(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102471083 B
(45)授权公告日 2015.05.06

(21)申请号 201080029742.7
(22)申请日 2010.07.01
(30)优先权数据
12/495,914 2009.07.01 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.12.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/040697 2010.07.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/002952 EN 2011.01.06
(73)专利权人 纳尔科公司
地址 美国伊利诺斯州
(72)发明人 D·L·库兹涅索夫 J·刘
K·R·科尔曼 R·T·切斯特
J·D·基尔迪
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 杨昀
(51)Int.Cl.
C01F 7/02(2006.01)
C01F 7/34(2006.01)
C01F 7/46(2006.01)
C01B 13/36(2006.01)
(56)对比文件
CN 101443274 A,2009.05.27,权利要求书第1-2页权利要求1-2、11和15.
CN 101443274 A,2009.05.27,权利要求书第1-2页权利要求1-2、11和15.
CN 88101926 A,1988.10.26,说明书第3页第3段.
EP 0930270 A1,1999.07.21,说明书第3页第0015-0016段、第0025段.
审查员 费良浩

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

促进由沉淀液体生产晶体附聚物的组合物和方法

(57)摘要

本发明涉及从沉淀液体结晶过程中增加高质量产品产出的方法,其通过氢氧化铝回收方法(如拜尔工艺)示例。本发明是增加液体中沉淀尺寸的方法。在一个实施方式中,本发明涉及加入到沉淀过程中的晶体生长修饰组合物的用途,其用于增大所述沉淀的三水合氧化铝的粒径分布。

CN 102471083 B

1. 一种促进由沉淀液体结晶生产晶体附聚物的组合物，所述组合物包括：合并在一起形成乳液的一种表面活性剂或表面活性剂的混合物、含量高于 15％的油以及水，其中所述表面活性剂为天然或合成来源的一种或多种脂肪酸或其盐或其酯或其酰胺，所述脂肪酸选自妥尔油脂肪酸、硬脂酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸、桐酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、十六烷酸、十八烷二酸、十六烷二酸、这些脂肪酸的混合物或这些脂肪酸与其它具有 8-35 个碳原子的烃链的饱和和 / 或不饱和脂肪酸的混合物，所述油包括一种或多种下述物质：脂族或芳族烃、酮、醚、酯、单或多元醇和 / 或羧酸，所述表面活性剂、油和水一起合并入粒径为 10-600nm 的微乳剂。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述一种表面活性剂或表面活性剂的混合物包括选自但不限于下组的共溶剂：聚氧烷烯均聚物和共聚物、直链或支链单和多元脂肪醇或芳香醇、及其单体、寡聚或多聚的烷氧基化物。

3. 如权利要求 1 所述的组合物，其特征在于，所述组合物包括：含量为 0.1-30％的脂肪酸、其酯、酰胺或前体的混合物；含量为 15.1-50％的矿物油；以及水。

4. 一种促进由沉淀液体结晶生产和回收晶体附聚物的方法，所述方法包括：

(i) 向所述沉淀液体添加有效量的如权利要求 1 所述的晶体生长修饰组合物以增大所述晶体附聚物的粒径；

(ii) 通过所述沉淀液体分配所述晶体生长修饰组合物；和

(iii) 从所述液体中沉淀晶体附聚物。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述晶体生长修饰组合物用在拜尔工艺的沉淀液体结晶中。

6. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述晶体生长修饰组合物在所述拜尔工艺的一个或多个下述阶段中添加入所述沉淀液体中：

(i) 加入沉淀进料液体，

(ii) 加入晶种浆液，和

(iii) 加入沉淀罐中

(iv) 加入沉淀罐的现有输入流中。

7. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述晶体生长修饰组合物通过常规、高剪切或超声混合途径分布在所述沉淀液体中。

促进由沉淀液体生产晶体附聚物的组合物和方法

发明领域

[0001] 本发明涉及改善从氢氧化铝生产过程（如拜尔工艺）中回收铝值（aluminum value）的组合物。具体地，本发明涉及提供增大氢氧化铝产物粒径的组合物和方法。

