в себя стадию кристаллизации и отделения соли алюминия высокой чистоты от обогащенного алюминием водного раствора.

[0123] Обычно обогащенный алюминием водный раствор можно нагревать для уменьшения объема воды до такой степени, при которой произведение растворимости соответствующей соли превышает, и соль кристаллизуется из раствора. Нагревание может происходить при пониженном давлении. Как будет понятно специалистам в данной

области техники, условия выпаривания зависят от содержания соли в растворе, максимальной растворимости соли и могут быть определены путем прямого испытания.

[0124] Полученные кристаллы соли алюминия высокой чистоты могут быть отделены от их маточного раствора фильтрацией, отстаиванием, центрифугированием и другими традиционными методиками разделения, что будет хорошо понятно специалистам в данной области техники. Следует понимать, что отделенную соль алюминия высокой чистоты можно промыть один или большее количество раз и высушить.

#### *Осаждение и отделение осадка алюминия*

[0125] В альтернативных вариантах осуществления описанный в настоящем документе способ включает в себя стадию кристаллизации и отделения соединения гидроксида алюминия или оксигидроксида алюминия от обогащенного алюминием водного раствора.

[0126] Осаждение соединения гидроксида алюминия или оксигидроксида алюминия из указанного раствора можно вызвать путем повышения его уровня рН до диапазона от 4 до 11, диапазона от 5 до 10, диапазона от 6 до 9, в частности диапазона от 7 до 8.

[0127] Как будет понятно специалистам в данной области, алюминий является амфотерным и растворимым как в кислотных, так и в щелочных растворах. Таким образом, оптимальный уровень рН является ниже того, при котором растворимость увеличивается из-за образования иона тетрагидроалюмината  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

[0128] Уровень рН указанного раствора можно повышать путем добавления к нему основания. Основание может быть выбрано из группы, включающей гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид лития, оксид кальция, гидроксид кальция, аммиак, гидроксид магния, оксид магния. В частности, уровень рН указанного раствора можно повышать путем добавления к нему водного раствора аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

[0129] В зависимости от условий реакции стадия осаждения может давать кристаллический продукт, в частности гидроксид алюминия или оксигидроксид алюминия, такой как бемит,  $\text{AlOOH}$ .

[0130] Стадию осаждения можно проводить при повышенной температуре, в частности выше 30 °С, выше 40 °С, выше 50 °С, выше 60 °С, выше 70 °С, выше 80 °С, выше 90 °С, выше 100 °С или включительно до температуры кипения обогащенного алюминием водного раствора.

[0131] Стадию осаждения можно проводить в диапазоне от 30 °С до указанной температуры кипения, от 40 °С до указанной температуры кипения, от 50 °С до указанной температуры кипения, от 60 °С до указанной температуры кипения, от 70 °С до указанной температуры кипения, от 80 °С до указанной температуры кипения, от 90 °С до указанной

температуры кипения или от 100 °С до указанной температуры обогащенного алюминием водного раствора. Стадия осаждения может происходить в гидротермальных условиях, при этом для повышения температуры кипения раствора используют давление.

[0132] Как будет понятно специалистам в данной области техники, осадок можно подвергать старению в маточном растворе, что позволяет ему образовывать больше кристаллических фаз или увеличивать размер частиц полученного осадка, тем самым способствуя разделению твердой и жидкой фаз. Следует понимать, что маточный раствор можно хранить при той же или аналогичной температуре и том же или аналогичном давлении, что и на стадии осаждения.

[0133] Стадия старения может варьироваться от 30 минут до 48 часов в зависимости от различных режимов работы. Например, стадия старения может составлять более 15 минут, более 30 минут, более 60 минут, более 2 часов, более 4 часов, более 8 часов, более 16 часов или более 24 часов.

[0134] Стадия старения может иметь продолжительность от 15 минут до 48 часов, от 30 минут до 48 часов, от 60 минут до 48 часов, от 2 часов до 48 часов, от 4 часов до 48 часов, от 8 часов до 48 часов, от 12 часов до 48 часов или от 24 до 48 часов.

[0135] Как будет понятно специалистам в данной области техники, осаждение соединения гидроксида алюминия также может происходить в автоклаве с использованием повышенного давления для предотвращения кипения обогащенного алюминием водного раствора при нагревании выше его температуры кипения при атмосферном давлении. Оптимальные условия легко определяют стандартными протоколами испытаний.

[0136] Полученный осадок алюминия можно отделить фильтрованием, отстаиванием, центрифугированием и другими традиционными методиками разделения, которые хорошо понятны специалистам в данной области. Следует понимать, что отделенный осадок можно промыть один или большее количество раз и высушить.

[0137] Следует понимать, что осадок алюминия, полученный, как описано в настоящем документе, также может представлять собой товарный продукт.

#### *Прокаливание осадка*

[0138] Описанный в настоящем документе способ включает в себя стадию прокаливания отделенного осадка алюминия с получением оксида алюминия высокой чистоты  $Al_2O_3$ .

[0139] Стадию прокаливания можно осуществлять путем нагревания осадка алюминия до температуры, достаточной для превращения осадка алюминия в оксид алюминия. Например, осадок алюминия можно нагревать до температуры выше 300 °С, выше 400 °С, выше 500 °С, выше 600 °С, выше 700 °С, выше 800 °С, выше 900 °С, выше 1000 °С, выше

1100 °С, выше 1200 °С, выше 1300 °С или выше 1400 °С.

