



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00805477.0

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1191992C

[22] 申请日 2000.2.25 [21] 申请号 00805477.0

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 25 [33] US [31] 09/276,357

[86] 国际申请 PCT/US2000/005042 2000.2.25

[87] 国际公布 WO2000/058216 英 2000.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.24

[71] 专利权人 CYTEC 技术有限公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 D·P·施皮策尔

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 纯化拜耳法物流的方法

[57] 摘要

本发明涉及降低拜耳法物流中胶体铁含量的方法，它包括混合偕胺肟聚合物与拜耳法物流，并分离形成的聚合物-铁配合物，提供纯化的铝酸钠溶液。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种降低拜耳法物流中胶体铁的含量的方法，它包括(a)提供一种这样的拜耳法物流，它的(i)pH值为11或更大，(ii)铝酸钠浓度大于100 g/l，(iii)含有胶体铁和(iv)温度为95-105℃；(b)提供偕胺肟聚合物；(c)混合所述的拜耳法物流与对于每升所述拜耳法物流约1-500mg所述的偕胺肟聚合物，形成含有铝酸钠溶液和不溶的聚合物-铁配合物的混合物，和(d)从所述铝酸钠溶液中分离所述的不溶聚合物-铁配合物，获得纯化的铝酸钠溶液。
2. 如权利要求1所述的方法，其中所述的分离通过过滤所述混合物来实施。
3. 如权利要求1所述的方法，它还包括在所述分离之前混合铝酸三钙与所述拜耳法物流。
4. 如权利要求1所述的方法，其中所述的偕胺肟聚合物是含有约10%(摩尔)或更多丙烯酰基偕胺肟重复基团的乙烯基加成聚合物，以重复单元的总摩尔数为基准。
5. 如权利要求4所述的方法，其中所述的偕胺肟聚合物是含有约5%(摩尔)以上的丙烯腈重复单元的乙烯基加成聚合物，以重复单元的总摩尔数为基准。
6. 如权利要求1所述的方法，其中所述的偕胺肟聚合物是偕胺肟官能化的多糖。
7. 如权利要求1所述的方法，其中所述的偕胺肟聚合物是粒状聚合物，其中所述粒状聚合物的25%以下可溶于25℃0.1N氢氧化钠水溶液，以所述粒状聚合物的总重量为基准。
8. 如权利要求1所述的方法，其中所述的偕胺肟聚合物是粒状聚合物，其中所述粒状聚合物的约10%以下可溶于25℃0.1N氢氧化钠水溶液，以总重量为基准。
9. 如权利要求7所述的方法，其中所述的粒状聚合物的平均粒度范围约为1-1200微米。
10. 如权利要求7所述的方法，其中所述的粒状聚合物以分散体形式提供。
11. 如权利要求7所述的方法，其中所述的粒状聚合物以干态提供。
12. 如权利要求7所述的方法，其中所述的粒状聚合物以含水混合物的形式提供。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的拜耳法物流是沉淀器喂入料。
14. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的拜耳法物流是沉淀器溢出料。
15. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的拜耳法物流是喷出的排出料。
16. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的拜耳法物流的 pH 值为 13 或更大，所述的偕胺肟聚合物是含有约 5%(摩尔)以上丙烯腈重复单元的粒状乙烯基加成聚合物，以重复单元的总摩尔数为基准，而且其中所述的 25%以下粒状乙烯基加成聚合物可溶于 25℃0.1N 氢氧化钠水溶液中，以所述粒状聚合物的总重量为基准。

纯化拜耳法物流的方法

- 5 本发明涉及一种通过拜耳法制造氧化铝的方法。更具体地说，本发明涉及一种通过使物流与偕胺肟聚合物接触而从拜耳法物流中脱除胶体铁和/或其他杂质从而得到改进的氧化铝拜耳法。

发明的背景

- 10 大多数广泛用来制造氧化铝的方法都是拜耳法。在一般的生产用拜耳法中，拜耳法物流起始要将铝土矿原料纯化成很细状态。接着纯化的矿石喂入浆料混合机中，该浆料中约 50%固体浆料采用废液制成。接着用氢氧化钠强碱溶液稀释该铝土矿浆料，然后输送经过一系列温度约为 140-300℃、压力约为 50-1500p. s. i 煮罐。在这样的条件下，一般得到的氧化铝总量的 98%是从可能同时含有三水合和一水合氧化铝两种形式的矿石中提取的。在下一步中，离开煮罐的拜耳法物流经过一系列闪蒸罐，在闪蒸罐中，当煮过的浆料冷却至约 110℃并降低至环境压力时，热和冷凝液被回收。该煮过的浆料一般含有铝酸钠溶液和约 3-8%不溶的粒子（“红泥”）。