[0002] 发明背景

[0003] 氢氧化铝通过已充分建立的方法（如拜尔工艺）以工业规模生产。沉淀法操作员优化其方法以从铝酸盐加工液体中获得最大的可能产量，并同时尝试实现氢氧化铝产物的特定晶粒大小分布。在大多数情况下，获得相对较大晶粒大小的产物并相应地限制非常细小的晶体的含量是有利的，因为这有益于生产铝金属所需的后续步骤。生产常受到进行结晶和沉淀时的加工条件的限制。这些加工条件在工厂或车间（plant）之间各有不同，所述加工条件包括但不限于，温度分布、投种、接种晶体表面积、二氧化碳或废气的净化、液体加载、液体纯度等。

[0004] 已付出了诸多努力去发现能限制负面影响粒径的因素的化学添加剂和方法，以实现氢氧化铝产物的最优化的经济回收。

[0005] 除了世界范围内持续不断进行的开发，工业上仍保持对上述工艺更加经济的解决方案的需求。本发明提供适于获得具有增大的粒径的氢氧化铝晶体的该种解决方案。

发明内容

[0006] 为了满足上述的工业需求，开发了获得具有增大的粒径的氢氧化铝晶体的方法和组合物。

[0007] 根据本发明方法，在加工中混合并引入有效量的所述合适组合物以获得所需变化。所述组合物以其原始形式引入而不经进一步制备。

[0008] 本发明的主要实施方式是由含多于 15％烃油的乳剂代表的晶体生长修饰剂组合物。该乳剂的其它关键成分为表面活性剂或表面活性剂混合物，剩余成分是水。

具体实施方式

[0009] 下述为本说明书通篇使用的应用于相关术语的定义。

[0010] A：代表用 g/L Al_2O_3表示的铝浓度

[0011] C：代表用 g/L Na_2CO_3表示的氢氧化钠或苛性物浓度

[0012] S：代表用 g/L Na_2CO_3表示的碱总浓度

[0013] A/C：表示氧化铝与苛性物之比

[0014] CGM：该首字母缩略词代表“晶体生长修饰剂”

[0015] 油载体：描述可由脂族或芳族化合物组成的疏水性液体，如石蜡油、环烃油或燃料油。

[0016] 脂族醇生产中剩余的底部或残余废料也代表合适的疏水性液体。

[0017] 适于用作油载体的材料可以纯的形式或以任何比例的混合物的形式使用。所述油载体仅需作为所述表面活性剂或表面活性剂混合物的溶剂和具有安全地高于进行沉淀的

热铝酸盐液体的温度（约 80℃，176 ℉）的沸点。

[0018] 重量百分比：100 克所述组合物或混合物中一种试剂的总重量分数。+45 μm 部分的百分比的提高（-325 目）：所有样品中的响应是所述三水合氧化铝产物的 +45 μm 部分的百分比的提高（工业上通常监控的尺寸）。提高越大，生产大尺寸晶体中所述 CGM 的性能越好。

[0019] 有效量：有效量被视为是能获得粒径分布增加的任何添加剂的任何剂量，所述分布用所述三水合氧化铝产物的 +45 μm 部分的百分比变化测量。

[0020] 沉淀液体：表示氧化铝生产工艺的氢氧化铝沉淀步骤中的含铝酸盐液体。所述铝酸盐液体可指本领域普通技术人员已知的各种术语，例如母液、粗液 (green liquor) 和氢氧化铝沉淀进料。拜尔工艺是氧化铝生产工艺的示例。

[0021] 所述术语沉淀液体还可包括在烧结 - 碳酸化过程中或组合的拜尔 - 烧结工艺中用于分解反应的铝酸盐溶液，这些工艺通过本领域技术人员已知的方法完成，例如美国专利号 4,256,709 和 3,642,437 和俄罗斯专利号 2,184,703、2,257,347 和 2,181,695 中所述方法，其通过引用纳入本文。