[0140] В некоторых вариантах осуществления осадок можно нагревать до температуры от 300 до 1400 °С, от 400 до 1400 °С, от 500 до 1400 °С, от 600 до 1400 °С, от 700 до 1400 °С, от 800 до 1400 °С, от 900 до 1400 °С, от 1000 до 1400 °С, от 1100 до 1400 °С, от 1200 до 1400 °С или от 1300 до 1400 °С.

[0141] Стадию прокаливания можно осуществлять путем нагревания осадка алюминия до подходящей температуры в течение периода, достаточного для превращения осадка алюминия в оксид алюминия. Например, осадок алюминия можно прокалывать в течение более 15 секунд, более 30 секунд, более 1 минуты, более 5 минут, более 10 минут, более 15 минут, более 30 минут, более 45 минут, более 1 часа, более 2 часов, более 3 часов, более 4 часов, более 5 часов или более 6 часов.

[0142] В некоторых вариантах осуществления осадок можно прокалывать в течение от 15 секунд до 6 часов, от 30 секунд до 6 часов, от 1 минуты до 6 часов, от 5 минут до 6 часов, от 15 минут до 6 часов, от 30 минут до 6 часов, от 45 минут до 6 часов, от 1 часа до 6 часов, от 2 часов до 6 часов, от 3 часов до 6 часов, от 4 часов до 6 часов или от 5 часов до 6 часов.

[0143] Как будет понятно специалистам в данной области, температура прокаливания будет определять конкретную кристаллическую фазу образующегося  $Al_2O_3$ . Таким образом, снижая температуру прокаливания, можно получать ряд оксидов алюминия высокой чистоты с различной кристаллической структурой.

[0144] В одном конкретном варианте осуществления высушенный осадок может быть прокален в две стадии: первая для удаления воды из кристаллической структуры осадка и вторая для получения целевой кристаллической формы  $Al_2O_3$ .

[0145] Далее будет описан способ получения оксида алюминия высокой чистоты по одному варианту осуществления со ссылкой на технологическую схему, изображенную на Фигуре 1.

[0146] Твердый сульфат алюминия (1) подают с водой (2) в резервуар (3), в котором его перемешивают с получением водного раствора/суспензии сульфата алюминия. Также можно использовать оборотную воду (4). Суспензию (5) перекачивают в фильтр (6), в котором нерастворимый материал (7) удаляют и утилизируют. Алюминийсодержащий раствор (8) подают на стадию загрузки (9) экстракции растворителем вместе с водным раствором аммиака (10) для поддержания уровня pH. Водный раствор смешивают с жидкой органической фазой (11), содержащей Д2ЭГФК. Алюминий переводят в органическую фазу (13), тогда как обедненный алюминием водный раствор можно рециркулировать (4) или утилизировать (12), например, путем кристаллизации сульфата аммония.

[0147] Нагруженная органическая фаза (13) поступает на рекстракцию (14), на которой

ее смешивают с раствором соляной кислоты (15). Кислота вытесняет алюминий из органической фазы, тем самым образуя Д2ЭГФК (11), которую возвращают на стадию загрузки (9). Раствор алюминия (16) подают в осадитель (17) вместе с аммиаком (18), который повышает уровень pH для осаждения гидроксида алюминия. Полученную суспензию (19) подают в фильтр (20), в котором происходит разделение раствора (21) и осадка (22). Раствор (21) можно обработать для отделения и извлечения HCl и NH<sub>3</sub> или кристаллизовать в хлорид аммония.

[0148] Осадок (22) подают в печь (23) и нагревают при 1250 °С в течение 4 часов для превращения осадка в ВЧОА (24) путем удаления воды.

[0149] Далее описан способ получения нитрата алюминия высокой чистоты по другому варианту осуществления со ссылкой на технологическую схему, изображенную на Фигуре 2.

[0150] Твердый сульфат алюминия (1) подают с водой (2) в резервуар (3), в котором его перемешивают и растворяют с получением водного раствора/суспензии соли алюминия. Также можно использовать оборотную воду (4). Суспензию (5) перекачивают в фильтр (6), в котором любой нерастворимый материал (7) удаляют и утилизируют. Алюминийсодержащий раствор (8) подают на стадию загрузки (9) экстракции растворителем вместе с аммиаком (10) для поддержания уровня pH. Водный раствор смешивают с жидкой органической фазой (11), содержащей Д2ЭГФК. Алюминий переводят в органическую фазу (13), тогда как обедненный алюминием водный раствор можно рециркулировать (4) или утилизировать (12), например, путем кристаллизации сульфата аммония.

[0151] Нагруженная органическая фаза (13) поступает на рекстракцию (14), на которой ее смешивают с раствором азотной кислоты (15). Кислота вытесняет алюминий из органической фазы, тем самым образуя Д2ЭГФК (11), которую возвращают на стадию загрузки (9). Раствор алюминия (16) подают в испаритель (17), в котором вода удаляется, и образуются кристаллы нитрата алюминия. Полученную суспензию (19) подают в фильтр (20), в котором происходит разделение раствора (18) и кристаллов продукта (21). Раствор (18) можно вернуть обратно на стадию выпаривания (17).

## **Примеры**

[0152] Следующий пример следует понимать только как иллюстративный. Поэтому его не следует истолковывать как каким-либо образом ограничивающее варианты осуществления изобретения.

[0153] Образец глины был проанализирован с помощью рентгеноструктурного анализа, и

было обнаружено, что он содержит 30% кварца, 27% мусковита, 35% каолинита и другие глины.

[0154] Для того чтобы сделать каолинит пригодным к выщелачиванию, необходимо было его обжечь при 650 °С в течение 4 ч для превращения каолина в метакаолин. Наблюдалась потеря массы, составляющая 4,5%. Анализы основных элементов, присутствующих в исходном и обожженном продукте, приведены в Таблице 1.