- 脱除了固态粗粒子（“砂”）后，将铝酸钠浆料和不溶的粒子喂入泥沉淀器的中心井。当不溶的粒子沉淀后，部分澄清的铝酸钠溶液，称为“生液”或“富集液”，从泥沉淀箱顶部的排水口溢出，接着该拜耳法物流送去过滤。因为泥沉淀器仅从铝酸钠溶液中部分分离出红泥，所以通常必需过滤。然后，该过滤的铝酸钠溶液送至沉淀工段，它在该处被冷却，使三水合物沉淀。从泥沉淀器的底部放出沉淀出的固体，并经过逆流洗涤循环，回收铝酸钠和苛性碱。

- 25 红泥包括在强碱条件下不溶的拜耳法物流的各种组分，包括不溶的或胶体铁。为了使该具体步骤经济有效，从铝酸钠溶液中很快和清洁地分离红泥很重要。如果分离速率过慢，产量就大大降低，会损害总加工效率。同样，如果分离不清洁，形成的氧化铝就略微粗糙，并含有高含量铁，使之不符合许多最终应用的要求。

拜耳法物流中存在的铁可以是各种矿物质粒子、溶解的铁化合物和/或不溶的胶体形式。在拜耳法中，多数铁通常通过红泥絮凝脱除。但是，存在一个问题，即部分不溶的铁即不溶的胶体铁太小，会通过过滤器。在拜耳法中，当煮过的浆料冷却时，可从溶液中沉淀出铁而形成不溶的胶体铁。在拜耳法物流中存在的强碱条件下，即 pH 值大于 11，通常大于 12 或甚至 13，在蒸煮期间存在的高温 and 压力下，在拜耳法物流中，铁的溶解度可以大于 30mg/l，但是在澄清操作的温度下的溶解度低很多。例如，据报道，铁在 NaAlO_2 溶液中在澄清操作的温度下的溶解度约为 2mg/l，见 P. Basu, G. A. Nitowski 和 P. J. The 所著的 *Iron Control in Hydrometallurgy* 中的 “Chemical Interactions of Iron Minerals During Bayer Digest and Clarification”，J. E. Dutrizac 和 A. J. Monhemius 编辑，Ellis Horwood Limited, 1986, 223-244 页。当煮过的浆料冷却时，铁常常以胶体铁不溶的细粒子(直径小于 1000 埃)的形式沉淀。由于它们的尺寸小，这些粒子的沉淀很慢，使得它们可以通过泥沉淀器，也可以通过甚至 1 微米过滤器的孔。

经过过滤阶段的胶体铁的问题很严重，因为铁留在进入沉淀步骤中的铝酸钠中，由此使不合格的铁含量污染回收到的作为拜耳法主产物的氧化铝。现有技术没有完全和充分解决铁脱除问题。美国专利 No 4767540 揭示了使用改进细泥沉淀的含异羟肟酸根基团的聚合物，形成澄清度提高而铁含量下降的溢出液体。美国专利 No 3088798 和 3088799 揭示了在低 pH 值时使用聚偕胺肟从溶液中脱除可溶的金属。W091/18026 揭示了在水处理中使用丙烯酰基偕胺肟 / 丙烯酰基异羟肟酸聚合物作为絮凝剂。美国专利 No 4083925 揭示了在泥沉淀器内在特定条件下使铝酸碱金属盐溶液与阴离子型的聚丙烯酰胺接触而从铝酸碱金属盐溶液中分离二价铁。美国专利 No 4717550 揭示了使用含有叔羟基的多胺，降低拜耳法物流中的铁含量。本文中提到的所有的专利、专利说明书和文章都引入于此以供参考。