[0022] 如授予纳尔科公司 (Nalco) 的美国专利号 4,737,352 所述，该发明在实践中不受涉及专有工艺参数的不同专有沉淀技术的影响。这非常重要，因为其确立了：不论沉淀槽内保持何种专有工艺参数，本发明在实际应用中仅需要组合所计划的处理。

[0023] 沉淀进料液体：指流入氢氧化铝沉淀过程的沉淀器的沉淀液体。

[0024] 虽然本发明可有许多不同形式的实施方式，但本公开将详细描述本发明优选实施方式，应理解本公开应被认为是本发明原理的示例，而不旨在将本发明的广义方面限制在所述实施方式中。

[0025] 本发明的 CGM 乳剂含三种基本成分：

[0026] A1：表面活性剂或表面活性剂混合物

[0027] A2：含量大于 15％的油载体

[0028] A3：水。

[0029] 其它组分也可以各种浓度存在，但这三种基本组分组成该 CGM 乳剂的关键成分。

[0030] 成分 A1 中的表面活性剂优选妥尔油脂肪酸，但存在大量等同物。因此，所述表面活性剂可为具有至少一种饱和或不饱和四碳烷基骨架的脂肪酸，其具有或不具有直接或通过琥珀酸烷基连接键连接的一种或多种羧酸、酯、酸酐或硫酸盐表面活性剂官能团。所述脂肪酸优选可含有连接有至少一种上述官能团的至少一种八碳骨架。

[0031] 成分 A1 可含具有直链或支链碳链或其混合物的 C8-C35 不饱和或饱和脂肪酸。

[0032] 在不饱和酸中，优选棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸、桐酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸等。可使用上述不饱和一元酸的任何组合。在饱和脂肪酸中，优选具有直链的酸，例如十八烷酸（硬脂酸）、十六烷酸（棕榈酸）、十八烷二酸和十六烷二酸、其混合物或与具有 8-35 个碳原子的烃链的其它饱和（和 / 或不饱和）脂肪酸的混合物。在所属配方中，所述脂肪酸还可以其与 C1-C4 醇的酯的形式使用，包括但不限于甲酯或乙酯。

[0033] 此外，所述脂肪酸的天然酯也可用作成分 A1，其包括植物或动物源粗制或加工的甘油三酯油，如大豆油、亚麻籽油、蓖麻油、脱水蓖麻油、玉米油、红花油、葵花子油、芥花籽油、鱼油、猪油、牛油、奥蒂油、桐油、和妥尔油或其组合。合适的加工油可为经如下方式加工

的油：精炼，热聚合，异构化－偶联，沸腾，吹制，环氧化作用，脱水，与选自但不限于丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酰胺、丙烯腈、乙烯基羧酸酯类和卤乙烯、其混合物和其盐类的烯键单体共聚。在一个示例性的实施方式中，合适的油可为：获自例如美国伊利诺伊州迪凯特的亚瑟丹尼尔米德兰公司（Archer Daniels Midland Company，Decatur，IL，USA）的粗制或精制的油；获自例如美国明尼苏达州的卡吉尔公司（Cargill Inc.，MN，USA）的棕色和煮沸植物油；获自例如美国宾夕法尼亚州的ATOFINA化学公司（ATOFINA Chemicals，Inc，PA，USA）的商标名为Vikoflex ®的环氧油；获自例如美国伊利诺伊州的G.R.O′ Shea公司（G.R.O′ Shea Company，IL，USA）的商标名为Castung的脱水蓖麻油；获自例如美国宾夕法尼亚州的萨托默公司（Sartomer Company，PA，USA）的丙烯酸大豆油（acrylated soybean oil）。

[0034] 成分A1的脂肪酸酰胺优选由具有烷基多胺的脂肪酸的缩合产物代表。合适的烷基多胺可示例为但不限于乙烯二胺、二亚乙基三胺和三亚乙基四胺。

[0035] 成分A1也可包括其它离子或非离子表面活性剂或其混合物。所述离子表面活性剂包括阴离子型、两性离子型和阳离子型表面活性剂。

[0036] 在一个示例性实施方式中，可通过使用诸如氨、胺、或碱等碱类来“盐析”成分A1的可水解表面活性剂（由此将乳剂制剂的pH提高到高于7）以协助形成本发明的乳剂。