**Таблица 1**

| Анализируемое вещество         | Единица | Сырье | Продукт обжига |
|--------------------------------|---------|-------|----------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %       | 15,6  | 16,6           |
| CaO                            | %       | 0,35  | 0,04           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %       | 6,12  | 6,43           |
| K <sub>2</sub> O               | %       | 2,83  | 2,95           |
| MgO                            | %       | 1,41  | 1,48           |
| Na <sub>2</sub> O              | %       | 0,73  | 0,75           |
| SiO <sub>2</sub>               | %       | 67,2  | 71,4           |
| TiO <sub>2</sub>               | %       | 0,60  | 0,65           |

[0155] Раствор 32% HCl нагревали до 80 °С и добавляли достаточное количество продукта обжига, чтобы получить плотность суспензии 40% твердых веществ (по массе). Экстракция основных элементов изображена на Фигуре 3. Реакция, по-видимому, практически завершается в течение первых 60 минут, поскольку дальнейшие изменения концентраций являются незначительными включительно до 120 минут.

[0156] В Таблице 3 приведены концентрации раствора через 120 минут.

**Таблица 3**

| Анализируемое вещество | ч/млн |
|------------------------|-------|
| Al                     | 25240 |
| Ca                     | 1360  |
| Fe                     | 30800 |
| K                      | 3820  |
| Mg                     | 4732  |
| Mn                     | 343   |
| Na                     | 1502  |

|    |    |
|----|----|
| Si | 68 |
|----|----|

[0157] Суспензию после теста на выщелачивание фильтровали, а раствор направляли на последующие стадии разделения экстракцией растворителем (ЭР).

[0158] Раствор после выщелачивания HCl приводили в контакт с 10% об. Alamine 336, растворенным в керосине. Водную и органическую фазы смешивали, и затем давали возможность разделиться. Органическую фазу сливали, а затем приводили в контакт с деионизированной водой в соотношении 1:1 для реэкстракции некоторых металлических примесей из органической фазы. Органическую фазу затем повторно смешивали с водной фазой, а затем отделяли и реэкстрагировали деионизированной водой, как описано ранее, причем этот процесс повторяли в общей сложности 10 раз.

[0159] Результаты экстракции металлических примесей из водного раствора органической фазой приведены в Таблице. Большая часть примесей Fe удаляется, при этом теряется небольшое количество Al. Также экстрагируются некоторые другие металлические примеси: Ba, Mn, S и Si. Реэкстракция водой нагруженной органики очень эффективно удалила все элементы.

**Таблица 4**

| Элемент        | Al  | Ca  | Cr  | Fe   | K   | Mg  | Mn   | Na  | Si   | Ti  | V   | Zn    |
|----------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|-------|
| Экстракция (%) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 98,9 | 0,0 | 0,0 | 80,7 | 2,5 | 42,9 | 1,9 | 2,6 | 100,0 |

[0160] Результаты анализа отделенного водного раствора от исходной загрузки (рафината) приведены в Таблице. Этот раствор поступает в Al-ЭР для доведения и повышения концентрации алюминия перед осаждением.

**Таблица 5**

| Анализируемое вещество | сырье | рафинат |
|------------------------|-------|---------|
| Al                     | 27240 | 27610   |
| Ca                     | 1520  | 1525    |
| Cr                     | 57    | 59      |
| Fe                     | 33060 | 370     |
| K                      | 3940  | 4130    |
| Mg                     | 5192  | 5192    |
| Mn                     | 394   | 76      |

|    |      |      |
|----|------|------|
| Na | 1740 | 1696 |
| Si | 7    | 4    |
| Ti | 160  | 157  |
| V  | 39   | 38   |
| Zn | 79   | 0    |

[0161] Рафинат смешивали с органическим раствором 20% об. Д2ЭГФК + 10% об. ТБФ для экстракции алюминия. В Таблице 6 приведены концентрации исходного раствора, рафината после экстракции Al и раствора после приведения нагруженного органического вещества в контакт с серной кислотой.

[0162] Около 54% Al было экстрагировано за одну стадию экстракции. Не желая ограничиваться теорией, считается, что это представляет собой максимально возможную загрузку Д2ЭГФК, причем дальнейшая стадия экстракции с использованием свежей Д2ЭГФК, вероятно, увеличит ее до более 90%. Отсутствие аналитических данных по рафинату Al-ЭР исключает какие-либо комментарии по поводу экстракции других элементов. Серная кислота, использованная при реэкстракции, составляла 200 г/л, и она действовала, как и ожидалось, путем реэкстракции подавляющего большинства металла, загруженного в Д2ЭГФК.

**Таблица 6**

| Элемент | Сырье | Рафинат | Реэкстракция |
|---------|-------|---------|--------------|
| Al      | 27610 | 12666   | 6050         |
| Ca      | 1525  | -       | 5            |
| Cr      | 59    | -       | 0,5          |
| Fe      | 370   | -       | 114          |
| K       | 4130  | -       | 10           |
| Mg      | 5192  | -       | 22           |
| Mn      | 76    | -       | 2            |
| Na      | 1696  | -       | 26           |
| Si      | 4     | -       | 0,5          |
| Ti      | 157   | -       | 8            |
| V       | 38,2  | -       | 2,8          |
| Zn      | 0,4   | -       | 0,1          |

[0163] Данные по Fe позволяют предположить, что железо концентрируется легче, чем Al. Известно, что Fe экстрагируется сильнее, чем Al, при использовании Д2ЭГФК, поэтому Fe будет загружаться в Д2ЭГФК раньше Al, поэтому большая часть Fe будет экстрагирована из водного сырья. Самое главное, что в отогнанном растворе значительно снижаются уровни Ca, K, Mg, Na, P, Ti и V.

