

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C01F 7/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96197407.9

[43]公开日 1998 年 11 月 11 日

[11] 公开号 CN 1198724A

[22]申请日 96.10.28

[30]优先权

[32]95.10.31[33]US[31]08 / 550,908

[86]国际申请 PCT / US96 / 17250 96.10.28

[87]国际公布 WO97 / 16378 英 97.5.9

[85]进入国家阶段日期 98.4.2

[71]申请人 CYTEC技术有限公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 R · W · 科尔

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在拜耳法中通过添加异羟肟酸化聚合物
去除悬浮固体

[57]摘要

本发明提高了拜耳法中拜耳法初级沉降器进料速度和 / 或洗涤器序列初始阶段中的絮凝速度, 即通过令沉降器进料流或进入洗涤器序列第一阶段的进料流首先与 a) 含有异羟肟酸基团和 / 或其盐基团的低分子量聚合物接触, 然后与 b) 阴离子聚合物和另一种含有异羟肟酸基团的高分子量聚合物的混合物接触。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

- 1.一种改进的拜耳法生产氧化铝的方法，拜耳法产生一沉降器进料物流和—
进入洗涤器序列初始阶段、含有悬浮固体的物流，该改进方法包括 1)将所述物流
5 之一或两者与有效量的 A)含有异羟肟酸或其盐侧基、分子量低于约 7,000,000 的
第一水溶性聚合物混合，然后与 B)有效量的 i)丙烯酸水溶性阴离子絮凝剂和 ii)
含有异羟肟酸或其盐侧基、分子量高于所述第一聚合物的第二水溶性聚合物构成
的混合物混合，从而使悬浮固体絮凝，所述的混合物包含约 10 至约 90 重量百分
比的第二聚合物和约 90 至 10 重量百分比阴离子絮凝剂， 2)从物流中去除絮凝后
10 的悬浮固体。
 - 2.根据权利要求 1 所述的方法，其中的 A)和 B)被加在沉降器进料物流中。
 - 3.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的包含异羟肟酸或其盐基团的聚合
物衍生自包含酯、酰胺、酞或腈类侧基的聚合物。
 - 4.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第一聚合物的异羟肟酸化程度在约
15 1 至 100 摩尔百分比之间。
 - 5.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述阴离子絮凝剂为丙烯酸(盐)聚合物。
 - 6.根据权利要求 2 所述的方法，其中所述的阴离子絮凝剂是丙烯酸(盐)聚合
物。
 - 7.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的阴离子絮凝剂是丙烯酸(盐)聚合
20 物，所述的包含异羟肟酸或其盐基团的聚合物衍生自包含酯、酰胺、酞或腈类侧
基的聚合物。
 - 8.根据权利要求 7 所述的方法，其中所述的阴离子絮凝剂是丙烯酸(盐)聚合
物，所述的包含异羟肟酸或其盐基团的聚合物衍生自酰胺聚合物。
 - 9.根据权利要求 8 所述的方法，其中所述的丙烯酸(盐)聚合物是丙烯酸聚合
25 物，所述的酰胺聚合物是丙烯酰胺聚合物。
 - 10.根据权利要求 1 所述的方法，其中的 A)和 B)被加到进入洗涤器序列初始
阶段的物流中。
 - 11.根据权利要求 10 所述的方法，其中所述的絮凝剂是丙烯酸(盐)聚合物。
 - 12.根据权利要求 10 所述的方法，其中所述的含异羟肟酸或其盐基团的聚合
30 物衍生自包含酯、酰胺、酞或腈类侧基的聚合物。
 - 13.根据权利要求 10 所述的方法，其中所述的絮凝剂是丙烯酸(盐)聚合物，
所述的含有异羟肟酸或其盐基团的聚合物衍生自丙烯酰胺聚合物。

