



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103819592 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201410078336. X

(22) 申请日 2014. 03. 05

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路  
932 号

(72) 发明人 胡慧萍 刘锦伟 王梦 陈启元

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 魏娟

US 4587306 A, 1986. 05. 06, 说明书全文 .

CN 101117262 A, 2008. 02. 06, 说明书全文 .

US 4767540 A, 1988. 08. 30, 说明书全文 .

US 4902751 A, 1990. 02. 20, 说明书全文 .

王姗姗 . 水溶性氧肟酸型高分子絮凝剂的研  
制 . 《化工文摘》. 2009, ( 第 3 期 ), 29, 30, 33.

钱介文等 . 改性聚丙烯酰胺在赤泥沉降  
中的应用 . 《稀有金属》. 2001, 第 25 卷 ( 第 4  
期 ), 294-296.

审查员 张金毅

(51) Int. Cl.

C08F 20/56(2006. 01)

C08F 8/32(2006. 01)

C08F 8/12(2006. 01)

C01F 7/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102464737 A, 2012. 05. 23, 说明书全文 .

US 4480067 A, 1984. 10. 30, 说明书全文 .

US 4532046 A, 1985. 07. 30, 说明书全文 .

US 4536296 A, 1985. 08. 20, 说明书全文 .

US 5093091 A, 1992. 03. 03, 说明书全文 .

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥的  
絮凝剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥的絮凝剂的制备方法。絮凝剂的制备以高分子量聚丙烯酰胺为原料,采用氧肟酸化和水解同时进行的一锅法合成工艺,制备得到了氧肟酸和羧基含量分别高达 39. 8% 和 47. 6% 的絮凝剂,且该合成步骤简单。合成的絮凝剂对我国现今低品位高硅高铁一水硬铝石型铝土矿拜耳法生产中赤泥的沉降有着良好的效果,克服了现氧化铝生产工业需要添加多种絮凝剂用于赤泥沉降分离的难题,降低了成本,满足工业要求。

1. 一种有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥的絮凝剂的制备方法,其特征在于,加水溶解聚丙烯酰胺,得到聚丙烯酰胺溶液;在惰性气体气氛下,将盐酸羟胺溶于 NaOH 溶液中,得到盐酸羟胺溶液;再将上述聚丙烯酰胺溶液和盐酸羟胺溶液混合,反应;所述盐酸羟胺中的羟胺基团与聚丙烯酰胺中酰胺基团的摩尔比为 1.2 ~ 1.5,反应过程中的 pH 为 13 ~ 14,反应温度为 90 ~ 100℃,反应时间为 24 ~ 48h;聚丙烯酰胺的特性粘度为 1200 ~ 1750mL/g。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在惰性气体气氛下,盐酸羟胺溶于等摩尔比的 NaOH 溶液中。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,上述聚丙烯酰胺的质均分子量为 2000 ~ 3000 万。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,反应过程中的 pH 通过加入浓度为 20 ~ 40g/L 的氢氧化钠溶液调节。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在反应过程中边搅拌边反应,搅拌时的转速为 45 ~ 60r/min。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所使用的惰性气体为氮气。

7. 根据权利要求 1-5 任一项所述的方法,其特征在于,在上述反应完成后,进一步向反应体系中加入无水乙醇,并用无水乙醇洗涤数次至洗涤液接近中性,在 50 ~ 60℃干燥 15 ~ 20h 后得到固体产品。

## 一种有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥的絮凝剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种能有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥的絮凝剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着我国铝土矿资源的枯竭,氧化铝厂使用的难处理一水硬铝石型铝土矿的品位越来越低,其含硅矿物和含铁矿物的比例增加,出现了大量高硅高铁一水硬铝石型铝土矿,导致高硅高铁型拜耳法赤泥的产生。然而,现有沉降上述赤泥的商品絮凝剂一般只含羧基或氧肟酸基团,或虽然同时含有上述基团,但羧基和氧肟酸基团含量都太低,不能有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥。