但是，仍然需要一种方法，它可有效地和高效地降低不溶的或胶体的铁含量，以降低或避免铁或加入以脱除铁的试剂污染最终的氧化铝产物。

发明的概述

本发明通过提供一种降低拜耳法物流中胶体铁的含量的方法，从而提出了解决上述胶体铁的污染问题的方法，所述方法包括(a)提供这样一种拜耳法

物流, 它的(i)pH 值为 11 或更大, (ii)铝酸钠浓度大于 100 g/l, (iii)含有胶体铁, 和 (iv) 温度为 95-105℃; (b)提供偕胺肟聚合物; (c)混合所述的拜耳法物流与每升拜耳法物流约 1-500mg 的所述偕胺肟聚合物, 形成含有铝酸钠溶液和不溶的聚合物-铁配合物的混合物, 和(d)从所述铝酸钠溶液中分离所述的不溶的聚合物-铁配合物, 获得纯化的铝酸钠溶液。

在本发明方法的一个具体实施方式中, 分离优选通过过滤所述混合物来实施。在另一个具体实施方式中, 它优选还包括在分离之前混合铝酸三钙与所述拜耳法物流。

在再一个具体实施方式中, 偕胺肟聚合物优选是含有约 10%(摩尔)或更多丙烯酰基偕胺肟重复基团的乙烯基加成聚合物, 以重复单元的总摩尔数为基准。在又一个具体实施方式中, 偕胺肟聚合物优选是含有约 5%(摩尔)以上的丙烯腈重复单元的乙烯基加成聚合物, 以重复单元的总摩尔数为基准。在又一个具体实施方式中, 偕胺肟聚合物优选是偕胺肟官能化的多糖。在又一个具体实施方式中, 偕胺肟聚合物优选是粒状聚合物, 其中所述粒状聚合物的 25%以下, 更优选 10%以下可溶于 25℃ 0.1N 氢氧化钠水溶液, 以所述粒状聚合物的总重量为基准。所述的粒状聚合物的平均粒度优选约为 1-1200 微米。所述的粒状聚合物优选以分散体形式提供, 或优选以干态提供。

发明的详细说明

本发明涉及一种降低拜耳法物流中胶体铁含量的方法。本发明可以应用到任何含有胶体铁的拜耳法物流中, 优选 pH 值约为 11 或更大, 更优选约 12 或更大, 甚至再优选约 12.5 或更大, 最优选约 13 或更大的拜耳法物流中。拜耳法物流通常含有至少约 100 g/l 铝酸钠, 优选至少约 150 g/l。在实际操作中, 铝酸钠含量通常是根据氧化铝(Al_2O_3)和苛性碱例如氢氧化钠(NaOH)的浓度报道的。由此, 拜耳法物流通常含有至少约 100 g/l 氧化铝和至少约 100 g/l 苛性碱例如氢氧化钠。

拜耳法物流中存在的胶体铁是超过可溶解的铁含量的铁。在本文中使用的“胶体铁”术语是一个广义词, 该词可理解为广泛地包括所有在所考虑的拜耳法物流中存在的特定温度、压力等条件下不溶的铁, 和能够通过三微米过滤器的铁。在给定的一套条件下, 在拜耳法物流中, 铁具有已知的或容易测得的溶解度限度。为本发明起见, 认定拜耳法物流中超过溶解度限度的铁含量是胶体铁。例如, 如果一种具体的拜耳法物流中的铁含量是 50 mg/l, 铁在这些条件下的溶解度已知或测得为 2 mg/l, 那么该拜耳法物流中的胶体铁含量就是 48 mg/l。由此, “胶体铁”术语包括不溶的铁物种, 例如不溶的 α - FeOOH 、不溶的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、不溶的 α - Fe_2O_3 、不溶的铁与腐殖酸、乙二酸、丁二酸或丙二酸的配合物、不溶的铁酸钙、不溶的铝铁酸钙等。

在实际生产中, 当决定过滤步骤中使用的过滤器的孔径时, 要考虑各种

因素。例如，为了提高通过量，可以优选大孔径过滤器，但是，该要求常常必须被为了脱除不溶的小粒子而需要小孔径的需求所制衡。当胶体铁粒子的尺寸大时，本发明的方法可有效地起作用，但是，当粒度是这样的，即所有或部分胶体铁也通过过滤器时，它们就只有特定的价值了。在优选的实施方式中，拜耳法物流含有粒度小于该物流采用的过滤器孔径的胶体铁，粒度优选约为 2 微米或更小，更优选约为 1 微米或更小，甚至再优选约为 0.5 微米或更小，最优选约为 0.25 微米或更小。

