



УКРАЇНА

(19) UA (11) 56168 (13) C2
(51) 7 C02F5/12, C01F7/47, C01F7/06МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СПОСОБИ ІНГІБУВАННЯ ТА ЗМЕНШЕННЯ УТВОРЕННЯ ВІДКЛАДЕНЬ У ПРОЦЕСІ БАЙЄРА ЗА ДОПОМОГОЮ ПОЛІМЕРУ, ЩО МІСТИТЬ ГРУПИ ГІДРОКСАМОВИХ КИСЛОТ**

1

(21) 98116282
(22) 23 04 1997
(24) 15 05 2003
(86) PCT/US97/06886, 23 04 1997
(31) 08/639,452
(32) 29 04 1996
(33) US
(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р
(72) Ротенберг Алан С., US, Авотінс Птер В., US,
Коуп Роберт., US, Кьюла Френк., US
(73) САЙТЕК ТЕКНОЛОДЖІ КОРП., US
(56) EP 0115727, A, 15 08 1984
US 4767540, A, 30 08 1988
US 4888872, A, 12 12 1989
EP 0582399, A, 09 02 1994
GB 2167687, A, 04 06 1986
(57) 1 Способ обработки потока щелока процесса Байера, содержащего образующие отложения компоненты, предусматривающий добавление к указанному щелоку эффективного количества ингибирующего образование отложений или модифицирующего отложения полимера, содержащего группы гидроксамовой кислоты или ее соли и имеющего средневесовую молекулярную массу в пределах примерно от 1000 до менее чем примерно 10000, для ингибирования действия образующих накипь компонентов и предотвращения отложений на оборудовании процесса Байера
2 Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанный поток представляет собой поток отработанного щелока

2

3 Способ уменьшения образования отложений на оборудовании процесса Байера, предусматривающий стадию добавления в любой перерабатываемый в указанном оборудовании щелок эффективного количества ингибирующего образование отложений полимера, содержащего группы гидроксамовой кислоты или ее соли и имеющего средневесовую молекулярную массу в диапазоне примерно от 1000 до менее чем примерно 10000, для уменьшения скорости образования отложений в оборудовании процесса Байера
4 Способ по п. 3, отличающийся тем, что указанным оборудованием является варочный котел
5 Способ по п. 3, отличающийся тем, что указанным щелоком является поток отработанного щелока
6 Способ облегчения удаления отложений с оборудования процесса Байера, предусматривающий стадию добавления к любому перерабатываемому на указанном оборудовании щелоку эффективного количества модифицирующего структуру отложения полимера, содержащего группы гидроксамовой кислоты или ее солей и имеющего средневесовую молекулярную массу в диапазоне примерно от 1000 до менее чем примерно 10000, с целью облегчения удаления отложений из оборудования процесса Байера
7 Способ по п. 6, отличающийся тем, что указанным оборудованием является варочный котел
8 Способ по п. 6, отличающийся тем, что указанным щелоком является поток отработанного щелока

Процесс Байера, используемый для очистки боксита в процессе получения алюминия, хорошо известен. Это наиболее широко используемый в мире способ и детали его технологического исполнения известны.

В процессе переработки бокситов способом Байера образуются некоторые нерастворимые вещества, которые имеют тенденцию отлагаться в виде накипи на стенках используемых в этом процессе приборов и оборудования, таких как трубы,

автоклавы, насосы, теплообменники, отстойники, фильтры и т.п. В число этих веществ входят титанаты, силикаты, тригидраты и т.п. Силикаты в виде нерастворимых алюмосиликатов натрия часто называют DSP (ПДС), продуктами десиликации. Эти вещества отличаются от заводских или рудных и, помимо того, что они существуют в виде накипи, присутствуют в загрязняющих количествах в различных технологических потоках. Наличие этих веществ является отрицательным с точки

(13) C2

(11) 56168

(19) UA

зрения осуществления процесса Байера, поскольку они приводят к технологическим потерям. Кроме того, образование накипи на оборудовании, приборах и т.д., например, на стенках труб теплообменников, автоклавов, отстойников, фильтров и трубопроводов, значительно снижает их производительность, поскольку прохождение технологических потоков по трубопроводам существенно затрудняется и снижается теплоперенос в технологическом потоке. В настоящее время удаление накипи осуществляется вручную, с помощью отбойных молотков, динамита и т.д., что является довольно дорогостоящим.

Промышленные предприятия явились инициаторами в нахождении путей решения проблемы удаления отложений, например, растворением, осаждением и т.д. и путем модификации условий осуществления некоторых стадий процесса Байера.