说明书

在拜耳法中通过添加异羟肟酸化 聚合物去除悬浮固体

5

本发明涉及利用拜耳法来生产氧化铝的方法。更具体地说，本发明涉及通过加快从沉降器溢流和/或洗涤器序列进料流去除悬浮固体而实现的拜耳氧化铝生产法的改进，即通过令沉降器进料流或进入洗涤器序列第一阶段的进料流先与 a) 含有异羟肟酸基团或其盐的低分子量聚合物接触，然后与 b) 阴离子聚合絮凝剂和另一种含有异羟肟酸基团或其盐的高分子量聚合物的混合物接触。

10

技术背景

最常用的氧化铝生产方法是拜耳法。在典型的工业规模拜耳法中，铝土矿原料被磨成细粉。然后将粉化后的矿石加入浆料混合器中，在浆料混合器中用废液和添加的苛性碱制备成固体含量为 50% 的浆料。然后稀释该铝土矿浆料，并传送到一系列浸煮器，在其中约 300-800 °F 和 100-2000 p.s.i. 的条件下，从矿石中提取出氧化铝总可得量的 98%，其中可能同时包含氧化铝的三水合和一水合形式。浸煮器的排放液流经一系列闪蒸罐或吹卸槽，在其中将浸煮后的浆料冷却至约 230 °F 并降至常压，同时回收热量和冷凝液。闪蒸后的铝酸盐溶液中含 1-2% 固体，其中包含铝土矿与用于浸煮矿石的碱性原料反应后留下的不溶性残留物和浸煮过程中沉淀出的不溶性成份。较粗的固体颗粒通常可用“捕沙”旋风分离器去除。为了将细小的固体颗粒与溶液分离，一般将浆料加到泥浆沉降器(又称滗析器、残留物增稠器或倾斜增稠器)的中心孔中，在其中接受絮凝剂例如聚丙烯酸(盐)聚合物的处理。随着泥浆的沉降，澄清的铝酸钠溶液，又称“青”液或“母”液，溢过位于泥浆沉降器顶端的堰，然后继续进行后续加工步骤。沉降下来的固体(“红泥”)从泥浆沉降器的底部排出，并通过一逆流清洗环路(又称“洗涤器序列”)以进一步回收铝酸钠和碳酸钠。从沉降器中溢出的铝酸盐溶液通常每升仍然含有 50 至 200 毫克(mg)的悬浮固体。然后通常通过过滤进一步澄清该溶液，以获得每升(L)含 10 毫克悬浮固体的滤液。然后从该滤液中沉淀出三水合氧化铝晶体形式的较纯的氧化铝。残留的液相或废液用补给的苛性碱再生后返回到初始浸煮步骤用作补给的矿石的浸煮剂。在通过过滤步骤之后，悬浮固体的含量必需足够低，以便通过沉淀步骤生成符合全部行业标准的氧化铝产品。