本发明人发现，当根据本发明的启示，使用偕胺肟聚合物从拜耳法物流中脱除胶体铁，是有用的和有效的。本发明的偕胺肟聚合物可以是含有偕胺肟侧基的任何聚合物。在一个优选的实施方式中，偕胺肟聚合物是一种粒状聚合物，其中粒状聚合物的 25%以下，以所述粒状聚合物的总重量为基准，可溶于 25℃的 0.1N 氢氧化钠水溶液中。在该优选的实施方式中，偕胺肟聚合物的相对不溶解度是本发明的一个特征，而且有助于通过从拜耳法物流由过滤而容易地脱除铁，以不污染氧化铝产物，从而解决铁的脱除问题。

在本发明的一个优选实施方式中，偕胺肟聚合物以下述方式制备：将磨细的前体聚合物分散于水中，加入羟胺，并搅拌，在约 3-10 的 pH 值下，优选约 5-10，在约 50-90℃温度下，优选约 70-90℃，加热形成的混合物约 15 分钟至约 5 小时，优选约 1-3 小时。如果形成的偕胺肟聚合物可溶解，它就可以以聚合物溶液的形式提供给使用者，或可以进行干燥，获得干燥态的粒状聚合物。

在一个优选的实施方式中，偕胺肟聚合物是粒状聚合物。优选地，所述粒状聚合物在前体聚合物和羟胺反应的期间，根据在羟胺反应介质中大多不溶的性能形成。由此，在本发明的方法中，可以以由上述制备方法形成的分散体形式提供粒状聚合物。更优选地，粒状聚合物可以由已知方法例如过滤从分散体中回收，接着干燥，并以干态例如干粒粉或小粒送至拜耳法物流的位置。粒状聚合物也可以以含水混合物的形式提供，例如将分散体或干粒子与例如水、拜耳法液体等含水液体混合形成的含水混合物。

优选的是，粒状聚合物在拜耳法物流中相对不溶，这样可使由粒状聚合物与拜耳法物流接触形成的聚合物-铁配合物也不溶，由此可通过固-液分离方法例如沉淀、离心、过滤等，优选过滤，从拜耳法物流相对容易地脱除。粒状聚合物的溶解度可以借助于测定可溶于 25℃ 0.1N 氢氧化钠水溶液的聚合物百分率为特征，如下面的实施例所述。优选的是，约 25%以下粒状聚合物，更优选约 20%或以下，甚至更优选约 15%或以下，最优选 10%或以下，以粒状聚合物的总重量为基准，可溶于 25℃ 0.1N 氢氧化钠水溶液中。

粒状聚合物的平均粒度可以在很宽的约 0.5-5000 微米、优选约 1-1200 微米的范围内变化。粒度的选择包括在所要求的很快脱除铁的性能即当粒状聚合物的表面积通过具有小粒度而最大化时可获得的性能，与根据所要求的

较容易加工的性能例如较大粒度情形下可获得的无粉尘性能、较快过滤的性能等(之间进行平衡)。由此,优选的粒度决定于特定应用的需要。例如,如果粒状聚合物是干态,且产物因处置方便起见目的必需是无粉尘的,那么粒状聚合物的平均粒度就较好大于约 300 微米,优选约 500 微米或更大。另一方面,如果起粉尘性能不太重要,那么对于多数有效的铁脱除,较小的平均粒度较好,例如约 300 微米或更小,最优选约 100 微米或更小。虽然理论上低于 0.1 微米的粒度会提供很有效的铁脱除,但是在实际中,不溶的聚合物-铁配合物必须大至足可有效地分离。例如,如果不溶的聚合物-铁配合物由过滤分离,那么它必须不小于过滤器的孔径。通常不希望粒状聚合物或聚合物-铁配合物通过分离步骤,因为它们中的任一种都会污染最终的氧化铝产物。实际上,这意味着粒状聚合物较好大多在拜耳法物流中是不溶的。粒状聚合物的平均粒度较好约为 1 微米或更大,优选约 10 微米或更大,更优选约为 50 微米或更大。所述粒度可以通过选择合适的前体聚合物粒度而选定,或现有的粒状聚合物的粒度可以由已知的机械技术例如过筛、研磨、破碎、烧结等改变。