[0164] Использование 200 г/л  $H_2SO_4$  в качестве раствора реэкстракции должно было обеспечить полную реэкстракцию Д2ЭГФК. Не желая ограничиваться теорией, отметим, что существует хороший потенциал для селективной реэкстракции Al из Д2ЭГФК с сохранением Fe (и, возможно, других элементов) за счет более тщательного контроля уровня pH раствора реэкстракции. Ожидается, что мокрая очистка нагруженной органики раствором с высокой концентрацией Al приведет к дальнейшему снижению уровня примесей.

[0165] Раствор реэкстракции из опытов Al ЭР нейтрализовали с использованием NaOH до конечного уровня pH более 6 для осаждения Al. Концентрации сырья и фильтрата приведены в Таблице вместе с процентом осажденных элементов. Как можно видеть, Al полностью выпал в осадок, в то время как другие элементы выпали частично или не выпали в осадок. Важными элементами являются те, которые имеют высокие (т.е. более 1 ч/млн) начальные концентрации. Увеличение уровней Na и K в фильтрате произошло из-за присутствия NaOH и примеси K в NaOH. Как можно видеть, осаждение было чрезвычайно эффективным для многих элементов, кроме Al; эти элементы присутствовали на таких низких уровнях, что они представляли собой небольшие количества. Количество выпавшего в осадок Na неясно, поскольку для повышения уровня pH использовался NaOH. Использование аммиака для нейтрализации раствора исключает добавление Na или K в раствор.

**Таблица 7**

| Элемент | ч/млн в сырье | ч/млн в фильтрате | % осажденного |
|---------|---------------|-------------------|---------------|
| Al      | 6050          | 0,134             | 100           |
| Ca      | 3,82          | 4,85              | 0,0           |
| Cr      | 0,131         | 0,005             | 96,2          |
| Fe      | 0,799         | 0,077             | 90,4          |
| K       | 2,55          | 10,7              | 0,0           |
| Mg      | 4,03          | 3,38              | 16,4          |

|    |       |        |      |
|----|-------|--------|------|
| Mn | 0,617 | 0,157  | 74,6 |
| Na | 72,13 | 11920  | 0,0  |
| Si | 0,723 | 0,704  | 3,0  |
| Ti | 10,2  | 0,0025 | 100  |
| V  | 4,36  | 0,12   | 97,3 |
| Zn | 0,185 | 0,0065 | 96,5 |

[0166] Осадок алюминия сушили и прокаливали при 1200 °С в течение 4 часов для превращения осадка в ВЧОА. Часть ВЧОА впоследствии промывали сверхчистой водой для удаления растворимых поверхностных ионов.

[0167] В Таблице приведены основные примеси, измеренные в сыром и промытом ВЧОА. Любой элемент, анализ которого был проведен ниже предела обнаружения, считался находящимся в пределе обнаружения. Это особенно важно для S, у которого очень высокий предел обнаружения, составляющий 10 ч/млн; в действительности вполне вероятно, что фактический уровень несколько ниже. Основными примесными элементами были Si и Fe.

[0168] ВЧОА промывали сверхчистой водой для удаления любых оставшихся растворимых ионов, и данные показывают, что эта стадия имеет решающее значение для достижения требуемой чистоты в более 99,99%. Следует отметить, что на стадии промывания не происходит потери Al.

**Таблица 8**

| Элемент     | ч/млн сырой | ч/млн промытый |
|-------------|-------------|----------------|
| Si          | 84,6        | 22,0           |
| Fe          | 26,3        | 15,0           |
| Na          | 20,9        | 2,7            |
| K           | 11,7        | 4,2            |
| Ca          | 6,5         | 4,1            |
| S           | 10          | 10             |
| Другие      | 13,3        | 9,6            |
| Всего       | 173,2       | 67,7           |
| Чистота (%) | 99,983      | 99,993         |

Другие включают еще 60 элементов.

[0169] Воду, используемую для промывания ВЧОА, можно заменить кислым раствором,

что, как ожидается, приведет к еще большему удалению примесей без каких-либо потерь ВЧОА.

[0170] Специалистам в данной области техники будет понятно, что в вышеописанных вариантах осуществления возможно осуществление многочисленных вариаций и/или модификаций без отклонения от широкого общего объема настоящего изобретения. Таким образом, представленные варианты осуществления изобретения следует во всех отношениях интерпретировать как иллюстративные, а не ограничивающие.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения оксида алюминия высокой чистоты (ВЧОА) из алюминийсодержащего материала, включающий стадии:

получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала; селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции или жидкостно-твердой экстракции с получением обогащенной алюминием жидкости или обогащенной алюминием твердой фазы; мокрой очистки обогащенной алюминием жидкости или нагруженной алюминием ионообменной смолы водным раствором для удаления из них металлических примесей, тем самым получая обедненную металлическими примесями, обогащенную алюминием жидкость или обедненную металлическими примесями, обогащенную алюминием твердую фазу;

реэкстракции алюминия из обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием жидкости или обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием твердой фазы путем приведения указанной жидкости или указанной твердой фазы в контакт с кислым водным раствором с получением обогащенного алюминием водного раствора;

осаждения и отделения осадка алюминия от обогащенного алюминием водного раствора; и

прокаливания отделенного осадка алюминия с получением ВЧОА.