[0003] 此外,1990年 Lewellyn 等在水溶液中用聚丙烯酰胺(PAM)合成含氧肟酸基团的絮凝剂,其氧肟酸基团含量最高仅达27%(Lewellyn M E, Spitzer D P. Preparation of modified acrylamide polymers. US:4902751[P]. 1990-02-20),不仅絮凝剂中的氧肟酸基团含量不高,并且该絮凝剂仅对铁含量高的拜耳法赤泥有较好的沉降分离效果。2003年卢红梅(卢红梅. 一种有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥的絮凝剂制备方法[J]. 矿业工程, 2003(4):35-38)在水溶液体系中制备絮凝剂,但该絮凝剂中氧肟酸含量最高仅达28%。2009年王姗姗等(王姗姗. 水溶性氧肟酸型高分子絮凝剂的研制[J]. 化工文摘, 2009, 03:29-30)在水溶液合成体系中以聚丙烯酰胺为原料以盐酸羟胺为改性剂合成氧肟酸型絮凝剂,但该絮凝剂中的氧肟酸基团含量未知,且该絮凝剂仅能用于处理油田污水站中的含油污水。

[0004] 上述文献中关于聚丙烯酰胺的氧肟化改性反应大多旨在提高其氧肟酸基团含量,作用于含铁矿物,对高硅高铁型拜耳法赤泥沉降分离用絮凝剂未见文献报道。

[0005] 2007年刘明久等(刘明久, 谢声礼, 侯念胜. 拜耳法赤泥沉降絮凝剂的制造方法. CN101117262[P]. 2007-07-25)以聚丙烯酰胺为原料,在碱性条件下水解5~24小时,之后与盐酸羟胺进行氧肟化反应,其中酰胺基团与羟胺摩尔比0.36~0.98,反应温度在70~85℃,3-7小时,然后进行曼尼希反应,制备了含氧肟酸基团的两性离子型聚丙烯酰胺。但该絮凝剂实际应用过程中仍难以达到对高硅高铁型拜耳法赤泥的高效絮凝要求;另一方面,由于赤泥沉降分离是在95~100℃强碱性条件下进行,季铵盐阳离子基团在强碱性条件下以季铵碱形式存在,而季铵碱在95~100℃条件下易分解,失去絮凝作用(Zhang Kunyu, Hu Huiping, et al. Thermal decomposition behaviour of polyacrylamidomethyltrimethyl ammonium chloride in red mud separation process[J]. J. Cent. South Univ. Technol. 2008(15):808~813)。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种氧肟酸和羧基含量都高且能有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥的絮凝剂的制备方法,该制备方法简单,且适用于工业化生产。

[0007] 本发明的技术方案

[0008] 一种有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥的絮凝剂的制备方法,加水溶解聚丙烯酰胺,得到聚丙烯酰胺溶液;在惰性气体气氛下,将盐酸羟胺溶于 NaOH 溶液中,得到盐酸羟胺溶液;再将上述聚丙烯酰胺溶液和盐酸羟胺溶液混合,反应;所述盐酸羟胺中的羟胺基团与聚丙烯酰胺中酰胺基团的摩尔比为 1.2 ~ 1.5,反应过程中的 pH 为 13 ~ 14,反应温度为 90 ~ 100°C,反应时间为 24 ~ 48h。

[0009] 在惰性气体气氛下,优选将盐酸羟胺溶于等摩尔比的 NaOH 溶液中。

[0010] 上述聚丙烯酰胺的质均分子量优选为 2000 ~ 3000 万,特性粘度优选为 1200 ~ 1750mL/g。

[0011] 反应过程中的 pH 优选通过加入浓度为 20 ~ 40g/L 的氢氧化钠溶液调节。

[0012] 在反应过程中边搅拌边反应,搅拌时的转速优选为 45 ~ 60r/min。

[0013] 在上述反应完成后,进一步向反应体系中加入无水乙醇,并用无水乙醇洗涤数次至洗涤液接近中性,在 50 ~ 60°C 真空干燥 15 ~ 20h 后得到固体产品。