形成本发明偕胺肟聚合物的聚合物前体可以是含腈基团的任何聚合物,优选含丙烯腈重复单元的聚合物,最优选丙烯腈的乙烯基加成的均聚物或共聚物。丙烯腈的共聚物可以是阴离子、阳离子或非离子型的共聚单体形成的乙烯基加成共聚物。非离子型的共聚单体可以包括水溶性单体,优选丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,或水溶性较小的单体例如二烷基(烷基)丙烯酰胺(dialkyl(alk)acrylamides)、叔丁基丙烯酰胺、苯乙烯、(烷基)丙烯酸烷基酯等。阴离子共聚单体可以包括这样的单体例如甲基丙烯酸、丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸及它们的盐等。优选丙烯酸及其盐。阳离子型的共聚单体可以包括这样的单体例如二烯丙基二烷基卤化铵,例如二烯丙基二甲基氯化铵,或(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯或(烷基)丙烯酰胺的季二烷基氨基烷基铵盐或酸盐,例如二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙基酯等的氯代甲烷或硫酸二甲酯的季铵盐。前体聚合物上的腈基团也可以由接枝聚合形成,在一个优选实施方式中,前体聚合物是丙烯腈与多糖的接枝共聚物,形成的聚合物是偕胺肟官能化的多糖。前体聚合物可以溶解于含羟胺的反应介质中,但是优选前体聚合物不溶而是溶胀的,最优选在水中溶胀的。认为偕胺肟聚

合物上的偕胺肟侧基由羟胺与前体聚合物上的腈基之间的反应形成。羟胺的使用量通常要使羟胺与丙烯腈重复单元之比约为 1:5-2:1, 优选约为 5:10-11:10。使用的羟胺形式优选羟胺的酸盐, 最优选羟胺的硫酸盐或羟胺的盐酸盐。

- 5 本发明的偕胺肟聚合物通常含有偕胺肟基团侧基, 而且优选由上述前体聚合物与羟胺的反应形成。由此, 偕胺肟聚合物通常可以含有与前体聚合物相同的重复单元, 要明白, 与羟胺的反应会使全部或部分腈基转变成偕胺肟基团。优选仅部分腈基转化, 目的是偕胺肟聚合物优选含有 5%(摩尔)以上的丙烯腈重复单元, 最优选约 10%(摩尔)或更多。丙烯腈重复单元较高通常会降低水溶解度和/或水胀大度, 由此, 通过控制粒状聚合物内的丙烯腈重复单元的比例, 就能够将偕胺肟聚合物的水溶解度和水胀大度控制到一定的程度。溶解度也可以通过加入约 20-5000ppm(摩尔)交联剂, 和/或在前体聚合物的聚合期间采用链转移剂来控制。本发明的偕胺肟聚合物的重均分子量通常约为 10000 或更大, 优选约为 50000 或更大, 甚至更优选约为 100000 或更大。分子
- 10 量可以由已知技术例如光散射或合适的校准过的凝胶渗透色谱法以通用方式确定。

- 对于偕胺肟侧基是由羟胺与丙烯腈重复单元反应形成的偕胺肟重复单元的乙烯基加成的偕胺肟聚合物, 聚合物内偕胺肟重复单元的含量通常约为 5%(摩尔)或更多, 优选约 10%(摩尔)或更多, 最优选约 20%(摩尔)或更多, 以
- 20 偕胺肟聚合物内重复单元的总摩尔数为基准。优选的是, 偕胺肟聚合物含有 5%(摩尔)以上的丙烯腈重复单元, 以降低溶解度, 这样, 偕胺肟聚合物内偕胺肟重复单元的含量就优选低于约 95%, 更优选约 90%或更低, 基准同上。重复单元的含量可以用核磁共振(NMR)谱或红外光谱(IR), 以通常方式测定, 优选
- 25 用 NMR。偕胺肟聚合物优选是浅色, 例如白色、灰白色、浅黄色、米色等, 有利于观察形成的通常为深色例如深红或黑色的聚合物-铁配合物。

