

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年6月22日 (22.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/101746 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01F 7/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/109501
- (22) 国际申请日: 2016年12月12日 (12.12.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
2015109523019 2015年12月18日 (18.12.2015) CN
- (71) 申请人: 郑州中绿环保新材料有限公司 (ZHENG-ZHOU SINO GREENCH ENVIRONMENTAL NEW MATERIAL CO., LTD) [CN/CN]; 中国河南省郑州市上街区许昌路36号院4楼403号陈湘清, Henan 450041 (CN)。
- (72) 发明人: 陈湘清 (CHEN, Xiangqing); 中国河南省郑州市上街区济源路76号院2号楼7号陈湘清, Henan 450041 (CN)。 李花霞 (LI, Huaxia); 中国河南省郑州市上街区济源路76号李花霞, Henan 450041 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳市威世博知识产权代理事务所 (普通合伙) (CHINA WISPRO INTELLECTUAL PROPERTY LLP); 中国广东省深圳南山区高新区南区粤兴三道8号中国地质大学产学研基地中地大楼A806李庆波, Guangdong 518057 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

- 关于发明人身份(细则 4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: BAUXITE DESILICONIZATION METHOD

(54) 发明名称: 一种铝土矿高效快速脱硅方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for desiliconization of bauxite, comprising the steps of: mixing the bauxite with an alkali solution to prepare a reaction slurry, wherein the liquid-solid ratio of the reaction slurry is 2 to 50; reacting the reaction slurry in a microwave reactor to dissolve the silicon at a reaction temperature of 10 - 130 °C for a reaction time of 2 - 220min; after the reaction, performing a solid-liquid separation for the reaction mixture, the resulting liquid phase being a silicon-containing solution with a SiO₂ content of 0.3 ~ 50 g/L. This method performs the desiliconization in a microwave reactor, and achieves efficient dissolution of silicon in bauxite in a short time by determining the liquid-solid ratio in the reaction slurry, the reaction temperature and the reaction time. The method can realize the purification and recovery of silicon minerals in the bauxite such that to prevent red mud from entering, thus greatly reducing the amount of red mud produced in the alumina production.

(57) 摘要: 一种铝土矿高效快速脱硅方法, 包括步骤: 铝土矿与碱液混合, 配制成反应料浆, 反应料浆液固比 2 ~ 50, 反应料浆在微波反应器中反应溶出硅, 反应温度 10 ~ 130°C, 反应时间 2 ~ 220min, 反应结束后反应液进行固液分离, 所得液相为含硅溶液, 含硅溶液中 SiO₂ 含量为 0.3 ~ 50g/L。该方法在微波反应器中进行反应脱硅, 通过对反应料浆液固比、反应温度和反应时间的确定, 实现了在较短的时间内, 高效溶出铝土矿中硅的目的。该方法对铝土矿中硅矿物实现了纯化回收, 使其不进入赤泥, 因此大大降低了氧化铝生产中赤泥的产生量。



WO 2017/101746 A1

一种铝土矿高效快速脱硅方法

技术领域

本发明涉及铝土矿脱硅技术领域，特别是涉及一种铝土矿高效快速脱硅方法。

背景技术

铝土矿生产氧化铝传统的生产工艺主要是拜耳法、烧结法等。现今为止，世界上 90% 的铝业公司都在使用拜耳法生产。拜耳法包括两个主要的过程，也就是拜耳提出的两项专利，一项是他发现氧化钠与氧化铝摩尔比为 1.8 的铝酸钠溶液在常温下，只要添加氢氧化铝作为晶种，不断搅拌，溶液中的氧化铝便可以呈氢氧化铝徐徐析出，直到其中氧化钠与氧化铝的摩尔比提高到 6，已经析出了大部分氢氧化铝，剩余的溶液在加热时，又可以溶出铝土矿中的氧化铝水合物，这也是利用种分母液溶出铝土矿的过程，交替使用这两个过程就能够一批批处理铝土矿，从中得到纯的氢氧化铝产品，构成拜耳法循环。铝土矿矿石在和氢氧化钠反应时，矿石中的铁氧化物、氧化钙、二氧化钛基本不会和氢氧化钠发生反应，而是形成固体沉淀留在反应釜底部，但矿石中的二氧化硅则会和氢氧化钠反应，生成同样溶于水的硅酸钠。拜耳法通过缓慢加热溶液，促使溶液中的二氧化硅、氧化铝和氢氧化钠生成方钠石结构的水合铝硅酸钠沉淀，与留在反应釜底部的固体沉淀如矿石中的铁氧化物、氧化钙、二氧化钛等一起作为赤泥直接排放，从而达到除硅的目的。烧结法生产氧化铝工艺为碱-石灰烧结法，将铝土矿与一定量的纯碱、石灰（或石灰石）配成炉料在高温下进行烧结，使氧化硅与石灰化合成不溶于水的硅酸二钙，氧化铁与纯碱化合成可以水解的铁酸钠，而氧化铝与纯碱化合成可溶于水的铝酸钠；之后将烧结产物（熟料）用水溶出时，铝酸钠进入水，铁酸钠水解形成

