

Даний винахід стосується способу видалення не розчинних у воді речовин з розчинів, які містять переведені шляхом хімічного розкриття у водорозчинну форму метали, додаванням водорозчинних катіонних поліелектролітів, які містять нейтралізовані або кватернізовані мінеральними кислотами і потім полімеризовані диметиламінопропілакриламідом, і відповідного пристрою для здійснення цього способу.

Деякі метали і їх сполуки добувають із природної сировини шляхом їх переведення у водорозчинну форму. Так, наприклад, алюміній одержують з оксиду алюмінію, який добувається з бокситу широко розповсюдженим способом Карла-Йозефа Байєра. Відповідно до цього способу подрібнений боксит розкривають за допомогою гарячого водного розчину їдкого натрію й боксит розкривають за допомогою гарячого водного розчину їдкого натрію й алюміній переводять в алюмінат натрію, який при високих температурах залишається розчинним у розчині, отриманому в процесі розкриття, а при зниженні температури випадає в осад. При розкритті природної сировини для переведення у водорозчинну форму цінних компонентів (металів), які містяться в ньому, у водну фазу переходять не тільки розчинні, але і дисперговані і колоїдні не розчинні у воді домішки, які містяться в сировині. Подібні не розчинні у воді домішки і насамперед не розчинні у воді органічні домішки, такі, наприклад, як гумінові речовини, червоний шлам і оксалати, які присутні в отриманому в процесі розкриття розчині в колоїдному або диспергованому вигляді, створюють проблеми здебільшого при осадженні сполук металів. Такі не розчинні у воді домішки перешкоджають осадженню сполук металів з отриманих у процесі розкриття розчинів і забруднюють осаджений продукт. Крім того, вміст цих не розчинних у воді сполук поступово збільшується в отриманих у процесі розкриття розчинах, які використовуються в подібних процесах повторно.

У патенті US 4578255 описаний спосіб зниження концентрації не розчинних у воді домішок типу гумінових кислот у розчинах, які одержуються у процесі розкриття за способом Байєра, шляхом часткового осадження цих домішок за допомогою водорозчинних полімерних солей четвертинної амонієвої основи, насамперед за допомогою гомополімерів, отриманих з мономерів діалілдиметиламонійхлориду. При цьому знизити концентрацію гумінових кислот до технічно прийнятного рівня дозволяють тільки гомополімери полідіалілдиметиламонійхлориду, тоді як ефект від використання інших полімерних солей четвертинної амонієвої основи і гетерогенних співполімерів отриманих, наприклад, з діалілдиметиламонійхлориду й акриламідом, значно нижче. Крім цього процес одержання таких сполук є порівняно складним. Крім того, подібні полімери не доступні у вигляді твердої речовини. Ще один недолік цих полімерних продуктів полягає в тому, що їх ефективність усе ще залишається на досить низькому рівні.

В основу даного винаходу була покладена задача розробити спосіб, який не мав би недоліків, властивих відомим з рівня техніки рішенням.

Вказана задача вирішується за допомогою способу видалення не розчинних у воді речовин з розчинів, які містять переведені шляхом хімічного розкриття у водорозчинну форму метали, додаванням принаймні одного водорозчинного катіонного поліелектроліту, який містить у перерахунок на всю його кількість принаймні 50 мол. % нейтралізованого або кватернізованого принаймні однією мінеральною кислотою і потім полімеризованого діаліламіноалкіл(мет)акриламідом, переважно диметиламінопропілакриламідом.

Переважно, щоб на частку вказаного нейтралізованого або кватернізованого мінеральною кислотою і потім полімеризованого діаліламіноалкіл(мет)акриламідом, переважно диметиламінопропілакриламідом, у такому катіонному поліелектроліті припадало в перерахунок на всю його кількість принаймні 70 мол. %, найбільш переважно 90 мол. %.

Найбільш переважним є катіонний поліелектроліт у вигляді гомополімеру, отриманого з нейтралізованого або кватернізованого мінеральною кислотою і потім полімеризованого діаліламіноалкіл(мет)акриламідом, переважно диметиламінопропілакриламідом.

Переважні далі співполімери акриламідом і нейтралізованого або кватернізованого мінеральною кислотою і потім полімеризованого діаліламіноалкіл(мет)акриламідом, переважно диметиламінопропілакриламідом.

Особливо переважні такі співполімери, у яких частка від ділення характеристичної в'язкості співполімеру на молярне співвідношення між акриламідом і диметиламінопропілакриламідом становить принаймні 200 мл/г.