15

20

25

前文所述的不溶性成份最好以较快的速度从浆料中分离，以便增强拜耳法
的整体效率。该目的通常利用前文所述的大沉降器、滗析器、残留物增稠器等来达
到。分离过程本身必须彻底而完全，仅有少量残留物作为分散相残留在溶解的铝
酸盐溶液中。沉降器、滗析器、残留物(或倾斜)增稠器(后文统称“沉降器”)的直
5 径可能超过 49 米。其中有些是多层结构的，但是目前使用的几乎都是单层式的。
在操作中，沉降器的进料液被加在沉降器的当中，澄清后的溶液在外缘溢出。沉
降器进料液通过加料管加入沉降器，加料管伸入位于沉降器顶部中心的加料孔。
随着溶液径向流过沉降器，水平速度和垂直速度变得很慢，于是固体即红泥由于
其比重大于溶液而沉降到底部。沉降速度越快，可在沉降器中处理的物料就越
10 多。溢出沉降器的溶液中含有极少量的固体，而在底流中可含高达 35%的固体。
但是，溢流中包含了大部分作为产品回收的 Al_2O_3 。按一定角度安装了刮板的旋
转装置缓慢地将沉积在沉降器底部的固体刮到通常位于沉降器底部中心的锥形
排放口。沉降器进料液中的细小固体很缓慢地沉降，除非通过添加絮凝剂使之形
成直径通常为几毫米的絮凝体来加速其沉降。这样提高了质量与曳力之比，由此
15 使得絮凝体较快地沉降。来自沉降器的沉降固体然后在前述逆流清洗环路(洗涤器
序列)中接受处理，以通过洗涤进一步去除其中的红泥。为此，使用滗析系统，即
使用设计与沉降器类似的洗涤增稠器。洗涤操作分 10 阶段完成，固体物逆向流
动以回收可溶物，而溢流洗涤器序列每一阶段返回到它的前一阶段。加入洗涤器
序列各阶段的絮凝剂可提高固体的分离率，众所周知在前期阶段使用的絮凝剂不
20 同于近期阶段所使用的，参见例如本文引用参考的美国专利 4,678,585。为了回
收尽可能纯的产品，必须将沉降器的溢流澄清化。对溢流进行所谓的精制过滤
(polish filtration)(有时也称澄清压滤(clear pressing))，由此去除残留的固体。为此
也可以使用稳态过滤器。因为最终产品将被用于纯度至关重要的应用场合例如牙
膏，为使产品纯度尽可能高，一般希望将固体减至约 0.5mg/L 以下。

25 多年来，降低包含拜耳法沉降器溢流的物流中和进入洗涤器序列初始阶段，
即引入来自最后的沉降器的红泥浆料的第一分离阶段的物流中的悬浮固体含量
一直是一个主要问题。

在克服上述问题并切实加速悬浮固体从拜耳法物流中分离以及对组分实施
更有效的分离的方法中，其中之一是 1988 年 8 月 30 日美国专利 4,767,540 所揭
30 示的方法。在该专利中公开的是向拜耳法物流中单独或与阴离子絮凝剂一起加入
含有异羟肟酸或其盐侧基的水溶性聚合物。含有异羟肟酸基团的聚合物可以单
独、在加入阴离子絮凝剂之后、之前或同时加到拜耳法苛性铝酸盐操作物流中，

阴离子絮凝剂例如常用的聚丙烯酸盐聚合物。该处理方法被证明与当时的现有技术相比降低了操作物流中的悬浮固体含量。

但是，所述的美国专利 4,767,540 并没有公开本发明所述的在使用低分子量异羟肟酸化聚合物后再使用阴离子絮凝剂和高分子量异羟肟酸化聚合物的混合物。

发明概述

现在发现，处理进入拜耳法初级沉降器的进料(或浸煮器排放料)和/或进入洗涤器序列初级阶段的进料，即令所述料液先与 A)含有异羟肟酸侧基和/或异羟肟酸盐基团的低分子量聚合物接触，然后与 B)阴离子絮凝剂和另一种含有异羟肟酸或其盐基团的高分子量聚合物的混合物接触，具有意想不到的优点。

正如在洗涤器序列中过滤速度更快和/或红泥絮凝效率更高所显示的，按照该顺序加入添加剂可生成更为澄清的沉降器溢流。

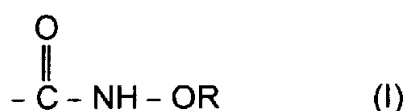
详细说明

根据本发明，提供的是一种在拜耳法中提高沉降器溢流的过滤速度和/或洗涤器序列初始阶段絮凝效率的方法，即在进入沉降器或进入洗涤器序列初始阶段的进料中加入 a)含有异羟肟酸基团或其盐的水溶性低分子量聚合物，然后加入 b)阴离子絮凝剂和另一种含有异羟肟酸或其盐基团的高分子量水溶性聚合物的混合物，由此去除残留的过滤后的固体。