[0014] 本发明的有益效果

[0015] 本发明对现有技术的制备方法和反应条件进行了进一步优化。在本发明的反应条件下,能够在控制氧肟化的同时能够增加水解度,制备得到氧肟酸和羧基含量分别高达 39.8% 和 47.6% 的絮凝剂。该絮凝剂能有效沉降分离高硅高铁型拜耳法赤泥。具体的,制备该絮凝剂时,以聚丙烯酰胺为原料,采用氧肟酸化和水解同时进行的一锅法合成工艺,制备得到氧肟酸和羧基含量均高的絮凝剂,该合成步骤简单,且对我国现今低品位高硅高铁一水硬铝石型铝土矿拜耳法生产中赤泥的沉降分离有着良好的效果,克服了氧化铝生产工业需要添加多种絮凝剂用于赤泥沉降分离的难题,降低了成本,满足工业要求。

## 具体实施方式

[0016] 以下实施例旨在对本发明作进一步说明,而不是对本发明的限定。

[0017] 实施例 1

[0018] 不同反应 pH 条件下制备同时含氧肟酸和羧基的絮凝剂

[0019] 1) 将高分子量聚丙烯酰胺(质均分子量为 2000 ~ 3000 万、特性粘度为 1200 ~ 1750mL/g) 于 50°C 真空干燥箱干燥 12h 后称取 3.505g 加入到 250mL 三颈圆底烧瓶中,加入 100mL 蒸馏水,在 40°C 水浴、45 ~ 60r/min 机械搅拌 3h 使高分子量聚丙烯酰胺溶解完全;

[0020] 2) 在氮气气氛下,将盐酸羟胺溶于等摩尔比的氢氧化钠溶液中,用滴液漏斗将其缓慢滴加到步骤 1) 所得的聚丙烯酰胺溶液中,控制盐酸羟胺与聚丙烯酰胺中酰胺基团的摩尔比为 1.2 ~ 1.5;

[0021] 3) 整个反应过程控制条件:45 ~ 60r/min 机械搅拌,用 20 ~ 40g/L 的 NaOH 调节水溶液反应体系 pH 为 13 ~ 14,反应温度为 90°C,反应时间为 48h;

[0022] 4) 反应完成后,用无水乙醇重沉淀反应产物,并用无水乙醇洗涤数次至洗涤液接近中性,滤饼在 50 ~ 60°C 真空干燥 15 ~ 20h 后得到固体产品。

[0023] 实施例 2

[0024] 不同反应温度条件下制备同时含氧肟酸和羧基的絮凝剂

[0025] 除了反应过程条件为:反应体系 pH 为 14,反应温度为 90 ~ 100°C,反应时间为 48h

外,按照实施例 1 同样的方法,制备得到絮凝剂。

[0026] 实施例 3

[0027] 不同反应时间条件下制备同时含氧肟酸和羧基的絮凝剂

[0028] 除了反应过程条件为:反应体系 pH 为 14,反应温度为 90℃,反应时间为 24 ~ 48h 外,按照实施例 1 同样的方法,制备得到絮凝剂。

[0029] 对比例 1

[0030] 低碱度条件下制备的絮凝剂

[0031] 除了反应过程条件为:反应体系 pH 为 3 ~ 8,反应温度为 90℃,反应时间为 48h 外,按照实施例 1 同样的方法,制备得到絮凝剂。

[0032] 对比例 2

[0033] 低反应温度条件下制备的絮凝剂

[0034] 除了反应过程条件为:反应体系 pH 为 14,反应温度为 20 ~ 60℃,反应时间持续 48h 外,按照实施例 1 同样的方法,制备得到絮凝剂。

[0035] 对比例 3

[0036] 反应时间较短条件下制备的絮凝剂

[0037] 除了反应过程条件为:反应体系 pH 为 14,反应温度为 90℃,反应时间持续 5 ~ 15h 外,按照实施例 1 同样的方法,制备得到絮凝剂。

[0038] 对比例 4

[0039] 采用先水解再氧肟化条件下制备的絮凝剂

[0040] 1) 将高分子量聚丙烯酰胺(质均分子量为 2000 ~ 3000 万、特性粘度为 1200 ~ 1750mL/g)于 50℃真空干燥箱干燥 12h 后称取 3.505g 加入到 250mL 三颈圆底烧瓶中,加入 100mL 蒸馏水以及氢氧化钠。其中聚丙烯酰胺与氢氧化钠的重量比为 1:0.06 ~ 0.12,在 50℃水解反应 7h;