2. Способ получения солей алюминия высокой чистоты из алюминийсодержащего материала, включающий стадии:

получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала; селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции или жидкостно-твердой экстракции с получением обогащенной алюминием жидкости или обогащенной алюминием твердой фазы; мокрой очистки обогащенной алюминием жидкости или нагруженной алюминием ионообменной смолы водным раствором для удаления из них металлических примесей, тем самым получая обедненную металлическими примесями, обогащенную алюминием жидкость или обедненную металлическими примесями, обогащенную алюминием твердую фазу;

реэкстракции алюминия из обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием жидкости или обедненной металлическими примесями, обогащенной

алюминием твердой фазы путем приведения указанной жидкости или указанной твердой фазы в контакт с кислым водным раствором с получением обогащенного алюминием водного раствора; и

кристаллизации и отделения соли алюминия высокой чистоты от обогащенного алюминием водного раствора.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором стадия получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала включает в себя выщелачивание алюминийсодержащего материала кислотой и отделение полученного алюминийсодержащего раствора от любого оставшегося нерастворимого материала.

4. Способ по п. 1 или 2, в котором стадия получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала включает в себя растворение алюминийсодержащего материала в воде и отделение полученного алюминийсодержащего раствора от любого оставшегося нерастворимого материала.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадия селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора посредством жидкостно-жидкостной экстракции включает в себя взаимодействие алюминийсодержащего раствора с экстрагентом, обладающим селективностью по алюминию («экстрагент алюминия»).

6. Способ по п. 5, в котором экстрагент алюминия содержит одно или большее количество фосфорорганических соединений, выбранных из группы, содержащей органическое производное фосфорной кислоты, органическое производное фосфоновой кислоты, органическое производное фосфиновой кислоты или органическое производное дитиофосфиновой кислоты, необязательно в комбинации с соединением карбоновой кислоты, кетоксима или альдоксима.

7. Способ по п. 5 или 6, в котором экстрагент присутствует в органической жидкой фазе, которая не смешивается с алюминийсодержащим раствором, при этом взаимодействие экстрагента с алюминийсодержащим раствором переводит алюминий из алюминийсодержащего раствора в органическую жидкую фазу с получением обогащенной алюминием жидкости.

8. Способ по п. 1 или 2, в котором стадия селективной экстракции алюминия из

алюминийсодержащего раствора посредством жидкостно-твердой экстракции включает в себя приведение алюминийсодержащего раствора в контакт с ионообменной смолой, обладающей селективностью по алюминию по сравнению с одновалентными или двухвалентными катионами.

9. Способ по п. 8, в котором ионообменная смола содержит сильнокислотную катионную смолу или слабокислотную катионную смолу.

10. Способ по любому из пп. 1-7, в котором мокрая очистка обогащенной алюминием органической жидкости включает в себя приведение обогащенной алюминием органической жидкости в контакт с водным очистным раствором для переноса незначительных металлических примесей в водный очистной раствор, тем самым создавая обедненную примесями, обогащенную алюминием органическую жидкую фазу и обогащенную примесями водную фазу.

11. Способ по п. 10, в котором водный очистной раствор содержит разбавленную кислоту или водный раствор алюминия, который по существу не содержит металлических примесей.

12. Способ по п. 10 или 11, в котором водный очистной раствор содержит поток вымывания обогащенного алюминием водного раствора, полученного реэкстракцией нагруженной алюминием органической жидкой фазы.

13. Способ по любому из пп. 1-12, в котором стадия реэкстракции обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием жидкости или обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием твердой фазы включает в себя приведение указанной жидкости или твердой фазы в контакт с кислым водным раствором с уровнем pH, меньшим или равным 3.

14. Способ по любому из пп. 1-13, в котором стадия кристаллизации соли алюминия высокой чистоты из обогащенного алюминием раствора включает в себя выпаривание достаточного количества растворителя из обогащенного алюминием раствора для превышения произведения растворимости соли алюминия высокой чистоты.

15. Способ по любому из пп. 1-13, в котором стадия осаждения осадка алюминия

из обогащенного алюминием раствора включает в себя повышение уровня рН указанного раствора до диапазона 4-11.

16. Способ по п. 15, в котором повышение уровня рН указанного раствора включает в себя добавление водного раствора аммиака,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , к указанному раствору.

17. Способ по любому из пп. 1, 3-13 и 15-16, в котором осадок алюминия содержит соединение тетрагидроалюмината  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , соединение оксигидроксида алюминия,  $\text{AlOON}$  или соединение гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

18. Способ по любому из пп. 1, 3-13 и 12-17, в котором стадию осаждения выполняют при повышенной температуре и необязательно при повышенном давлении.

19. Способ по п. 18, в котором стадию осаждения поддерживают при повышенной температуре и необязательно при повышенном давлении в течение от 15 минут до 48 часов.

20. Способ по любому из пп. 1, 3-13 и 15-19, в котором стадию прокаливания осадка алюминия выполняют при температуре от  $300\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

21. Способ по любому из пп. 1, 3-13 и 15-20, в котором стадию прокаливания проводят в две стадии, причем первую стадию проводят при первой температуре и в течение периода времени, достаточного для удаления кристаллизационной воды из осадка алюминия, а вторую стадию проводят при более высокой температуре, чем первая температура, и в течение периода времени, достаточного для превращения осадка алюминия в корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),  $\beta$ -оксид алюминия или другие полиморфные модификации оксида алюминия.

22. Способ по любому из пп. 1-21, в котором способ может дополнительно включать в себя отделение одной или большего количества металлических примесей, в частности железа, от алюминийсодержащего раствора перед селективной экстракцией алюминия из алюминийсодержащего раствора.