氧化铁。氧化铁和硅酸二钙一起进入赤泥，而后用二氧化碳分解铝酸钠溶液便可析出氢氧化铝。

从以上氧化铝的生产工艺来看，拜耳法和烧结法工艺都是将硅一起排入了赤泥中，这样就造成赤泥量大，赤泥中的有效元素如有价稀有元素、放射性元素的含量低，因此不能有效回收利用。目前国内外都采用堆积填埋的方法来处理赤泥，同时堆放场所需要进行防渗处理，以防止对环境造成污染，投资大；赤泥中 Al_2O_3 含量高达 20%~25%，A/S 为 1.2~2.0，同时含有大量的稀有稀土元素，资源浪费严重。因此，二氧化硅在铝土矿溶出过程中的行为和影响成为氧化铝生产的关注点，尤其是随着铝土矿品位的下降，高硅矿物进入氧化铝生产流程，吨氧化铝产出赤泥量急剧增加，氧化铝生产成本显著增加。

针对高硅矿物，需要先脱硅，以提高铝硅比 A/S，之后再用于生产氧化铝。目前普遍采用的脱硅方法为铝土矿选矿脱硅，而后以选出的高铝硅比的精矿作为原料来生产氧化铝，即“选矿-拜耳法”。该方法已经被广泛产业化应用，但是存在工艺流程长，设备投资大，氧化铝回收率低等缺点，对氧化铝生产的效益贡献不明显。最终因资源回收率损失大，成本增加两方面抵消了提高 A/S 带来的微弱优势，也停止不前。另一种脱硅方法为焙烧-氢氧化钠溶出脱硅技术，其工艺主要包括焙烧、溶出、固液分离和碱液再生等作业，例如采用焙烧-氢氧化钠溶出脱硅技术，将原矿在 1000°C 下焙烧 60min，然后用 10% 的苛性钠溶液浸取 2h，可使 77% 的 SiO_2 脱除，而铝的回收率可达 96%~98%，铝硅比从 2.4 提高到 8.9~9.8；此方法流程复杂，能耗高。也有采用生物选矿脱硅技术，即以微生物分解硅酸盐和铝硅酸盐矿物，此方法虽然浸出条件温和，但是浸出时间长，效率低，无法满足生产需要。

目前，也出现了新的低品位铝土矿生产氧化铝方法的报道。其中公开号为 CN 101289207A 的专利申请中公开了一种铝土矿生产氧化铝的方法，将铝土矿直接用高浓度苛性碱液浸出其中的铝硅酸盐矿物，原理基于苛性碱液在一定的浓度和温度下能够分解高岭石和伊利

石等脉石矿物, 不经过焙烧铝土矿达到大部分 SiO_2 进入溶液而分离的脱硅目的。其缺点是使用的碱液浓度较高, 溶出时间长, 需要 5~10 小时。

回顾氧化铝的全工艺及发展历程, 可以看出氧化铝生产主要分为: 溶出过程、分解过程及蒸发过程, 其成本大约各占 $1/3$, 而分解过程及蒸发过程的工艺已基本稳定成熟, 但是溶出过程及赤泥性质一直随矿石的性质变动及加工方式而变动, 并且为了降低硅矿物的影响, 一直未停止过研究。

发明内容

本发明主要解决的技术问题是提供一种铝土矿高效快速脱硅方法。

为解决上述技术问题, 本发明采用的技术方案是: 一种铝土矿高效快速脱硅方法, 所述脱硅方法包括步骤:

硅溶出步骤: 铝土矿与碱液混合, 配制成反应料浆, 所述碱液中氧化钠的含量为 20~280 g/L, 所述反应料浆的液固比为 2~50, 反应料浆在微波反应器中反应溶出硅, 反应温度 10~130°C, 反应时间 2~220 min, 反应结束后反应液进行固液分离, 所得液相为含硅溶液, 含硅溶液中 SiO_2 含量为 0.3~50 g/L。