- 本发明的偕胺肟聚合物通常以下述方式使用, 将它们与含胶体铁和铝酸钠的拜耳法物流在 pH 值为 11 或更大的情形下混合, 使偕胺肟聚合物与铁反应, 形成含有铝酸钠溶液和不溶的聚合物-铁配合物的混合物, 从铝酸钠溶液中分离不溶的聚合物-铁配合物, 得到纯化的铝酸钠溶液。在本文中使用的“不
- 30 溶的聚合物-铁配合物”术语是可广泛地理解为包括所有含聚合物和铁两者的不溶物的通用术语。而不论铁与聚合物是化学连接或被物理捕获在聚合物内。

尤其当聚合物为浅色时，通常为深色的聚合物-铁配合物的形成可用目力观察确定。混合时间可以长，例如 1 小时或更长，但是通常优选在可行的情形下尽可能短，目的是维持有效的生产。偕胺肟聚合物与拜耳法物流优选混合约 1-10 分钟。虽然常常是这样的情形，即拜耳法物流中现有的流动搅动可有效地造成充分混合，但是混合优选包括搅动或搅拌。与拜耳法物流混合的偕胺肟聚合物的量可以决定于各种生产因素，例如胶体铁含量、粒状聚合物的粒度和混合时间，但是它通常高于约 1 mg/l 拜耳法物流，优选高于约 10 mg/l 拜耳法物流。虽然使用较多偕胺肟聚合物通常有利于脱除铁，但是使用过量或浪费通常也不好。偕胺肟聚合物的通常用量低于约 800 mg/l 拜耳法物流，

5 优选低于约 500 mg/l 拜耳法物流。向拜耳法物流中加入偕胺肟聚合物可以在要求脱除胶体铁的拜耳法中任意时刻进行，优选加到沉淀器喂入料中或喷出的排出料中，最优选在过滤之前加到沉淀器溢出料中。如果偕胺肟聚合物可溶，那么它可以以溶液形式加入拜耳法物流，优选稀释溶液形式。如果偕胺肟聚合物大部分不溶，那么它可以以分散体内的粒子、含水混合物或优选以

15 干态加入。

从铝酸钠溶液中分离不溶的聚合物-铁配合物可以由本行业内的任何已知固-液分离方法进行，优选用过滤，更优选用过滤结合过滤助剂，最优选用过滤结合铝酸三钙。分离步骤可以是一个分离步骤，或者偕胺肟聚合物可以优选在沉淀之后但是在过滤之前，加入到拜耳法物流中，使拜耳法物流中通常

20 使用的过滤步骤可以用来造成分离。如果使用过滤助剂，它优选在分离步骤之前例如过滤之前与聚合物和拜耳法物流混合。最优选的是，偕胺肟聚合物、铝酸三钙和拜耳法物流在过滤之前以任意顺序混合。通过与偕胺肟聚合物混合之前，测量拜耳法物流中的铁含量，接着在加入偕胺肟聚合物，而且从铝酸钠溶液中分离不溶的聚合物-铁配合物之后，测量纯化的铝酸钠溶液中的含

25 量，就可以测得脱除铁的效率。据文献报道，拜耳法纯化条件下例如 70-100 °C 条件下，铁的溶解度约为 2 mg/l 拜耳法物流。因此，在纯化的温度和苛性条件下，假设超过 2 mg/l 的任何铁都是胶体铁，常常就能够测得胶体铁含量。纯化的铝酸钠溶液中的胶体铁浓度除以与粒状聚合物混合之前的拜耳法物流中胶体铁浓度，通常约为 0.9 或更小，优选约为 0.5 或更小，最优选约为 0.1

30 或更小。铁浓度可以用通常方法例如用元素分析或比色分析测定。

聚合物污染最终氧化铝产物通常不好。因此，纯化的铝酸钠溶液通常含

有低于约 5 mg/l 聚合物, 优选低于约 1 mg/l。在本文中, “聚合物”指为了如本文所述脱除铁, 可以与拜耳法物流混合的任何聚合物, 包括通过分离步骤的任何偕胺肟聚合物和残留的前体聚合物, 和随同粒状聚合物与拜耳法物流混合的粒状聚合物的任何可溶组分。