23. Способ по п. 22, в котором указанная дополнительная стадия отделения примесей железа из алюминийсодержащего раствора включает в себя селективную экстракцию примесей железа посредством жидкостно-жидкостной экстракции или

жидкостно-твердой экстракции с получением обедненного железом алюминийсодержащего раствора.

24. Способ по п. 23, в котором стадия селективной экстракции примесей железа из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции включает в себя взаимодействие алюминийсодержащего раствора с экстрагентом железа, обладающим селективностью по железу.

25. Способ по п. 24, в котором экстрагент железа содержит синергическую смесь ди(2-этилгексил)гидрофосфата и трибутилфосфата или первичный амин в форме свободного основания.

26. Способ по п. 23, в котором стадия селективной экстракции примесей железа из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции включает в себя приведение алюминийсодержащего раствора в контакт с ионообменной смолой, обладающей селективностью по железу.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

измененная на международной стадии

1. Способ получения оксида алюминия высокой чистоты (ВЧОА) из алюминийсодержащего материала, включающий стадии:

получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала;  
селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции или жидкостно-твердой экстракции с получением обогащенной алюминием органической жидкости или обогащенной алюминием ионообменной смолы;

мокрой очистки обогащенной алюминием органической жидкости или нагруженной алюминием ионообменной смолы водным раствором для удаления из них металлических примесей, тем самым получая обедненную металлическими примесями, обогащенную алюминием органическую жидкость или обедненную металлическими примесями, обогащенную алюминием ионообменную смолу;

реэкстракции алюминия из обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием органической жидкости или обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием ионообменной смолы путем приведения указанной жидкости или указанной смолы в контакт с кислым водным раствором с получением обогащенного алюминием водного раствора;

осаждения и отделения осадка алюминия от обогащенного алюминием водного раствора; и

прокаливания отделенного осадка алюминия с получением ВЧОА.

2. Способ получения солей алюминия высокой чистоты из алюминийсодержащего материала, включающий стадии:

получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала;  
селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции или жидкостно-твердой экстракции с получением обогащенной алюминием органической жидкости или обогащенной алюминием ионообменной смолы;

мокрой очистки обогащенной алюминием органической жидкости или нагруженной алюминием ионообменной смолы водным раствором для удаления из них металлических

примесей, тем самым получая обедненную металлическими примесями, обогащенную алюминием органическую жидкость или обедненную металлическими примесями, обогащенную алюминием ионообменную смолу;

реэкстракции алюминия из обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием органической жидкости или обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием ионообменной смолы путем приведения указанной жидкости или указанной смолы в контакт с кислым водным раствором с получением обогащенного алюминием водного раствора; и

кристаллизации и отделения соли алюминия высокой чистоты от обогащенного алюминием водного раствора.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором стадия получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала включает в себя выщелачивание алюминийсодержащего материала кислотой и отделение полученного алюминийсодержащего раствора от любого оставшегося нерастворимого материала.

4. Способ по п. 1 или 2, в котором стадия получения алюминийсодержащего раствора алюминийсодержащего материала включает в себя растворение алюминийсодержащего материала в воде и отделение полученного алюминийсодержащего раствора от любого оставшегося нерастворимого материала.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадия селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора посредством жидкостно-жидкостной экстракции включает в себя взаимодействие алюминийсодержащего раствора с экстрагентом, обладающим селективностью по алюминию («экстрагент алюминия»).

6. Способ по п. 5, в котором экстрагент алюминия содержит одно или большее количество фосфорорганических соединений, выбранных из группы, содержащей органическое производное фосфорной кислоты, органическое производное фосфоновой кислоты, органическое производное фосфиновой кислоты или органическое производное дитиофосфиновой кислоты, необязательно в комбинации с соединением карбоновой кислоты, кетоксима или альдоксима.

7. Способ по п. 5 или 6, в котором экстрагент присутствует в органической жидкой фазе, которая не смешивается с алюминийсодержащим раствором, при этом взаимодействие экстрагента с алюминийсодержащим раствором переводит алюминий из алюминийсодержащего раствора в органическую жидкую фазу с получением обогащенной алюминием органической жидкости.

8. Способ по п. 1 или 2, в котором стадия селективной экстракции алюминия из алюминийсодержащего раствора посредством жидкостно-твердой экстракции включает в себя приведение алюминийсодержащего раствора в контакт с ионообменной смолой, обладающей селективностью по алюминию по сравнению с одновалентными или двухвалентными катионами.

9. Способ по п. 8, в котором ионообменная смола содержит сильнокислотную катионообменную смолу или слабокислотную катионообменную смолу.

10. Способ по любому из пп. 1-7, в котором мокрая очистка обогащенной алюминием органической жидкости включает в себя приведение обогащенной алюминием органической жидкости в контакт с водным очистным раствором для переноса незначительных металлических примесей в водный очистной раствор, тем самым создавая обедненную примесями, обогащенную алюминием органическую жидкую фазу и обогащенную примесями водную фазу.

11. Способ по п. 10, в котором водный очистной раствор содержит разбавленную кислоту или водный раствор алюминия, который по существу не содержит металлических примесей.

12. Способ по п. 10 или 11, в котором водный очистной раствор содержит поток вымывания обогащенного алюминием водного раствора, полученного реэкстракцией нагруженной алюминием органической жидкости.

13. Способ по любому из пп. 1-12, в котором стадия реэкстракции обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием органической жидкости или обедненной металлическими примесями, обогащенной алюминием ионообменной смолы

включает в себя приведение указанной жидкости или ионообменной смолы в контакт с кислым водным раствором с уровнем рН, меньшим или равным 3.