[0037] 可在本发明乳剂中加入共溶剂以提高其稳定性。合适的共溶剂可选自下组，该组包括但不限于：聚氧烷烯均聚物和共聚物、直链或支链单和多元脂肪醇或芳香醇、及其单体、寡聚、或多聚的烷氧基化物。

[0038] 在本发明的主要实施方式中，将本发明的CGM组合物制备为油包水或水包油乳剂。

[0039] 为了成功应用，CGM组合物必需在沉淀环境下均匀分布以确保其无阻碍地接触细微粒。将传统无水CGM制剂制备为功能性成分在油载体中的溶液。所述油载体是帮助所述CGM产物在粗液或晶种浆液流中分配所必需的。此外，为了将油制剂均匀混合在基于水的沉淀液体中，需要有效的机械能。这样，本发明乳剂与无水制剂相比具有独特的优势。由于化学力的作用，这些乳剂的功能性成分已分散在水环境中。这些化学力协助机械力更快速并更均匀地在加工流中分布所述CGM产物。这些化学力的利用还可降低CGM制剂中载体油的含量而不用牺牲性能。这继而对关心加入到其沉淀循环的外源烃类用量的工厂或车间有益。

[0040] 更长链的饱和脂肪酸（如硬脂酸）在室温为固体，且难以用其制成液体制剂。应用其它适合的材料（如非水或油溶性脂肪酰胺）时也一样，但当用在乳剂中时，可以广泛的浓度范围纳入CGM产物中。

[0041] 优选将本发明CGM制剂制备为微乳剂。微乳剂在结构上与常规乳剂显著不同。常规乳剂由水中分离的油滴或油中分离的水滴组成，这两相间会急剧转变。微乳剂的粒径为10-600nm，从而其看起来为透明或带乳光的单相制剂。

[0042] 不同于常规乳剂，微乳剂是热力学稳定的。这意味着当所述组分混在一起时微乳剂自发形成，且只要所述组分是完整的其就能保持稳定。因此，它们的制备可简化为简单揉合而不需要昂贵的高能量混合。微乳剂还不易分离或沉降，这使其可稳定的长期保存。微乳剂暴露在冷冻或高温后，仅需温和混合即可重建。

[0043] 本发明乳剂设计为包含多于15％油载体。较早期的研究人员（即美国专利#06168767）发现CGM组合物能由可含水但优选基本不含水、而含不多于15重量％的油载体的表面活性剂混合物制备。下述实施例中进行该争论点的彻底研究。其显示出多于15％油载体的存在对CGM制剂的高性能至关重要。

[0044] 乳化的晶体生长修饰剂可通过各种途径导入沉淀液体。在一个实施方式中，乳化的晶体生长修饰剂在拜尔工艺的下述步骤加入所述沉淀液体：a）加入沉淀进料液体，b）加到导入沉淀罐的晶种浆液或其它输入流中，c）直接加入沉淀罐，和d）其组合。

[0045] 乳化的晶体生长修饰剂可通过各种添加方式（如组合物的管线内注入（in-line injection））加入所述沉淀液体。

[0046] 产生期望的效果需要的晶体生长修饰剂的含量取决于所述沉淀过程参数。多时情况下，所述含量由沉淀液体中可用的水合氧化铝固体的表面积决定。所述固体含氢氧化铝，其在沉淀液体分解期间作为晶种引入或作为新晶体或附聚物起源。晶体生长修饰剂的合适量为每平方米可用氢氧化铝晶种面积约0.01-约30mg，且优选约0.1-约15mg/平方米。通常，可使用低于约8mg/平方米的CGM。

[0047] 在所述可用氢氧化铝面积不能可靠确定时，沉淀操作员可根据液流体积确定所述晶体生长修饰剂的剂量。该情况下，所述晶体生长修饰的剂量可为约0.01-约400mg/升沉淀液体，优选约0.05-约200mg/升沉淀液体。通常，可使用低于约100mg/升的CGM。