本发明方法使用的阴离子絮凝剂较好的是丙烯酸均聚物或含有至少 80%摩尔百分比丙烯酸的丙烯酸共聚物，或者是其碱金属、碱土金属或铵盐，或者是以上所述的混合物。可用的丙烯酸实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸等。可以使用所述丙烯酸与可共聚单双键不饱和共聚单体例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等形成的共聚物 and 三元共聚物。较好的是，阴离子絮凝剂是某种丙烯酸盐的均聚物或共聚物。

本发明使用的水溶性阴离子絮凝剂和水溶性异羟肟酸化聚合物在拜耳法条件下都必须足够稳定有效，这些条件例如高温和强碱性条件，通常为 185-225 °F，80-400g/l 的总碱含量(以碳酸钠当量表示)。

任何水溶性的含异羟肟酸或异羟肟酸盐基团的聚合物均可用于本发明。对可用的聚合物最好的举例是含有结构式(I)侧基的那些：



其中的 R 是氢原子或阳离子。这类聚合物是本领域众所周知的，并可通过含有酯、酰胺、酐、腈等侧基的聚合物与羟胺或其盐的反应衍生得到。

本发明使用的可异羟肟酸化的聚合物的实例是丙烯酸类、甲基丙烯酸类、巴豆酸类等，酸性酯聚合物，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、巴豆酸甲酯等聚合而成的聚合物；马来酸酐及其酯的聚合物等；例如由丙烯酸腈等生成的腈类聚合物；例如由丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等生成的酰胺类聚合物。

异羟肟酸化的聚合物是本领域技术人员所熟知的，本文引用参考的前述美国专利 4,767,540 中具体地公开了其制备方法。通常，可以通过将含有活性侧基的聚合物溶液与羟胺或其盐在约 10 °C 至 100 °C 反应数小时来生产此类异羟肟酸化聚合物。除了羟胺或其盐与聚合物溶液反应之外，还发现聚合物胶乳可直接与羟胺或其盐反应。胶乳可以是例如丙烯酰胺和丙烯酸甲酯的共聚物、丙烯酸和丙烯酸甲酯的共聚物等。此时，羟胺或其盐主要与酯基反应形成异羟肟酸基团。

而且，还发现，由例如分散在油中的含水聚丙烯酰胺或丙烯酰胺/丙烯酸共聚物形成的逆乳液可以直接与羟胺或其盐反应生产含有异羟肟酸基团的高分子量聚合物，它们都可以在本发明方法中充分地发挥其作用。

异羟肟酸化的程度，即在此使用的聚合物中结构式 I 所示单元的浓度，在聚合物的约 1 至约 100 摩尔百分比之间，约 15 至约 90 摩尔百分比之间更好，约 20 至 80 摩尔百分比最好。

合适的羟胺盐包括硫酸盐、亚硫酸盐、磷酸盐、高氯酸盐、盐酸化物、乙酸盐、丁酸盐等。被异羟肟酸化的聚合物溶液的 pH 被事先调节至约 6.0 以上，约 10.0 以上更好。

任何在异羟肟酸化后能够令悬浮固体沉降的水溶性聚合物都可以用于本发明方法。所以，可以使用以上列举的单体的均聚物、共聚物 and 三元共聚物等。通过共聚反应可形成高达约 95 摩尔百分比的在此所用聚合物的合适的共聚单体包括丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸、马来酸酐、乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、丁二烯、苯乙烯以及其它前述的酯、酰胺和/或腈等，它们是本领域众所周知的，并且在前文引用的专利中有所描述，而且，这类共聚物、三元共聚物等在异羟肟酸化后是水溶性的。本发明使用的异羟肟酸化聚合物的重均分子量在约 1×10^4