铝土矿高效快速脱硅方法, 还包括以下步骤: 所述含硅溶液进行脱硅处理, 之后沉降、过滤, 得到含铁量小于 0.5% 的含硅渣和脱硅后溶液;

或者, 所述含硅溶液至少循环使用一次, 之后再继续进行脱硅处理, 之后沉降、过滤, 得到含铁量小于 0.5% 的含硅渣和脱硅后溶液;

其中, 所述含硅溶液循环使用是指: 所述含硅溶液返回用于所述硅溶出步骤, 具体包括: 含硅溶液与所述碱液混合, 用于配制反应料浆。

所述反应料浆中铝土矿的磨矿细度为 -200 目含量 60%~100%。

所述微波反应器的频率为 300MHz~300GHz。

优选的，所述反应料浆的液固比为 2~20。

所述反应料浆在微波反应器中反应溶出硅，反应温度 50~105℃，反应时间 3~120 min。

所述铝土矿可以为一水硬铝石型铝土矿或三水铝石型铝土矿或一水软铝石型铝土矿。

所述铝土矿为一水硬铝石型铝土矿或一水软铝石型铝土矿时，在硅溶出步骤中，固液分离所得的液相含硅溶液再经脱硅处理后得到的脱硅后溶液为氢氧化钠溶液，所述氢氧化钠溶液返回用于配制反应料浆；

在硅溶出步骤中，固液分离所得的固相直接用于生产氧化铝；或者，固液分离所得的固相再经硅溶出步骤处理，之后用于生产氧化铝。

所述铝土矿为三水铝石型铝土矿时，在硅溶出步骤中，所得液相含硅溶液再经脱硅处理后得到的脱硅后溶液为铝酸钠溶液，所述铝酸钠溶液进行分解反应制备氢氧化铝，分解反应后剩余的反应液经蒸发浓缩，返回用于配制反应料浆；

在硅溶出步骤中，固液分离所得的固相用 50~100℃的热水洗涤，得到固相渣。

进一步的，所述固相渣直接作为赤泥排放；

或者，所述固相渣再经硅溶出步骤处理，之后用 50~100℃的热水洗涤，再作为赤泥排放。

通过试验研究发现，硅矿物在不同能量密度条件及不同的总能量状态时，矿物形态可以变换，例如发现高岭石在接受了足够的能量，越过能垒时，硅元素将以可溶性的离子状态而在溶液中稳定较长时间，从而可以通过固液分离的方法将硅与其他元素实现分离。因此，通过改变和控制铝土矿中硅矿物的性质及形态，从而达到以最少的能源消耗及原材料消耗来实现资源利用率不断提高的目的。

本发明提供的铝土矿高效快速脱硅方法，正是在对硅矿物结构研究的基础上，发现硅矿物在微波作用下，尤其是较低温度下硅矿物分子即产生高频振动，这种高频振动在不同矿物之间会存在差异，同时

在同一矿物分子间的不同分子键也存在差异。含硅矿物不同分子键之间的振动差异引起其分子键活性差异显著，这样，碱液中大量存在的钠离子就可以与硅矿物分子最外层最为活跃的氢键中的氢离子发生取代反应争夺硅矿物分子，因此可以在微波振荡而未升高温度的条件下生成硅酸钠，随着反应的进程，硅矿物不断的被钠离子吸引至碱液中，造成硅矿物的不断溶出。由于在微波作用下硅矿物的溶出速度较快，溶出时间短，因此在硅矿物尚未沉淀时即进行固液分离，就可以实现硅矿物的溶出分离。

本发明的有益效果是：本发明提供的铝土矿高效快速脱硅方法，在微波反应器中进行反应脱硅，通过对反应料浆液固比、反应温度和反应时间的确定，实现了在较短的时间内，高效溶出铝土矿中硅的目的。本发明提供的铝土矿高效快速脱硅方法，通过将铝土矿和氢氧化钠溶液混合，在微波作用下低温快速溶出硅，使铝土矿中的 SiO_2 进入碱液，达到铝土矿脱硅的目的。本发明方法对硅矿物实现了纯化回收，使其不进入赤泥，因此大大降低了氧化铝生产中赤泥的产生量，这样一方面使赤泥中的有价贵金属含量提高到可利用的水平，赤泥中有价稀有元素的含量可提高到现有水平的 10 倍以上，便于对赤泥中稀有稀土元素的回收利用，同时，产生的纯净的含硅渣还可以进一步制作成 4A 沸石等得以利用，产生更大的经济效益。本发明提供的铝土矿高效快速脱硅方法实现了铝土矿高效快速脱硅和赤泥的综合利用。