- 5 也发现, 本发明的偕胺肟聚合物对于在实验室条件下被再生的拜耳法物流同样有效。由于工厂生产常常是变化的, 本行业内的普通技术人员经常对在实验室内通过混合控制量的各种组分而制备的拜耳法物流进行实验。例如, 适于实验室使用的拜耳法物流可以通过从拜耳法工厂中得到废液, 并加入已知量的氧化铝水合物、三氧化二铁和/或硫酸铁(三价)(它立即沉淀成氢氧化铁)而制成。由此, 在本文中使用的“拜耳法物流”术语就包括在实验室中制备的由废液、氧化铝水合物和三氧化二铁和/或氢氧化铁(三价)构成的混合物。
- 10

下面的实施例用来说明本发明的目的, 决不限制本发明的范围。

15 实施例 A

- 在实验室中以下述方式制备一种拜耳法物流: 在约 160°C 压力下将废液(来自拜耳法工厂)、氧化铝水合物、三氧化二铁和硫酸铁(三价)一同混合, 以溶解氧化铝水合物和部分三氧化二铁/氢氧化铁(三价), 接着冷却至约 95-105 °C, 以沉淀部分铁为胶体铁。接着, 该拜耳法物流经过 0.45 微米过滤器进行
- 20 过滤, 以脱除不溶的非胶体铁。该经过过滤的拜耳法物流含有约 7.3 mg/l 铁(其中约 2 mg/l 溶解, 约 5.3 mg/l 是胶体铁)、约 120 g/l Al_2O_3 和约 160 g/l NaOH。

实施例 1

- 25 混合约 15 份重均分子量约为 220000 的聚丙烯腈(PAN)粉与约 85 份水, 制成 PAN 浆料。单独的羟胺溶液这样制备: 首先将约 23.20 份硫酸羟胺(NH_2OH 当量于 100%腈基团)、约 2.22 份硫代硫酸钠和约 35 份水一同混合, 接着缓慢加入约 11.31 份 50%NaOH(当量于 50%硫酸羟胺)。然后, 在约 65°C 温度下, 向 PAN 浆料中小心地搅拌加入羟胺溶液。然后, 温度升高至约 80°C, 并保持约 3
- 30 小时。接着, 将形成的浆料过滤, 分离浅黄色的粒状聚合物。用水洗涤该粒状聚合物, 并于 105°C 干燥, 获得约 20.87 份粒状聚合物(粒状聚合物 1)。

实施例 2

室温下在 0.1N NaOH 中搅拌一部分粒状聚合物 1 达 2 小时。过滤、洗涤并干燥后，收到原始重量的 96.6%的产物(3.4%溶解于 0.1N 氢氧化钠中)。进行重复实验，该情形下，收到原始重量的 96.5%的产物(3.5%溶解于 0.1N 氢氧化钠中)。

实施例 3

混合约 10 份重均分子量约为 100000 的聚(丙烯腈/甲基丙烯酸酯)(94/6)粉与约 60 份水，制成聚丙烯腈共聚物浆料。单独的羟胺溶液这样制备：首先将约 15.47 份硫酸羟胺(NH_2OH 当量于 100%腈基团)、约 1.48 份硫代硫酸钠和约 60 份水一同混合，接着缓慢加入约 7.54 份 50%NaOH(当量于 50%硫酸羟胺)。将羟胺溶液加热至约 80℃，然后，小心地搅拌加入到聚丙烯腈共聚物浆料中，并保持在约 80℃约 3 小时。接着，将形成的浆料过滤，分离浅黄色的粒状聚合物。用水洗涤该粒状聚合物，并于 105℃干燥，获得约 14.14 份粒状聚合物(粒状聚合物 2)。分析该粒状聚合物 2(NMR)，测得偕胺肟含量为 63%(摩尔)，腈含量为 17%(摩尔)。

实施例 4

室温下在 0.1N NaOH 中搅拌一部分粒状聚合物 2 达 2 小时。过滤、洗涤并干燥后，收到原始重量的 95.2%的产物(4.8%溶解于 0.1N 氢氧化钠中)。

实施例 5-8

以下述方式测试粒状聚合物 2 脱除胶体铁的能力，在约 95℃向如实施例 A 中制成的拜耳法物流中加入如表 1 所示数量的粒状聚合物 2(用量单位为 mg/l，即每升拜耳法物流中粒状聚合物 2 的 mg 量)，混合约 1 分钟，接着过滤，滤去深色的聚合物-铁配合物，分析滤液中的铁(单位是 mg/l，即每升纯化的铝酸钠溶液中的铁的 mg 量)。因为多于 2 mg/l 的铁由实施例 7 和 8 中所述的处理脱除(与对比例 5C 相比)，所以至少部分脱除的铁一定是胶体铁。同样，虽然在实施例 6 中减少量低于 2 mg/l，而且该实施例中采用的分析铁的方法不能区分胶体和非胶体铁，但是胶体铁几乎肯定被脱除。