至约 3×10^7 之间。羟化聚合物的分子量最好通过控制被异羟肟酸化聚合物的分子量来控制，例如通过在聚合物反应中使用链长调节剂，例如硫醇。

根据本发明，首先加列拜耳法沉降器进料和/或初始洗涤器阶段进料的含有异羟肟酸和/或其盐基团的水溶性聚合物其分子量必须低于构成其后加入的混合物一部分的含有异羟肟酸和/或其盐的聚合物。虽然分子量在上述范围内的聚合物均可使用，但是先加入的异羟肟酸化的聚合物的分子量以低于约 7 百万为宜，最好低于约 3 百万。较好的是，与阴离子絮凝剂构成混合物一部分的异羟肟酸化聚合物具有约 7 百万以上的分子量，最好高于约 10 百万，但重要的是，两种加入的聚合物其具体的分子量只需满足混合物中的异羟肟酸化聚合物分子量高于单独加入的异羟肟酸化聚合物，即低分子量聚合物。

阴离子絮凝剂和含异羟肟酸和/或其盐基团的高分子量聚合物构成的混合物必须包含约 10 至约 90 重量百分比高分子量聚合物和约 90 至约 10 重量百分比阴离子絮凝剂，较好的是各自为约 80 至 20 重量百分比和 20 至 80 重量百分比，最好的是各自约 70 至 30 重量百分比和约 30 至 70 重量百分比。

混合物可以一次性加入物流中，也可以分几次加入，为了与物流充分混合，混合物最好至少分 2 次加入。

本发明所用的阴离子絮凝剂和水溶性异羟肟酸化聚合物，即低分子量聚合物和/或混合物的使用是以其水溶液的形式加到包含溶解氧化铝和分散于其中的悬浮固体的沉降器的进料中，和/或洗涤器序列初始阶段的进料中，其用量至少应足以令其中的悬浮固体沉降。通常，为了获得最佳效果，每升沉降器和/或洗涤器序列阶段进料应使用至少 0.1mg 低分子量异羟肟酸化聚合物，而使用至少 1mg 低分子量异羟肟酸化聚合物为更佳。阴离子絮凝剂和异羟肟酸化聚合物的混合物的加入量可在约每吨被沉降固体 0.01 至 40 磅混合物固体的范围内。

已知，可以使用高于以上所述的用量，这并不超出本发明的范围，但是通常在用量达到某一点值时，分离速度达到最大，再增加混合物和/或异羟肟酸化低分子量聚合物的用量就不再进一步提高分离速度。当用量达到此值时，再过量使用任何一种添加物是不经济的。

水溶性低分子量异羟肟酸化聚合物的加入必须比混合物的加入提前足够多的时间，以使低分子量聚合物至少能够开始发挥作用。所以，例如，在沉降器进料中加入两种添加剂时，两种加入之间必须留有足够的时间使得低分子量异羟肟酸化聚合物至少开始絮凝悬浮的固体。这对于洗涤器序列初始阶段的不同加料点也是一样适用。

实施例	添加剂#1	添加剂#2	添加剂#3	表 I		mls#2	mls#3	过滤速度 (KL/hr/m ²)
				mls#1				
1X	-	B	B	-		3.0	3.0	4,386
2X	-	B	B	-		2.0	2.0	2,819
3X	-	B	B	-		2.5	2.5	6,579
4X	A	B	B	0.5		2.0	2.0	5,639
5X	A	B	B	1.0		2.0	2.0	5,639
6X	A	B	B	2.0		2.0	2.0	5,263
7X	A	B	B	0.25		2.0	2.0	7,894
8X	-	B	B	-		2.0	2.0	4,644
9X	-	C	C	-		3.0	3.0	7,177
10X	-	C	C	-		2.5	2.5	6,073
11	A	C	C	0.5		2.0	2.0	8,772
12	A	C	C	0.5		2.0	2.0	11,287
13	A	C	C	0.5		2.0	2.0	9,288
14X	-	C	C	-		2.0	2.0	4,644
15X	-	C	C	-		4.0	4.0	1,338
16	A	C	C	2.0		4.0	4.0	1,925
17	A	C	C	2.0		4.0	4.0	1,925
18X	-	C	C	-		3.0	3.0	1,462
19	A	C	C	0.5		3.0	3.0	3,036
20	A	C	C	1.0		3.0	3.0	3,759
21	A	C	C	1.5		3.0	3.0	3,588
22X	-	B	B	-		3.0	3.0	0,897
23X	A	B	B	0.5		3.0	3.0	1,974
24X	A	B	B	1.0		3.0	3.0	3,289
25X	A	B	B	1.5		3.0	3.0	3,759
26	A*	C	C	0.05		3.0	3.0	3,588
27	A	C	C	5.0		3.0	3.0	3,588
28X	-	C	C	-		3.0	3.0	1,925
29	A*	C	C	0.02		3.0	3.0	3,432