[0041] 2) 待聚丙烯酰胺冷却后滴液漏斗将其缓慢滴加加盐酸羟胺,盐酸羟胺与聚丙烯酰胺中酰胺基团的摩尔比为 1.2 ~ 1.5,用 20 ~ 40g/L 的 NaOH 调节 pH 值到 12,升温到 70℃反应 7h;

[0042] 3) 反应完成后,用无水乙醇重沉淀反应产物,并用无水乙醇洗涤数次至洗涤液接近中性,滤饼在 50 ~ 60℃真空干燥 15 ~ 20h 后得到固体产品。

[0043] 产品中氧肟酸基团、羧基和酰胺基团含量的测定

[0044] 用电导滴定法测量产品中羧酸钠和氧肟酸钠阴离子基团的总含量,用凯氏定氮法测量产品中的含氮量,转化为氧肟酸钠和酰胺基团部分的含量。两种方法结合可以测得产品高分子链中三种官能团的比。

[0045] 即:称取 0.1g 左右的产品,精确到 0.0001g。将产品放到小烧杯中,加蒸馏水搅拌使其溶解,溶解完全后定容到 150mL。不断搅拌下用稀盐酸标准溶液滴定,记录电导率随盐酸加入体积的变化。以盐酸体积为横坐标,以电导率为纵坐标作滴定曲线,找出两条拟合直线的交点即为滴定终点,即为消耗的盐酸标准溶液的体积,并由此计算产品中的氧肟酸钠和羧酸钠基团的总摩尔数。合成的 HPAM 絮凝剂中氧肟酸基团、羧基、酰胺基团的含量可以由下面三个关系式计算出来:

[0046]  $x+y+z=1$  (1)

$$[0047] \quad \frac{m_1(x+y)}{94x+109y+71z} = c_1v_1 \times 10^{-3} \quad (2)$$

$$[0048] \quad \frac{m_2(y+z)}{94x+109y+71z} = 5c_2v_2 \times 10^{-3} \quad (3)$$

- [0049] x, y, z—羧酸钠基团、氧肟酸钠基团、酰胺基团的百分摩尔数；
- [0050] 94, 109, 71—羧酸钠基团、氧肟酸钠基团、酰胺基团的摩尔质量；
- [0051] m<sub>1</sub>—测电导率时称量的产品质量(g)；
- [0052] c<sub>1</sub>—测电导率时滴定所用盐酸标准溶液的浓度(mol/L)；
- [0053] v<sub>1</sub>—测电导率时滴定消耗的盐酸标准溶液的体积(mL)；
- [0054] m<sub>2</sub>—凯氏定氮时称量的产品质量(g)；
- [0055] c<sub>2</sub>—凯氏定氮时滴定所用盐酸标准溶液的浓度(mol/L)；
- [0056] v<sub>2</sub>—凯氏定氮时滴定消耗的盐酸标准溶液的体积(mL)。

[0057] 性能测试

[0058] 使用实施例与对比例中制备的絮凝剂对国内某高硅高铁—水硬铝石型铝土矿拜耳法溶出矿浆中赤泥的沉降分离效果。赤泥中主要含 20 ~ 25% 赤铁矿、18 ~ 21% 针铁矿、34 ~ 40% 水化石榴石、8 ~ 10% 钙霞石、2% 钛酸钙。分离实验前，将铝土矿拜耳溶出矿浆稀释，赤泥浆液固含为 86g/L，浆液主要成分为 Na<sub>2</sub>O<sub>k</sub>108.51g/L, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>113.75g/L, Na<sub>2</sub>O<sub>r</sub>129.67g/L。