本发明提供的铝土矿高效脱硅方法，与常规的焙烧-溶出法相比，避免了焙烧铝土矿需要投入的高能耗，具有脱硅时间短，脱硅效果好的优点，同时氧化铝的回收率也大大的提高。与选矿脱硅方法相比，设备投资费用大大节省，无尾矿产生，且避免了浮选药剂的加入对后续氧化铝溶出的影响。

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明。

实施例 1-10, 一水硬铝石型铝土矿高效快速脱硅方法, 铝土矿的成分分析结果见表 1。

表 1

化学成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	A/S
百分含量 (%)	57.50	9.3	6.2

硅溶出步骤: 铝土矿与碱液混合, 配制成反应料浆, 碱液中氧化钠的含量为 20~700 g/L, 反应料浆的液固比为 2.5~20, 反应料浆中铝土矿的磨矿细度为-200 目含量 90%, 反应料浆在微波反应器中反应溶出硅, 微波反应器的频率为 2450MHz, 反应温度 90~135℃, 反应时间 3~20 min, 反应结束后反应液进行固液分离, 所得液相为含硅溶液, 试验结果见表 2。

表 2

具体实施例	碱液中 Na ₂ O 浓度 (g/L)	液固比	反应温度 (°C)	反应时间 (min)	固液分离所得固相						含硅溶液	
					回收率 (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	A/S	Al ₂ O ₃ 溶出率 (%)	SiO ₂ 溶出率 (%)	Al ₂ O ₃ (g/L)	SiO ₂ (g/L)
实施例 1	20.0	20.0	90	20	97.00	59.20	4.72	12.54	0.13	50.77	0.00	2.31
实施例 2	40.0	20.0	90	10	93.40	61.54	4.48	13.74	0.04	55.01	0.00	2.51
实施例 3	60.0	15.0	100	9	94.10	60.91	4.76	12.80	0.32	51.84	0.00	3.15
实施例 4	77.5	15.0	105	7	91.20	63.00	4.08	15.44	0.08	59.99	0.00	3.65
实施例 5	100.0	15.0	105	7	89.60	64.00	5.16	12.40	0.27	50.29	0.08	3.05
实施例 6	150.0	15.0	106	7	90.00	63.79	4.08	15.63	0.15	60.52	0.12	3.69
实施例 7	185.0	7.5	110	5	85.40	66.12	4.08	16.21	1.80	62.53	0.64	7.62
实施例 8	200.0	4.0	115	5	87.20	65.00	5.16	12.60	1.43	51.62	1.05	11.75
实施例 9	280.0	3.2	127	3	86.50	57.50	5.35	10.75	13.50	50.24	4.93	14.29
实施例 10	700.0	2.5	135	3	65.40	56.12	4.56	12.31	36.17	67.93	15.33	24.87

由表 2 试验结果可知, 在碱液 Na₂O 浓度 20g/L~700g/L 范围内, 均能实现一水硬铝石型铝土矿中硅矿物的溶出, 且可以通过调节反应时间和反应温度使二氧化硅的溶出率达到 50% 以上。液固比对硅溶出的影响在于, 由于二氧化硅在不同碱浓度条件下的溶解度不同, 因此可以通过增加液固比使反应溶液中二氧化硅浓度处于非饱和状态, 促进固相中的硅矿物反应溶解于液相, 提高硅矿物的溶出率, 但是液固比过大时, 生产效率会严重下降, 因此综合考虑, 液固比选择为 2~

50, 优选为 2~20。反应温度对硅溶出的影响主要表现在, 随着反应温度升高, 反应加剧, 硅溶出速率加快, 可以在较短的时间达到溶出硅的目的, 但是随着温度升高, 固相中的氧化铝也会部分溶解于溶液中, 会造成固相回收率下降, 如实施例 10, 所以反应温度不能过高。由以上实施例可知, 当反应温度小于 105℃时, 氧化铝基本不会溶出, 得到的含硅溶液中主要为硅。因此, 可以通过降低反应温度而延长反应时间的方法来达到提高二氧化硅溶出率、降低氧化铝溶出率的目的。以实施例 1-实施例 4 为例, 二氧化硅溶出率均在 50%以上, 而氧化铝溶出率最高为 0.32%, 得到的含硅溶液中氧化铝含量为 0。