[0048] 向所述沉淀液体中加入所述晶体生长修饰剂产物基本上降低了所述拜尔工艺中形成的三水合氧化铝晶体细粉的百分比，从而提高了具有优化粒径的三水合氧化铝晶体的产量。

[0049] 提供下面的实施例是为了帮助理解本发明，而不构成对其范围的限制。

实施例

[0050] 参考以下实施例可更好地理解上述内容，以下实施例是用来说明实施本发明的方法，而不是用来限制本发明的范围。

[0051] 沉淀测试过程：用获自氧化铝工厂或车间的新鲜母液或用通过添加三水合氧化铝到工厂或车间废液中制备的再造母液运行各组测试。所有测试中使用的标准起始液体A/C比为0.66-0.72到0.66-0.75。

[0052] 所有沉淀测试在英乔尼科斯（Intronics）控温水浴中，以约10-15rpm的转速，在末端对末端旋转的250-mL Nalgene®瓶中进行。将约200mL液体经精确称重装入一系列瓶中。将添加剂（当需要时）按剂量加入合适的瓶子，然后将所有所述瓶子置于旋转浴中，在给定的测试温度下平衡（～20分钟）。平衡后移出瓶子，快速投入所需量的晶种，并立即放回所述水浴。该瓶子持续旋转给定的测试时间。

[0053] 完成测试后，将瓶子从所述浴中移出，在所剩浆液中加入10mL葡萄糖酸钠溶液(400g/L)，并搅拌均匀以防止任何进一步的沉淀。通过真空过滤收集固体，并用热去离子水彻底清洗，在110℃干燥。在马尔文（Malvem）粒径测定器上用本领域已知的激光衍射法测量粒径分布。从沉淀产物中晶粒大小大于45μm的颗粒百分比相对于未加添加剂(undosed)的对照样品的增加推断CGM对所述粒径分布的影响。

[0054] 实施例1

[0055] 本测试使用上述沉淀过程。所述液体为 A/C = 0.711 的新鲜母液。CGM 剂量为 50ppm。标准晶种投种为 75g/L。所述晶种为获自密歇根州绍斯菲尔德的 R.J. 马纱公司 (R.J.Marshall Company,Southfield,MI) 的 DF225 三水合氧化铝。在 75℃进行 5 小时测试。

[0056] 表 1 列出了采用不同油载体含量的本发明微乳剂的组成和性能。所列的所有制剂的表面活性剂、油和其它组分相同。所列 +45um 部分%数据为三份样品的平均值。

[0057] 表 1. 增加油含量对 CGM 乳剂制剂性能的影响。

[0058]

处理	组成				% +45um
	表面活性剂	油	水	其它组分	
未加添加剂对照					**60.2**
乳剂 A	**15**	**0**	**71**	**14**	**62.2**
乳剂 B	**15**	**15**	**56**	**14**	**65.2**
乳剂 C	**15**	**30**	**41**	**14**	**67.7**
乳剂 D	**15**	**45**	**26**	**14**	**67.3**
乳剂 E	**15**	**60**	**11**	**14**	**67.4**

[0059] 结果显示相对于未加添加剂的对照样品，使用非油载体的乳剂 A 提供的 +45um 部分%增长最低，从而其 CGM 制剂活性最低。令人意外的是，尽管所述油单独使用时对粗化三水合物沉淀没有活性，但当乳剂制剂含浓度增加的油时，该油导致 CGM 活性提高。

[0060] 实施例 2

[0061] 本实施例证明与未加添加剂的对照样品相比，通过消除制剂 (制剂 1) 中水含量而最大化油组分含量能产生提高 +45um 部分%的有效 CGM。然而发现油含量显著减少但具有合适比例的三种重要组分表面活性剂、油和水的乳剂配方同样有效。

[0062] 将本实施例中所有乳剂制备为由相同表面活性剂、油和添加剂组分组成的澄清微乳剂。无水制剂 1 也用所述乳剂中使用的相同表面活性剂和油。

[0063] 本测试采用前述沉淀过程。所述液体为 A/C = 0.707 的新鲜母液。CGM 剂量为 50ppm。采用与实施例 1 相同的晶种类型和投种、持续时间和温度进行试验。所列 +45um 部分%数据为三份样品的平均值。