14. Способ по любому из пп. 2-13, в котором стадия кристаллизации соли алюминия высокой чистоты из обогащенного алюминием раствора включает в себя выпаривание достаточного количества растворителя из обогащенного алюминием раствора для превышения произведения растворимости соли алюминия высокой чистоты.

15. Способ по любому из пп. 1, 3-13, в котором стадия осаждения осадка алюминия из обогащенного алюминием раствора включает в себя повышение уровня рН указанного раствора до диапазона 4-11.

16. Способ по п. 15, в котором повышение уровня рН указанного раствора включает в себя добавление водного раствора аммиака,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , к указанному раствору.

17. Способ по любому из пп. 1, 3-13 и 15-16, в котором осадок алюминия содержит соединение тетрагидроалюмината  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , соединение оксигидроксида алюминия,  $\text{AlOOH}$  или соединение гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

18. Способ по любому из пп. 1, 3-13 и 15-17, в котором стадию осаждения выполняют при повышенной температуре и необязательно при повышенном давлении.

19. Способ по п. 18, в котором стадию осаждения поддерживают при повышенной температуре и необязательно при повышенном давлении в течение от 15 минут до 48 часов.

20. Способ по любому из пп. 1, 3-13 и 15-19, в котором стадию прокаливания осадка алюминия выполняют при температуре от  $300\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

21. Способ по любому из пп. 1, 3-13 и 15-20, в котором стадию прокаливания проводят в две стадии, причем первую стадию проводят при первой температуре и в течение периода времени, достаточного для удаления кристаллизационной воды из осадка алюминия, а вторую стадию проводят при более высокой температуре, чем первая температура, и в течение периода времени, достаточного для превращения осадка

алюминия в корунд ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\beta$ -оксид алюминия или другие полиморфные модификации оксида алюминия.

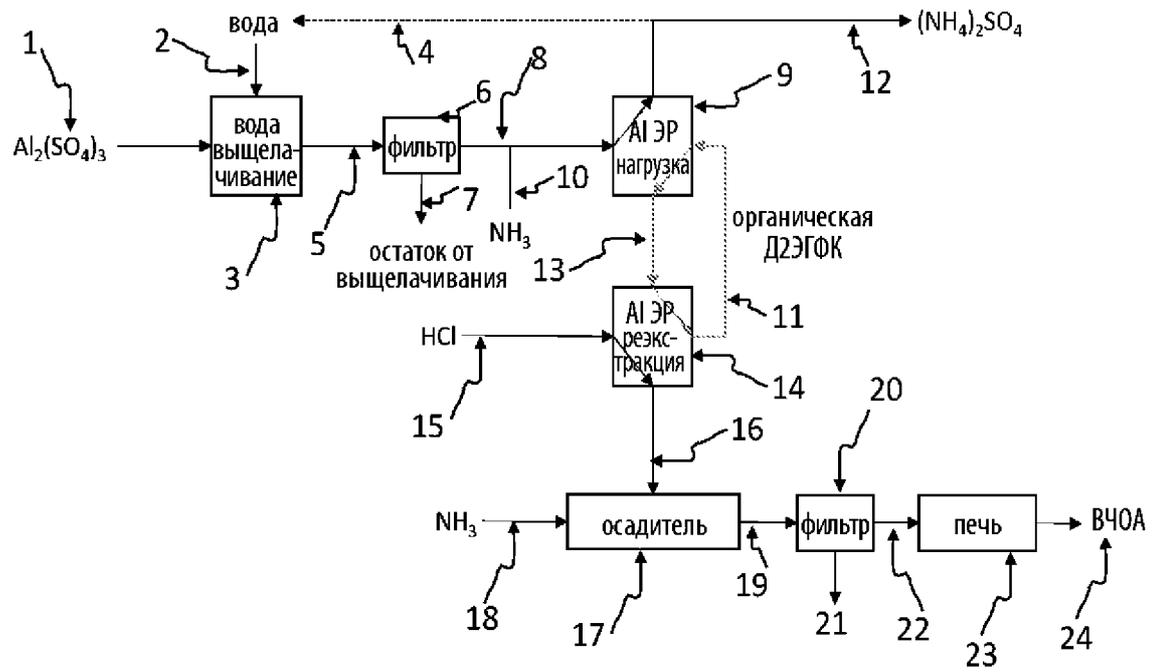
22. Способ по любому из пп. 1-21, в котором способ дополнительно включает в себя отделение одной или большего количества металлических примесей, в частности железа, от алюминийсодержащего раствора перед селективной экстракцией алюминия из алюминийсодержащего раствора.

23. Способ по п. 22, в котором указанная дополнительная стадия отделения примесей железа из алюминийсодержащего раствора включает в себя селективную экстракцию примесей железа посредством жидкостно-жидкостной экстракции или жидкостно-твердой экстракции с получением обедненного железом алюминийсодержащего раствора.