实施例 11-17, 一水硬铝石型铝土矿高效快速脱硅方法, 铝土矿的成分分析结果见表 1。

硅溶出步骤: 铝土矿与碱液混合, 配制成反应料浆, 碱液中氧化钠的含量为 77.5 g/L, 反应料浆的液固比为 15, 反应料浆中铝土矿的磨矿细度为-200 目含量 90%, 反应料浆在微波反应器中反应溶出硅, 微波反应器的频率为 2450MHz, 反应温度 50~105℃, 反应时间 7~120 min, 反应结束后反应液进行固液分离, 所得液相为含硅溶液, 试验结果见表 3。

表 3

具体实施例	碱液中 Na ₂ O 浓度 (g/L)	液固比	反应温度 (℃)	反应时间 (min)	固液分离所得固相						含硅溶液	
					回收率 (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	A/S	Al ₂ O ₃ 溶出 率(%)	SiO ₂ 溶出 率(%)	Al ₂ O ₃ (g/L)	SiO ₂ (g/L)
实施例 11	77.5	15.0	50	7	98.00	58.65	7.72	7.60	0.00	18.65	0.00	1.09
实施例 12	77.5	15.0	50	45	91.80	62.60	5.01	12.50	0.00	50.55	0.00	3.07
实施例 13	77.5	15.0	50	120	85.40	66.87	4.01	16.68	0.00	63.18	0.00	3.85
实施例 14	77.5	15.0	60	7	96.60	59.54	7.19	8.28	0.00	25.32	0.00	1.50
实施例 15	77.5	15.0	70	7	96.10	59.87	7.04	8.50	0.00	27.25	0.00	1.62
实施例 16	77.5	15.0	80	7	90.40	63.59	4.98	12.77	0.00	51.59	0.00	3.13
实施例 17	77.5	15.0	90	7	90.36	63.49	5.07	12.52	0.00	50.74	0.00	3.08
实施例 4	77.5	15.0	105	7	91.20	63.00	4.08	15.44	0.08	59.99	0.00	3.65

由表 3 试验结果可知, 在相同的反应时间条件下, 随着反应温度的升高, 硅的溶出率也随之提高。例如实施例 17, 90℃下反应 7 min, 二氧化硅溶出率达到 50.74%。在相同的反应温度条件下, 随着反应时间的延长, 硅的溶出率也随之提高。例如实施例 12, 50℃下反应

45 min, 二氧化硅溶出率达到 50.55%。即在较低的温度下反应溶出硅时, 随着反应时间的延长, 二氧化硅的溶出率也将显著提高。因此在实际生产过程中可以综合反应温度和反应时间二因素, 以达到二者的合理匹配。从表 3 还可以看出, 反应温度在低于 105℃条件下, 均没有氧化铝的溶出。

实施例 18

一水硬铝石型铝土矿高效快速脱硅方法, 铝土矿的成分分析结果见表 1。

硅溶出步骤: 铝土矿与碱液混合, 配制成反应料浆, 碱液中氧化钠的含量为 77.5 g/L, 反应料浆的液固比为 20, 反应料浆中铝土矿的磨矿细度为-200 目含量 90%, 反应料浆在微波反应器中反应溶出硅, 微波反应器的频率为 2450MHz, 反应温度 80℃, 反应时间 5 min, 反应结束后反应液进行固液分离, 所得液相为含硅溶液。

含硅溶液不进行脱硅处理, 直接返回用于处理下一批铝土矿, 并向含硅溶液中补加碱液使配制成的反应料浆的液固比保持在 20:1, 这视为含硅溶液的第一次循环, 共经过 5 次循环。分别测定每次循环后得到的含硅溶液中的 Al_2O_3 和 SiO_2 含量, 计算溶出率, 结果见表 4。

表 4

循环次数	固液分离所得固相				含硅溶液			
	回收率 (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	A/S	Al_2O_3 溶出率 (%)	SiO_2 溶出率 (%)	Al_2O_3 (g/L)	SiO_2 (g/L)
1	95.60	60.13	4.82	12.48	0.03	50.45	0.01	2.30
2	94.80	59.12	4.85	12.19	2.53	50.56	0.73	4.60
3	95.20	58.97	4.76	12.39	2.37	51.27	1.42	6.93
4	94.40	60.00	4.51	13.30	1.50	54.22	1.85	9.40
5	96.00	59.26	4.84	12.24	1.06	50.04	2.15	11.68