[0064] 表 2 :与无水制剂相比的乳剂性能。

处理	组成				% +45um
	表面活性剂	油	水	其它组分	
未加添加剂对照					**65.3**
制剂 1	**15**	**85**	**0**	**0**	**71.2**
乳剂 F	**15**	**20**	**41**	**24**	**71.5**
乳剂 G	**15**	**20**	**36**	**19**	**71.2**

[0065]

[0066] 实施例 3

[0067] 在与前述实施例相同条件下,采用不同批次 A/C = 0.707 的新鲜母液测试一系列 CGM 乳剂组合物。采用与实施例 1 相同的晶种类型和投种、持续时间和温度进行试验。表 3 所列 +45um 部分%数据为三份样品的平均值。

[0068] 表 3 显示与无水制剂 2 相比的乳剂组成。所述乳剂用与无水制剂 2 中所用不同的表面活性剂制备。然而,尽管油含量较低,但乳剂制剂在沉淀产物粗化中显示出相同或更有效的效果,从而与所述未加添加剂的对照样品相比,其 +45um 部分%提高得更多。

[0069] 表 3. 与无水制剂相比的乳剂性能。

处理	组成				% +45um
	表面活性剂	油	水	其它组分	
未加添加剂对照					**67.0**
制剂 2	**15***	**85**	**0**	**0**	**74.2**
乳剂 L	**15**	**20**	**41**	**24**	**74.2**
乳剂 M	**15**	**20**	**36**	**19**	**76.2**

[0070]

[0071] *制剂 2 中的表面活性剂与乳剂 L 和 M 中所用的不同。

[0072] 实施例 4

[0073] 用前述相同的总条件测试一系列CGM制剂。用新鲜工厂或车间液体(plant liquor)和与前述实施例相同的晶种类型进行所述试验。晶种投种为150g/l,持续时间为4小时,且温度为80℃。起始液体A/C = 0.75,表4所列的+45um部分%数据为对照的三份样品的平均值和加入添加剂处理的两份样品的平均值。

[0074] 本实施例进一步证明可生产含表面活性剂混合物(达总组成的15%)、水和油的本发明乳剂,且该种制剂比无水制剂更有效。应注意该情况中所述无水制剂不是只含有表面活性剂/油混合物,而是还含有其它非水组分。下面的结果表明含35%水以及表面活性剂和油组分的乳剂N提供比制剂3和4更加有效的粗化。

[0075] 表4. 与无水制剂相比的乳剂产物性能。

[0076]

处理	组成(%w/w)				% +45um
	表面活性剂	油	水	其它组分	
未加添加剂对照					**80.0**
制剂3	**2**	**95**	**0**	**3**	**83.8**
制剂4	**5**	**92**	**0**	**3**	**84.0**
乳剂N	**15***	**17**	**35**	**33**	**86.0**

[0077] *表面活性剂混合物

[0078] 实施例5

[0079] 用前述相同的总条件测试CGM制剂。用与前述实施例相同的晶种类型进行所述试验。晶种投种为75g/l,持续时间为4小时,且温度为78℃。表5所列+45um部分%数据对所有处理为三份样品的平均值。

[0080] 本实施例再次证明含多于15%的油以及水和表面活性剂的乳剂性能为有效量CGM,且其表现与无水制剂5相同或更好。

[0081] 将本实施例中所有乳剂制备为透明微乳剂。

[0082] 表5. 与无水制剂相比的乳剂产物性能。

[0083]

处理	组成(%w/w)				% +45um
	表面活性剂	油	水	其它组分	
未加添加剂对照					**63.5**
制剂 5	**10**	**90**	**0**	**0**	**69.0**
乳剂 P	**15**	**16**	**44**	**25**	**67.9**
乳剂 Q	**15**	**25**	**35**	**25**	**69.5**
乳剂 R	**15**	**25**	**37.5**	**22.5**	**69.7**