Например, в Европейской патентной заявке № 0582399 A2 говорится об использовании соединений аммония, соединений ароматических аминов и других соединений аминов, все из которых имеют определенную формулу, с целью изменения кремнийсодержащих материалов в процессе Байера. Примерами таких добавок являются гидроксид тетраметиламмония, аминотри-(метил)фосфорная кислота, трипропиламин и т.п. Аналогично, в заявке Европейского патентного ведомства № 0586070 A2 для изменения кремнийсодержащих материалов в технологических жидкостях процесса Байера используют полимерные соединения четвертичного аммония и полиаминные соединения, такие как поли DADMAC и полиакриламиды.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к использованию полимеров содержащих группы гидроксисамой кислоты или ее солей, имеющих средневесовую молекулярную массу примерно от 1000 до менее примерно 10000, для обработки щелоков процесса Байера, содержащих образующие отложения компоненты, чтобы изменить морфологию указанных компонентов и/или образующихся из них отложений, уменьшив, таким образом, количество образующихся отложений и/или облегчив удаление существующих отложений в устройствах и оборудовании процесса Байера.

Использование содержащих гидроксисамые группы полимеров с целью исключения образования накипи за счет осаждения соединений щелочноземельных металлов, как то, содержащих ионы кальция, бария и т.п. из жидких сред, описано в патенте США № 4532046. Однако заявители не указывают на то, что эти полимеры могут быть использованы для обработки потоков процесса Байера, содержащих титанаты, силикаты и т.п., которые имеют высокие значения температуры и pH, например, выше 14.

Также известно, что полимеры гидроксисамой кислоты используют, например, в качестве ингибитора промышленных охлаждающих жестких вод, (смотри патент США № 5308498), однако, для ингибирования коррозии железа и стали все равно используют соединения щелочноземельных металлов, например, содержащих ионы кальция,

магния и т.п.

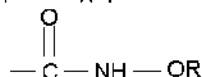
Кроме того, высокомолекулярные полимеры, содержащие группы гидроксисамой кислоты или ее солей, известны как эффективные флокулянты процесса Байера, используемые для удаления суспендированных твердых веществ. Однако, используемые для этих целей полимеры чаще всего добавляют в те потоки процесса Байера, которые не влияют на образование отложений на оборудовании, приборах, трубах и т.п. (смотри патент США № 4767540). Как результат этого, в патенте нет указания на то, что описанные полимеры являются эффективными с точки зрения уменьшения образования отложений или ингибирования образования отложений.

Описание изобретения, включая предпочтительные варианты его осуществления

Настоящее изобретение заключается в способе обработки щелока процесса Байера, содержащего образующие осаждения компоненты, который заключается в том, что к указанному щелоку добавляют эффективное количество полимера, содержащего группы гидроксисамой кислоты или ее соли, со средневесовой молекулярной массой в пределах примерно от 1000 до менее примерно 10000, ингибирующего процесс образования отложений или модифицирующего отложения.

Полимеры, содержащие группы гидроксисамой кислоты или ее соли, могут быть весьма различными и должны быть достаточно стабильны и сохранять свою эффективность при высоких температурах, например, в пределах от 185 до 225°F и сильно щелочной среде, например, при общем содержании щелочи в расчете на эквивалент карбоната натрия от 80 до 400 г/л.

Может быть использован любой водорастворимый полимер, содержащий группы гидроксисамой кислоты или ее соли, особенно те полимеры, которые содержат боковые группы формулы



где R представляет собой атом водорода или катион. Эти полимеры могут представлять собой производные полимеров, содержащих боковые сложноэфирные, амидные, ангидридные, нитрильные и т.д. группы, в результате реакции их с гидроксисамином или его солями.

Примеры полимеров, которые могут быть использованы для такой химической реакции с целью прививки к ним боковых групп гидроксисамой кислоты или ее соли, включают полимеры на основе сложных эфиров акриловой, метакриловой, кротоновой и др. кислот, как например, те, что получают из метилакрилата этилакрилата, третбутилакрилата, метилметакрилата, этилметакрилата, циклогексилметакрилата, диметиламиноэтилакрилата, метилкротоната и т.п., полимеры на основе малеинового ангидрида и его сложных эфиров, нитрильные полимеры, например, те, которые получают из акрилонитрила, метакрилонитрила и т.п., амидные полимеры, как например, те, что получают из акриламида, метакриламида и т.п., или тройные сополимеры вышеуказанных

сложных эфиров, нитрилов и амидов и т.д.

Полимеры, содержащие группы гидроксамовой кислоты или ее солей, хорошо известны и описаны в патентах США №№ 3345344, 4480087, 4532046, 4536296 и 4587306, которые все включены в данную заявку в качестве ссылок. Общая методика их получения включает взаимодействие полимера, содержащего боковые реакционноспособные группы, в растворе с гидроксиламином или его солями при температуре, лежащей в диапазоне примерно от 50°C до примерно 100°C, в течение нескольких часов при повышенном значении pH. Таким образом, примерно от 1 до 90% доступных реакционноспособных групп полимера может быть замещено группами гидроксамовой кислоты или ее солей. Гидроксамовый полимер, помимо возможности его использования в виде водного раствора, может быть использован в виде латекса или обратной эмульсии.