Переважні для застосування в запропонованому у винаході способі співполімери, які одержують з акриламідом і диметиламінопропілакриламідом, відомі, наприклад, із заявки EP 0228637 B1 за описанням в цій заявці їх застосування для зневоднення шламів, які утворюються при проясненні. При цьому спосіб одержання таких співполімерів з акриламідом (АКА) і диметиламінопропілакриламідом (ДМАПАА) описаний на стор.3 і 10 вказані заявки EP 0228637 B1, які відповідно до цього включена в даний опис як посилання і є його частиною.

Розглянуті в даному описі гомополімери, а також співполімери можна одержувати відомими методами полімеризації.

Нижче як приклад описане одержання співполімерів з АКА і нейтралізованого або кватернізованого мінеральними кислотами ДМАПАА. Для забезпечення потрібної величини частки від ділення характеристичної в'язкості на молярне співвідношення між АКА і ДМАПАА, що дорівнює принаймні 200 мл/г, важливе значення має чистота ДМАПАА. ДМАПАА для можливості одержання на його основі гомополімерів, так само як і співполімерів практично не повинен містити біфункціональних сполук, тобто їх присутність у ДМАПАА припустима лише у винятково малих кількостях. Такі біфункціональні сполуки ініціюють утворення сітчастої структури в полімері й у результаті приводять до утворення не розчинних у воді компонентів, які знижують ефективність продукту при його наступному застосуванні. З цієї причини ступінь зшивання полімеру необхідно підтримувати на настільки низькому рівні, щоб він ніяк істотно негативно не впливав на водорозчинність полімерного продукту. Так, наприклад, слід забезпечити можливість одержання N-алілакриламідом з ДМАПАА в результаті відщеплення від нього диметиламіну. Для одержання співполімерів із вказаними вище значеннями частки від ділення характеристичної в'язкості на молярне співвідношення між АКА і ДМАПАА кількість N-алілакриламідом не повинна перевищувати 30 част./млн. Для співполімеризації ДМАПАА з АКА спочатку утворюють сіль основних мономерів з кислотами, відповідно одержують продукт взаємодії з кватернізуючими агентами, такими, наприклад, як метилхлорид або диметилсульфат. Потім одержують водний розчин катіонізованого таким шляхом

мономеру з відповідними відносними кількостями акриламідів і полімеризують шляхом радикальної полімеризації. Полімеризацію можна ініціювати за допомогою окисно-відновних систем, наприклад за допомогою системи бісульфіт натрію/пероксодисульфат калію, за допомогою ініціаторів, які термічно розкладаються, таких, наприклад, як азобіізобутиронітрил, або ж за допомогою утворених фотохімічним шляхом радикалів, наприклад з бензоїнізопропілового ефіру. У результаті полімеризації залежно від вмісту води в кінцевому продукті одержують високов'язкий розчин, гумоподібний гель або крихку тверду речовину. Зниженням вмісту води в такому продукті до 5-15% і його подрібнюванням можна одержати співполімер у вигляді порошку з розміром частинок від 0,1 до 1мм. Диметиламінопропілакриламід (ДМАПАА) можна одержувати, наприклад, відповідно до DE 2502247 А або EP 0070425 А взаємодією 1моля акрилової кислоти, відповідно акриламідів з 2молями диметиламінопропіламіну з наступним піролізом.

Ступінь полімеризації придатних для застосування в запропонованому у винаході способі поліелектролітів переважно становить принаймні 90%, більш переважно принаймні 95%, переважно принаймні 98%. Найбільш переважно, щоб вказаний ступінь полімеризації становив 100%.

В'язкість використовуваних відповідно до винаходу поліелектролітів, яка визначається за методом Брукфілда при температурі 20°C з використанням шпинделя IV, у яких у перерахунку на всю їх масу на долю власне поліелектроліту припадає 40мас.%, а на долю води припадає 60мас.%, становить переважно від 1000 до 14000мПа-с, більш переважно від 4000 до 8000мПа-с.

Застосовувані відповідно до винаходу поліелектроліти можна одержувати, транспортувати і використовувати в запропонованому у винаході способі або у вигляді рідини, або у вигляді дисперсії типу "вода у воді", або у вигляді грануляту. Дисперсії типу "вода у воді" забезпечують швидке розчинення поліелектролітів у водних розчинах без грудкування. Перевага поліелектролітів у вигляді гранулят полягає в простоті оперування з ними і їх транспортування. Грануляти перед їх додаванням до водних розчинів, які одержують у процесі розкриття, переважно попередньо розбавляти або переводити в дисперговану форму.

Відповідно до одного із переважних варіантів поліелектроліт використовують у запропонованому у винаході способі в кінцевій концентрації, яка становить в перерахунку на всю кількість отриманого в процесі розкриття розчину від 1 до 500част./млн, більш переважно від 2 до 250част./млн, найбільш переважно від 5 до 50част./млн.