ADD=添加剂

*12%溶液

X=比较实施例

不难看出，表 1 的结果表明，在加入低分子量异羟肟酸化聚合物后再使用阴离子絮凝剂和高分子量异羟肟酸化聚合物构成的混合物时，过滤速度提高，由此证明获得了全面较优的效果。

5 实施例 30-39

按照实施例 1-29 的试验方法，试验一系列低分子量异羟肟酸化聚合物处理工业规模拜耳法装置的沉降器进料物流。然后加入与实施例 1-29 中的相同的混合物，即 C。结果列于后文表 II。

聚合物 D	=	异羟肟酸化 80%; M.W.220,000
聚合物 E	=	异羟肟酸化 60%; M.W.350,000
聚合物 F	=	异羟肟酸化 100%; M.W.350,000
聚合物 G	=	异羟肟酸化 80%; M.W.700,000
聚合物 H	=	异羟肟酸化 20%; M.W.350,000
聚合物 I	=	异羟肟酸化 25%; M.W.10,000,000
聚合物 J	=	异羟肟酸化 80%; M.W.100,000

10

表 II

实施例	添加剂#1	添加剂#2	添加剂#3	mls#1	mls#2	mls#3	过滤速度 (KL/hr/m ²)
30X	-	C	C	-	3.0	3.0	1,650
31	A	C	C	1.0	3.0	3.0	1,925
32	D	C	C	1.0	3.0	3.0	1,754
33	E	C	C	1.0	3.0	3.0	2,134
34X	-	C	C	-	3.0	3.0	1,645
35	F	C	C	1.0	3.0	3.0	2,392
36	G	C	C	1.0	3.0	3.0	3,158
37	H	C	C	1.0	3.0	3.0	2,256
38	I	C	C	1.0	3.0	3.0	3,298
39	J	C	C	1.0	3.0	3.0	2,392

X=比较实施例

以上数据清楚地表明，即使改变低分子量异羟肟酸化聚合物的异羟肟酸化的程度和分子量，仍然显著提高了溢流过滤速度。

实施例 40

按照实施例 12 的方法，所不同的是混合物中的阴离子絮凝剂是另一种数均分子量约 $10-15 \times 10^6$ 的市售聚丙烯酸(盐)，得到结果相似。

5

实施例 41

用 90/10 丙烯酸钠/丙烯酰胺共聚物代替实施例 40 中的阴离子絮凝剂，得到相似结果。

10

实施例 42

用异羟肟酸化 25%，重均分子量约 12×10^6 的聚合物代替实施例 13 的混合物 C 中的异羟肟酸化聚合物，得到相似的增加过滤速度的结果。

实施例 43

15

按照实施例 12 的方法，所不同的是阴离子絮凝剂是丙烯酸钠均聚物，得到相似结果。

实施例 44-72

20

分别使用表 I 中的添加剂，重复实施例 1 至 29，所不同的是以加入工业规模拜耳法氧化铝生产装置的洗涤器序列第一阶段的进料作为进料介质，根据与其它比较实施例的比较可以证明本发明实施例的絮凝效率普遍提高。