表 1

实施例编号	粒状聚合物 2 的用量, mg/l	处理后纯化铝酸钠溶液中的铁, mg/l
5C	0	7.3
6	15	6.0
7	30	5.2
8	60	3.4

实施例 9

混合约 14.74 份重均分子量约为 220000 的聚丙烯腈(PAN)粉与约 85.26 份水, 制成 PAN 浆料。该浆料与约 22.80 份硫酸羟胺(NH_2OH 当量于 100%腈基团)、约 2.18 份硫代硫酸钠、约 93.1 份水和约 11.1 份 50%NaOH(当量于 50%硫酸羟胺)混合。接着在约 70-80℃温度下搅拌加热该混合物约 2 小时。浆料的 pH 值约为 5.2。接着, 将形成的浆料过滤, 分离发黄的粒状聚合物。用水洗涤该粒状聚合物, 并于 60℃干燥, 获得粒状聚合物 3。粒状聚合物 3 的分析结果表明, 偕胺肟含量为 60%(摩尔), 腈含量为 34%(摩尔)。

实施例 10-12

用与实施例 5-8 所述相同的方式, 测试粒状聚合物 3 脱除胶体铁的能力。结果如表 2 所示。因为多于 2 mg/l 的铁由实施例 11-12 中所述的处理脱除(与对比例 10C 相比), 至少部分脱除的铁一定是胶体铁。

表 2

实施例编号	粒状聚合物 3 的用量, mg/l	处理后纯化铝酸钠溶液中的铁, mg/l
10C	0	6.4
11	50	4.3
12	100	2.7

实施例 13

将约 3.0 份重均分子量约为 150000 的 PAN 粉与约 4.87 份硫酸羟胺(NH_2OH 当量于 105%腈基团)、约 92 份水和约 4.75 份 50%NaOH(当量于 100%硫酸羟胺)

混合。接着，将形成的混合物加热至约 80-90℃ 约 1 小时。浆料的 pH 值约为 9.0。形成的分散体含有约 5.0%(重量)粒状聚合物 4。

实施例 14-16

- 5 用与实施例 5-8 所述相同的方式，测试粒状聚合物 4(分散体)脱除胶体铁的能力。结果如表 3 所示。因为多于 2 mg/l 的铁由实施例 15-16 中所述的处理脱除(与对比例 14C 相比)，至少部分脱除的铁一定是胶体铁。

表 3

实施例编号	粒状聚合物 4 的用量, mg/l	处理后纯化铝酸钠溶液中的铁, mg/l
14C	0	7.7
15	50	5.0
16	100	3.1

10

实施例 17-20

根据下表 4 列出的配制参数，用 W091/18026 的实施例 1 和 2 所述的步骤制备 4 种偕胺肟聚合物。

15

表 4

实施例编号	W091/18026 中的实施例编号
17	1
18	2(W091/18026 第 8 页表 1 中的第 6 条)
19	2(W091/18026 第 8 页表 1 中的第 8 条)
20	2(W091/18026 第 8 页表 1 中的第 11 条)

实施例 21-24

- 如上面实施例 2 和 4 所述，室温下在 0.1N NaOH 中搅拌如表 4 所示的 4 种偕胺肟聚合物中每种的一部分达 2 小时，以确定可溶于 25℃0.1N 氢氧化钠水溶液中的聚合物的量。对实施例 18 的偕胺肟聚合物进行重复实验。结果如下表 5 所示。这些结果说明了 W091/18026 的偕胺肟聚合物与本发明优选的粒
- 20

状聚合物的溶解度存在明显差异。

表 5

实施例编号	粒状聚合物的来源	可溶于 25℃0.1N 氢氧化钠水溶液的粒状聚合物的重量%
2	实施例 1	3.4, 3.5*
4	实施例 3	4.8
21	实施例 17	30.5
22	实施例 18	30.6, 31.1*
23	实施例 19	51.3
24	实施例 20	78.1

*重复实验