Представлені в даному описі поліелектроліти завдяки їх високій теплостійкості, яку вони здатні зберігати й у каустичних розчинах, переважно використовувати для обробки одержуваних у процесі розкриття розчинів, які мають підвищену температуру, насамперед температуру в межах від 80 до 110°C.

Згідно із ще одним переважним варіантом запропонованим у винаході способом пропонується обробляти водні розчини, які утворюються при розкритті металевих руд у процесі одержання діоксиду титану, найбільш переважно водних розчинів, які утворюються в процесі одержання діоксиду титану сульфатним методом. При одержанні діоксиду титану таким сульфатним методом шлак, який одержують з ільменіту (FeTiO₃) його прямим відновленням вуглецем коксу, обробляють концентрованою сірчаною кислотою при температурі від 100 до 180°C і отриманий при цьому кек з матеріалу, який піддається розкриттю, необов'язково з додаванням до нього залізного скрапу для відновлення тривалентного заліза, розчиняють у гарячій воді, відповідно в розчині їдкого натрію, що супроводжується випаданням в осад гідрату діоксиду титану, який в обертових трубчастих печах піддають кальцинуванню при температурі від 800 до 1000°C з одержанням дрібнозернистого анатазу, відповідно кальцинуванню при температурі більш 1000°C з одержанням грубозернистого рутилу або кальцинуванню при температурі від 800 до 1000°C у присутності зародків рутилу з одержанням дрібнозернистого рутилу.

Використовуваний у запропонованому у винаході способі катіонний поліелектроліт зв'язує й органічні, і неорганічні не розчинні у воді тверді речовини, які знаходяться в колоїдному або диспергованому стані.

Відповідно до наступного переважного варіанту запропонованим у винаході способом пропонується обробляти водні розчини, які використовуються при розкритті металевих руд у процесі одержання оксиду алюмінію, переважно за способом Байєра. При одержанні оксиду алюмінію способом Байєра боксит подрібнюють і алюміній переводять у гарячому водному розчині їдкого натрію в розчинну сіль у вигляді тетрагідроксидоалюмінату натрію. Більшість інших компонентів бокситу не розчинні в одержуваному в процесі розкриття лужному розчині. Далі отриманий у процесі розкриття гарячий розчин трохи охолоджують і потім від нього у фільтрі грубого очищення, як який звичайно використовують піщаний фільтр, відокремлюють більш велику нерозчинну фракцію. Звичайно за фільтром грубого очищення додатково передбачають ще один фільтр - фільтр тонкого очищення, у якому від розчину відокремлюють найдрібнішу не розчинну в ньому фракцію. Фільтри грубого і тонкого очищення для видалення затриманого ними матеріалу періодично через рівні проміжки часу або безперервно промивають водою. Потім алюмініатний розчин після попереднього відділення від нього у вказаних фільтрах не розчинних у ньому компонентів охолоджують доти, поки з нього в осад не почне випадати гідроксид алюмінію. Осаджений таким шляхом гідроксид алюмінію після цього піддають класифікації, тобто відокремлюють грубозернисту фракцію твердої речовини, а більш дрібну фракцію твердої речовини, звичайно з діаметром частинок менше 45мкм, використовують повторно як затравочні кристали для наступного осадження. Більш велику фракцію осадженого гідроксиду алюмінію промивають водою і шляхом кальцинування переводять в оксид алюмінію. При здійсненні розглянутого вище процесу в промисловому масштабі розчин, який залишається, отриманий у процесі розкриття, у наступному знову нагрівають і при необхідності упарюють і/або до нього потім у дозованих кількостях додають розчин їдкого натрію і/або з нього видаляють домішки.

Бокситна сировина залежно від її родовища містить вуглець у кількості від 0,01 до 0,25%. Подібні вуглецевмісні сполуки в процесі розкриття бокситу здебільшого переходять у гумінові речовини, оксалати і карбонати. Деякі з цих речовин, такі, наприклад, як гумінові речовини й оксалати, представлені в не розчинній у воді формі у вигляді диспергованих твердих частинок і/або колоїдів, які неможливо видалити з розчину традиційними методами фільтрації. Ці та інші не розчинні у воді органічні і/або неорганічні домішки негативно впливають на ефективність і швидкість осадження гідроксиду алюмінію з розчину, який містить алюмініат, отриманого в процесі розкриття. При цьому електрично заряджені домішки, такі, наприклад, як гумінові речовини, можна видалити з отриманого в процесі розкриття розчину за допомогою катіонних поліелектролітів перед стадією осадження.