根据表 4 循环试验结果可知, 每批铝土矿矿石 1 次溶出硅后, 根据渣相 (固液分离所得固相) 计算, SiO_2 溶出率均达到 50% 以上。液相含硅溶液中 Al_2O_3 和 SiO_2 的浓度随循环次数增多逐渐递增。因此, 可以采用含硅溶液循环溶出铝土矿中硅的方式, 当含硅溶液中 Al_2O_3 和 SiO_2 浓度达到一定值后再进行分离脱硅处理, 这样可以节约处理

成本，提高生产效率。

实施例 19

一水硬铝石型铝土矿高效快速脱硅方法，铝土矿的成分分析结果见表 1。

硅溶出步骤：铝土矿与氢氧化钠溶液混合，配制成反应料浆，氢氧化钠溶液中氧化钠的含量为 77.5 g/L，反应料浆的液固比为 20，反应料浆中铝土矿的磨矿细度为-200 目含量 60%，反应料浆在微波反应器中反应溶出硅，微波反应器的频率为 2450MHz，反应温度 70℃，反应时间 10 min，反应结束后反应液趁热快速固液分离，所得液相为含硅的氢氧化钠溶液，所得固相用 50~100℃的热水洗涤，之后进行二次硅溶出处理；

所得固相进行二次硅溶出处理：将所得固相磨矿至粒度为-200 目以下占 100%，之后与氢氧化钠溶液混合，氢氧化钠溶液的 Na₂O 浓度为 77.5 g/L，得到二次反应料浆，二次反应料浆的液固比为 10，二次反应料浆在微波反应器中反应再次脱硅，反应温度 70℃，反应时间 5 min，反应结束后趁热快速固液分离，得到的液相为含硅的氢氧化钠溶液，所得固相用 50~100℃的热水洗涤，得到高铝硅比铝土矿，高铝硅比铝土矿进入拜耳法工艺生产氧化铝。两次得到的含硅的氢氧化钠溶液合并，通过液相脱硅反应生成 4A 沸石，之后沉淀析出，然后固液分离，得到的氢氧化钠溶液返回用于硅溶出步骤，固体产品为 4A 沸石。

本实施例的试验结果见表 5。

表 5

高铝硅比铝土矿						合并后的含硅的氢氧化钠溶液	
回收率 (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	A/S	Al ₂ O ₃ 溶出率 (%)	SiO ₂ 溶出率 (%)	Al ₂ O ₃ (g/L)	SiO ₂ (g/L)
89.20	64.46	4.08	15.81	0.00	60.87	0.00	2.22

实施例 20

一水硬铝石型铝土矿高效快速脱硅方法，铝土矿的成分分析结果见表 6。

表 6

化学成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	A/S
百分含量 (%)	58.44	17.03	3.43

硅溶出步骤：铝土矿与氢氧化钠溶液混合，配制成反应料浆，氢氧化钠溶液中氧化钠的含量为 150 g/L，反应料浆的液固比为 10，反应料浆中铝土矿的磨矿细度为-200 目含量 95%，反应料浆在微波反应器中反应溶出硅，微波反应器的频率为 2450MHz，反应温度 105℃，反应时间 10 min，反应结束后反应液趁热快速固液分离，所得液相为含硅的氢氧化钠溶液，所得固相用 100℃的热水洗涤，之后进行二次硅溶出处理；

所得固相进行二次硅溶出处理：将所得固相磨矿至粒度为-200 目以下占 100%，之后与氢氧化钠溶液混合，氢氧化钠溶液的 Na₂O 浓度为 150 g/L，得到二次反应料浆，二次反应料浆的液固比为 10，二次反应料浆在微波反应器中反应再次脱硅，反应温度 100℃，反应时间 5 min，反应结束后趁热快速固液分离，得到的液相为含硅的氢氧化钠溶液，所得固相用 100℃的热水洗涤，得到高铝硅比铝土矿，高铝硅比铝土矿进入拜耳法工艺生产氧化铝。两次得到的含硅的氢氧化钠溶液合并，通过液相脱硅反应生成 4A 沸石，之后沉淀析出，然后固液分离，得到的氢氧化钠溶液返回用于硅溶出步骤，固体产品为 4A 沸石。

本实施例的试验结果见表 7。

表 7

高铝硅比铝土矿				合并后的含硅的氢氧化钠溶液			
回收率 (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	A/S	Al ₂ O ₃ 溶出率 (%)	SiO ₂ 溶出率 (%)	Al ₂ O ₃ (g/L)	SiO ₂ (g/L)
85.70	67.94	7.85	8.65	0.00	60.50	0.00	5.15

实施例 21-26，三水铝石型铝土矿高效快速脱硅方法，铝土矿的成分分析结果见表 8。

表 8

化学成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	A/S
百分含量 (%)	56.00	8.78	6.38