Например, водный раствор акриламида или акриламида и сомономера, например, акриловой кислоты, можно добавить к углеводородному маслу в присутствии подходящего эмульгатора с целью получения эмульсии типа «вода-в-масле», в которой масло является непрерывной фазой, а раствор мономера представляет собой дисперсную фазу. Полимеризация полимера приводит к образованию эмульсии типа «вода-в-масле», в которой масло является дисперсионной средой, а раствор полимера составляет дисперсную фазу. Последующее взаимодействие полимера с гидроксамовой кислотой или ее солями приводит к образованию эмульсии гидроксамового полимера типа «вода-в-масле», которая может быть использована как таковая при осуществлении настоящего изобретения или обращена в воду с образованием разбавленного водного раствора гидроксамового полимера, который может быть применен в настоящем изобретении.

Используемые при осуществлении настоящего изобретения полимеры должны иметь степень превращения в гидроксамовые полимеры примерно от 1 до 90 мольн. %, предпочтительно примерно от 5 до 75 мольн. %, и наиболее предпочтительно примерно от 10 до 50 мольн. %.

Приемлемыми солями гидроксиламина являются сульфаты, сульфиты, фосфаты, перхлораты, гидрохлориды, ацетаты, пропионаты и т.п., pH реакционной среды доводят до величин примерно 3-14, предпочтительно более 7,0, с помощью добавления к раствору кислоты или основания.

При осуществлении настоящего способа может быть использован любой водорастворимый полимер, при условии, что после взаимодействия с гидроксамовой кислотой он действует таким образом, что изменяет морфологию существующих отложений или образующий отложения компонент в щелоче, уменьшая, таким образом, количество образовавшихся отложений и/или облегчая уда-

ление существующих отложений в устройствах и оборудовании процесса Байера. Предпочтительными полимерами являются сополимеры (алк)акриламида с акриловой кислотой, акрилатом натрия, метакриловой кислотой, метакрилатом и т.п., взятых в количестве до 95 мольн. %.

Средневесовая молекулярная масса полимеров, используемых при осуществлении настоящего изобретения, должна лежать в пределах примерно от 1000 до менее примерно 10000, предпочтительно примерно от 2000 до 9000.

Гидроксамовый полимер может быть непосредственно введен в устройство, оборудование и т.п., в котором необходимо ингибировать, модифицировать и т.д. процесс образования отложений, например, в суспензионные смесители, варочные котлы, газгольдеры, отстойники, фильтры, циклонные сепараторы песка и т.п. Однако предпочтительно вводить гидроксамовый полимер во входящий поток или рециркуляционный поток или щелок, поступающий в любой из этих приборов или установок.

Количество добавляемого гидроксамового полимера зависит, в основном, от состава обрабатываемого щелока, и обычно все, что требуется, это количество его, обеспечивающее ингибирование образования отложений. Однако обычно следует использовать не менее примерно 0,1 мг гидроксамового полимера на литр щелока, предпочтительно – не менее примерно 1,0 мг/литр.

Могут быть использованы большие или меньшие количества гидроксамового полимера, и все это входит в объем притязаний настоящего изобретения.

Представленные ниже примеры даны только с целью пояснения сущности настоящего изобретения и не ограничивают объема его притязаний, за исключением объема, охватываемого приведенной ниже формулой изобретения. Все части и проценты являются массовыми, если это специально не указывается.

Пример 1

Титанатная накипь

Серию лабораторных варок провели в присутствии различного количества гидроксамовых полимеров, добавленных к суспензии. Для каждой варки готовили 125 граммов модельной варочной среды и различные количества гидроксамового полимера. Гидроксамовый полимер имел средневесовую молекулярную массу примерно 1500 и содержал примерно 70% гидроксамовых функциональных групп. Модельную среду нагревали до 143°C в течение 15 минут. После охлаждения примерно до 90°C полученные суспензии фильтровали. Фильтраты помещали в емкости для хранения и следили за образованием отложений на стенках емкости для хранения. Полученные результаты представлены ниже.

Пример	Количество добавленного полимера (млн долей)	Отложения
1A	0	На внутренней поверхности
1B	20	Незначительные
1C	100	Очень незначительные

Пример 2

Уменьшение количества титанатных отложений к сильному щелоку, полученному из концентрированного отработанного щелока процесса Байера, добавляют 100млн частей гидроксамового (58%) полиакриламида, имеющего молекуляр-

ную массу примерно 8000. Образования отложений не установлено даже после продолжительного хранения, однако в образце, не содержащем гидроксамового полимера, наблюдалось заметное образование накипи