[0059] 赤泥沉降分离效果实验操作为：取 200mL 煮沸的赤泥浆料到 250mL 的带刻度沉降管(Φ30×250mm)中，沉降管置于 95℃ 的恒温玻璃水槽中恒温 5min 后添加 50ppm 实施例中产品的 0.1% 的絮凝剂溶液。用注射器吸取一定体积的絮凝剂溶液加到沉降管中，用自制不锈钢网孔搅拌器上下提拉几次，使絮凝剂混合分散均匀，同时按下秒表计时，观察记录固液界面下降的高度，沉降 30min 后测上层清液的浊度。本实验以沉降前 5 分钟内的平均沉降速度评价赤泥的沉降速度，沉降 5min 时的上清液层高度与沉降时间的比值即为前 5min 平均沉降速度。沉降 30min 后，用 WGZ-3 型散射光浊度仪测定上清液浊度。

[0060] [表 1]

[0061]

	反应条件			基团含量 (%)		前 5 分钟 平均沉降 速度 (m/h)	30 分钟时 上清液浊 度 (NTU)
	反应 pH	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	氧肟酸	羧基		
实 施	13	90	48	35.2	39.5	2.5	63
例 1	14	90	48	39.8	47.6	3.0	33
对 比	3	90	48	<3	26.2	1.3	575
例 1	8	90	48	8.4	15.3	0.6	660

[0062] 表 1 为不同反应 pH 条件下制备的絮凝剂，其氧肟酸、羧基含量与赤泥沉降分离效

果的关系。

[0063] [表 2]

[0064]

	反应条件			基团含量 (%)		前 5 分钟 平均沉降 速度 (m/h)	30 分钟时 上清液浊 度 (NTU)
	反应 pH	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	氧肟酸	羧基		
实 施	14	90	48	39.8	47.6	3.0	33
例 2	14	95	48	35.4	45.5	2.2	72

[0065]

	14	100	48	34.4	39.7	2.3	67
对 比 例 2	14	20	48	12.8	25.9	1.1	332
	14	40	48	15.5	24.7	1.6	256
	14	60	48	20.2	26.1	1.7	187

[0066] 表 2 为不同反应温度条件下制备的絮凝剂,其氧肟酸、羧基含量与赤泥沉降分离效果的关系。

[0067] [表 3]

[0068]

	反应条件			基团含量 (%)		前 5 分钟 平均沉降 速度 (m/h)	30 分钟时 上清液浊 度 (NTU)
	反应 pH	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	氧肟酸	羧基		
实 施 例 3	14	90	24	25.6	39.3	2.1	116
	14	90	36	32.9	44.6	2.0	74
	14	90	48	39.8	47.6	3.0	33
对 比 例 3	14	90	5	7.9	22.4	0.7	621
	14	90	10	15.6	25.5	0.9	412
	14	90	15	19.1	28.5	1.0	298

[0069] 表 3 为不同反应时间条件下制备的絮凝剂,其氧肟酸、羧基含量与赤泥沉降分离效果的关系。

[0070] 由表 1 表 3 可以看出,相对对比例,本发明所制得的絮凝剂的氧肟酸和羧基的含量均更高,沉降速度更快,沉降效果更好。

[0071] [表 4]

[0072]

		反应条件			基团含量 (%)		前 5 分钟 平均沉降 速度 (m/h)	30 分钟时 上清液浊 度 (NTU)
		反应 pH	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	氧肟酸	羧基		
氧肟化水解同时进行		14	90	48	39.8	47.6	3.0	33
对比例 4	水解	12	50	7	14.5	46.1	1.2	389
	氧肟化	12	70	7				

[0073] 表 4 为不同反应流程的条件下制备的絮凝剂,其氧肟酸、羧基含量与赤泥沉降分离效果的关系

[0074] 由表 4 可以看出,相对于先水解再氧肟化的方法,本发明的氧肟酸化和水解同时进行的一锅法合成工艺所制得的絮凝剂,其氧肟酸基团含量远高于前者,在对赤泥的沉降效果上显示出更好的性能。