硅溶出步骤：铝土矿与氢氧化钠溶液混合，配制成反应料浆，氢氧化钠溶液中氧化钠的含量为 115 g/L，反应料浆的液固比为 15，反应料浆中铝土矿的磨矿细度为-200 目含量 90%，反应料浆在微波反应器中反应溶出硅，微波反应器的频率为 2450MHz，反应温度 50~100℃，反应时间均为 5 min，反应结束后反应液趁热快速固液分离，所得液相为含硅的氢氧化钠溶液，所得固相用相应反应温度的热水洗涤后得到固相渣。试验结果见表 9。

表 9

具体实施例	溶出温度 ℃	固相渣比例 %	液相 Al ₂ O ₃ (g/L)	液相 SiO ₂ (g/L)	Al ₂ O ₃ 溶出率%	SiO ₂ 溶出率%
实施例 21	50±2	95.00	2.00	0.30	5.46	5.23
实施例 22	60±2	80.80	4.60	1.44	11.87	23.70
实施例 23	70±2	69.80	10.20	1.49	24.79	23.10
实施例 24	80±2	36.40	25.80	2.44	66.25	39.96
实施例 25	90±2	19.20	36.80	3.70	73.98	47.44
实施例 26	99±2	14.80	47.80	5.19	80.19	55.54

由表 9 可知，三水铝石型铝土矿硅溶出过程，随着反应温度的升高，氧化铝和氧化硅同时溶出于氢氧化钠溶液中，在 50℃反应 5 min，即有少量的铝溶出。可见，应用于三水铝石型铝土矿的溶出脱硅时，是铝和硅同时进入碱液的过程，实现在较低温度下同时让铝、硅和其它矿物分离，然后再从碱液中先脱除硅，得到铝酸钠溶液，铝酸钠溶液进行分解反应制备氢氧化铝，分解反应后剩余的反应液经蒸发浓缩，返回用于配制反应料浆溶出下一批矿石。根据溶出温度优选的结果，反应温度在 100℃，反应时间 5 min 时，即可使二氧化硅的溶出率大于 50%，在较低的温度下进一步延长反应溶出时间也可使二氧化硅的溶出率提高，当然，进一步提高反应温度也可使溶出率进一步提高。

以上各实施例中,在配制反应料浆时,可以先对铝土矿进行磨矿,之后与碱液混合,也可以在与碱液混合后再进行磨矿。

对含硅溶液的脱硅处理属于本领域的现有技术,脱硅处理方法可以通过改变脱硅溶液的温度如加热升高温度或降温进行脱硅,或者加入脱硅剂进行脱硅,使含硅溶液中的硅酸根离子转变成固相硅沉淀析出。

以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均包括在本发明的专利保护范围内。

权 利 要 求 书

1. 一种铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述脱硅方法包括步骤：

5 硅溶出步骤：铝土矿与碱液混合，配制成反应料浆，所述碱液中氧化钠的含量为 20~280 g/L，所述反应料浆的液固比为 2~50，反应料浆在微波反应器中反应溶出硅，反应温度 10~130°C，反应时间 2~220 min，反应结束后反应液进行固液分离，所得液相为含硅溶液，含硅溶液中 SiO₂ 含量为 0.3~50 g/L。

10 2. 根据权利要求 1 所述的铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述含硅溶液进行脱硅处理，之后沉降、过滤，得到含铁量小于 0.5% 的含硅渣和脱硅后溶液；

或者，所述含硅溶液至少循环使用一次，之后再行脱硅处理，之后沉降、过滤，得到含铁量小于 0.5% 的含硅渣和脱硅后溶液；

15 其中，所述含硅溶液循环使用是指：所述含硅溶液返回用于所述硅溶出步骤，具体包括：含硅溶液与所述碱液混合，用于配制反应料浆。

3. 根据权利要求 2 所述的铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述反应料浆中铝土矿的磨矿细度为 -200 目含量 60%~100%。

20 4. 根据权利要求 3 所述的铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述微波反应器的频率为 300MHz~300GHz。

5. 根据权利要求 4 所述的铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述反应料浆的液固比为 2~20。

25 6. 根据权利要求 5 所述的铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述反应料浆在微波反应器中反应溶出硅，反应温度 50~105°C，反应时间 3~120 min。

7. 根据权利要求 6 所述的铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述铝土矿为一水硬铝石型铝土矿或三水铝石型铝土矿或一水软铝石型铝土矿。