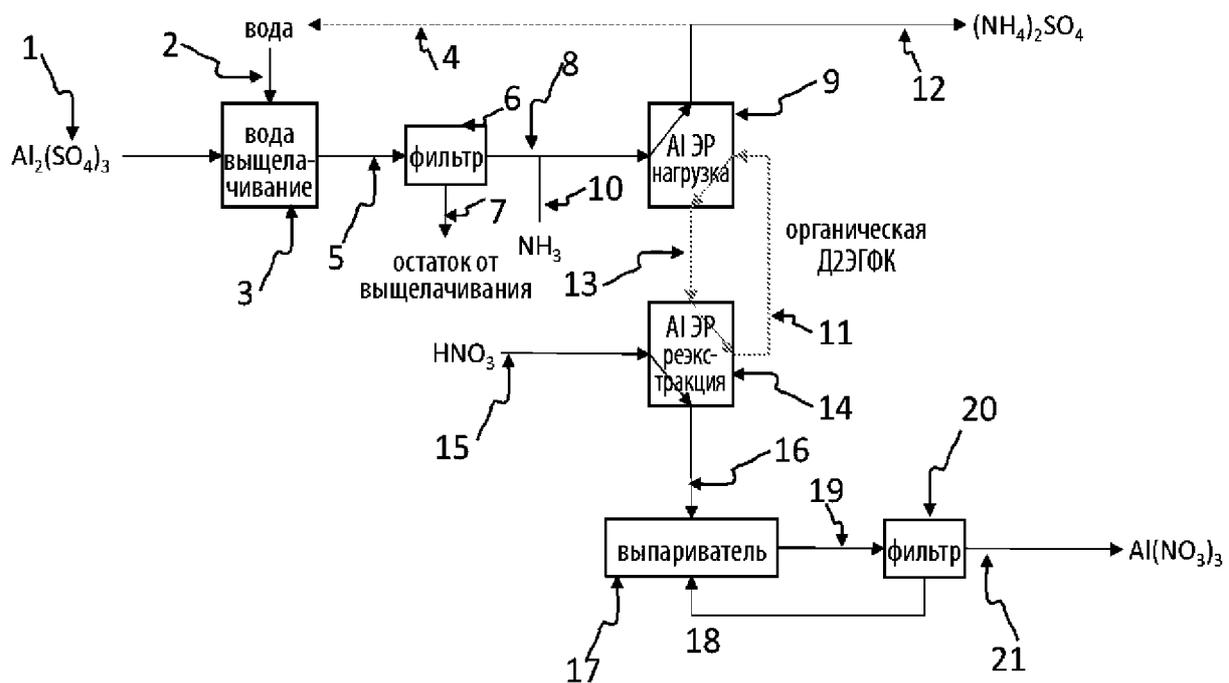
24. Способ по п. 23, в котором стадия селективной экстракции примесей железа из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции включает в себя взаимодействие алюминийсодержащего раствора с экстрагентом железа, обладающим селективностью по железу.

25. Способ по п. 24, в котором экстрагент железа содержит синергическую смесь ди(2-этилгексил)гидрофосфата и трибутилфосфата или первичный амин в форме свободного основания.

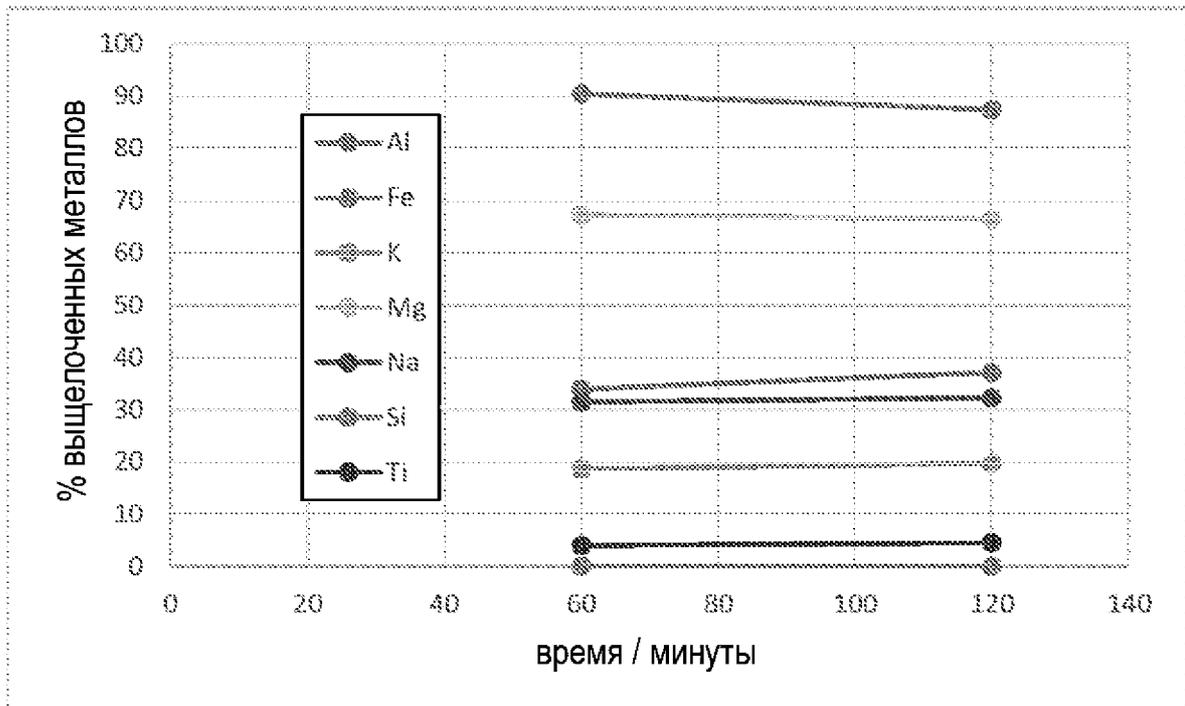
26. Способ по п. 23, в котором стадия селективной экстракции примесей железа из алюминийсодержащего раствора путем жидкостно-жидкостной экстракции включает в себя приведение алюминийсодержащего раствора в контакт с ионообменной смолой, обладающей селективностью по железу.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3