8. 根据权利要求 7 所述的铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述铝土矿为一水硬铝石型铝土矿或一水软铝石型铝土矿时，在硅溶出步骤中，固液分离所得的液相含硅溶液再经脱硅处理后得到的脱硅后溶液为氢氧化钠溶液，所述氢氧化钠溶液返回用于配制反应料浆；

在硅溶出步骤中，固液分离所得的固相直接用于生产氧化铝；或者，固液分离所得的固相再经硅溶出步骤处理，之后用于生产氧化铝。

9. 根据权利要求 7 所述的铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述铝土矿为三水铝石型铝土矿时，在硅溶出步骤中，所得液相含硅溶液再经脱硅处理后得到的脱硅后溶液为铝酸钠溶液，所述铝酸钠溶液进行分解反应制备氢氧化铝，分解反应后剩余的反应液经蒸发浓缩，返回用于配制反应料浆；

在硅溶出步骤中，固液分离所得的固相用 50~100°C 的热水洗涤，得到固相渣。

10. 根据权利要求 9 所述的铝土矿高效快速脱硅方法，其特征在于，所述固相渣直接作为赤泥排放；

或者，所述固相渣再经硅溶出步骤处理，之后用 50~100°C 的热水洗涤，再作为赤泥排放。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/109501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 7/06 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, WPI, EPODOC: SINOGREEN (ZHENGZHOU) ENVIRONMENTAL NEW MATERIAL CO., LTD.; desilication, Si, Al, bauxite, alumina, Al₂O₃, microwave reactor, micro, wave

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104261445 A (KUNMING METALLURGICAL RESEARCH INSTITUTE), 07 January 2015 (07.01.2015), claim 1	1-10
PX	CN 105585039 A (CHEN, Xiangqing), 18 May 2016 (18.05.2016), claims 1-10	1-10
A	CN 102328943 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED), 25 January 2012 (25.01.2012), the whole description	1-10
A	JP 5-238727 A (SHOWA DENKO KK.), 17 September 1993 (17.09.1993), the whole description	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
10 February 2017 (10.02.2017)

Date of mailing of the international search report
02 March 2017 (02.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
JIANG, Xufeng
Telephone No.: (86-10) **61648532**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/109501

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104261445 A	07 January 2015	CN 104261445 B	28 October 2015
CN 105585039 A	18 May 2016	None	
CN 102328943 A	25 January 2012	None	
JP 5-238727 A	17 September 1993	JP 3293155 B2	17 June 2002

<p>A. 主题的分类</p> <p>COIF 7/06 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>COIF</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT, WPI, EPODOC 郑州中绿环保新材料有限公司, 铝土矿, 脱硅, Si, Al, bauxite, 氧化铝, Al2O3, 微波反应器, micro, wave</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104261445 A (昆明冶金研究院) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 权利要求1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105585039 A (陈湘清) 2016年 5月 18日 (2016 - 05 - 18) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102328943 A (中国铝业股份有限公司) 2012年 1月 25日 (2012 - 01 - 25) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 特开平5-238727 A (SHOWA DENKO KK.) 1993年 9月 17日 (1993 - 09 - 17) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104261445 A (昆明冶金研究院) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 权利要求1	1-10	PX	CN 105585039 A (陈湘清) 2016年 5月 18日 (2016 - 05 - 18) 权利要求1-10	1-10	A	CN 102328943 A (中国铝业股份有限公司) 2012年 1月 25日 (2012 - 01 - 25) 说明书全文	1-10	A	JP 特开平5-238727 A (SHOWA DENKO KK.) 1993年 9月 17日 (1993 - 09 - 17) 说明书全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 104261445 A (昆明冶金研究院) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 权利要求1	1-10															
PX	CN 105585039 A (陈湘清) 2016年 5月 18日 (2016 - 05 - 18) 权利要求1-10	1-10															
A	CN 102328943 A (中国铝业股份有限公司) 2012年 1月 25日 (2012 - 01 - 25) 说明书全文	1-10															
A	JP 特开平5-238727 A (SHOWA DENKO KK.) 1993年 9月 17日 (1993 - 09 - 17) 说明书全文	1-10															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 2月 10日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 3月 2日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>姜旭峰</p> <p>电话号码 (86-10) 61648532</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/109501

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104261445	A	2015年 1月 7日	CN	104261445	B	2015年 10月 28日
CN	105585039	A	2016年 5月 18日	无			
CN	102328943	A	2012年 1月 25日	无			
JP	特开平5-238727	A	1993年 9月 17日	JP	3293155	B2	2002年 6月 17日