Відповідно до цього процес розкриття бокситу за способом Байєра передбачає переважне виконання принаймні наступних стадій:

- а) розкриття подрібненого бокситу за допомогою гарячого водного розчину їдкого натрію,
- б) відділення грубозернистої твердої фракції шляхом фільтрації, переважно через піщаний фільтр,
- в) відділення дрібнозернистої твердої фракції,
- г) виділення гідроксіалюмінату осадженням з отриманого в процесі розкриття розчину шляхом його охолодження.

Застосовувані відповідно до винаходу катіонні поліелектроліти в принципі можна додавати в дозованих кількостях до отриманого в процесі розкриття розчину на будь-якому етапі між стадією а) і стадією г), однак найпізніше їх необхідно додавати перед останньою стадією фільтрації, яка передуює осадженню гідроксиду алюмінію.

Описаний вище катіонний поліелектроліт переважно додавати до і/або після проведеного на стадії б) відділення грубозернистої твердої фракції, при цьому такий катіонний поліелектроліт переважно додавати в дозованих кількостях до промивальної води, яка використовується на стадії відділення грубозернистої твердої фракції.

Прояснений розчин, отриманий у результаті виділення з нього гідроксіалюмінату на стадії г), переважно принаймні частково піддавати переробці шляхом його очищення і/або шляхом додавання до нього гідрокарбонату натрію і/або шляхом його концентрування упарюванням і/або шляхом його нагрівання і принаймні частково використовувати повторно для розкриття бокситу на стадії а). У цьому випадку катіонний поліелектроліт можна додавати в розчин у дозованих кількостях окремо в ході власне технологічного процесу або ж додатково в ході вказаної переробки розчину.

В отриманий у процесі розкриття розчин на додаток до катіонного поліелектроліту переважно додавати також принаймні один аніонний електроліт. Найбільш переважні при цьому аніонні електроліти на основі акриламідів і акрилової кислоти, які описані, наприклад, у заявці EP 0256312 B1, яка відповідно до цього включена в даний опис як посилання і тим самим є його частиною. Аніонні електроліти можна додавати до отриманого в процесі розкриття розчину на тій же стадії, на якій у нього додають катіонні поліелектроліти, або ж на наступній стадії технологічного процесу. При цьому, однак, слід враховувати, що в отриманий у процесі розкриття розчин спочатку слід додавати катіонний поліелектроліт і що з моменту його додавання повинен пройти достатній для його взаємодії з органічними домішками час, і лише після цього в розчин можна додавати аніонний поліелектроліт.

Переважно використовувати аніонний поліелектроліт, який містить наступні компоненти в полімеризованому вигляді:

а) акрилову кислоту і/або метакрилову кислоту в кількості від 90 до 30мас.%,

б) сполуку формули



у якій R₁ означає водень або метильний залишок, R₂ і R₃ можуть мати ідентичні або різні значення і являють собою метильний або етильний залишок, а X означає необов'язково розгалужений алкіленовий залишок з 1-5 атомами вуглецю, у кількості від 10 до 60мас.%,

в) при необхідності акриламідометилпропансульфонову кислоту в кількості від 0 до 50мас.%,

г) іншу етиленово ненасичену сполуку в кількості від 0 до 10 мас.% і молекулярна маса якої, виміряна при pH 8,0, становить менше 100000.

Подібні сполуки описані в заявці EP 0256312 B1, відповідно до якої вони використовуються як диспергатори.

Такі аніонні поліелектроліти одержують полімеризацією відомими методами. Полімеризацію мономерів переважно проводити у водному розчині або в суміші води і розчинників, які змішуються з водою, таких як спирт, наприклад ізопропанол. Ініціювати таку полімеризацію можна аналогічно до описаного вище для полімеризації катіонних полімерів ініціювання.

Застосовувані в запропонованому у винаході способі аніонні поліелектроліти переважно мають молекулярну масу, яка становить при її визначенні гель-проникаючою хроматографією від 500 до 50000, і/або переважно мають ступінь полімеризації, що становить принаймні 90%, більш переважно принаймні 95%, переважно принаймні 98%. Найбільш переважний ступінь полімеризації, що становить 100%.

Згідно із ще одним переважним варіантом здійснення даного винаходу в прояснений розчин, отриманий на тій стадії фільтрації, на якій додають аніонний поліелектроліт, пропонується додатково додавати катіонний поліелектроліт.

Оскільки вміст органічних домішок у бокситній сировині залежно від її родовища змінюється в широких межах, поліелектроліти переважно додавати в дозованих кількостях залежно від вмісту гумінової кислоти в отриманому в процесі розкриття розчині, який тим самим є регулюючою величиною.

Катіонний і/або аніонний поліелектроліт можна додавати багаторазово на різних стадіях технологічного процесу, проведеного за способом Байєра.

Ще одним об'єктом даного винаходу є пристрій, призначений для здійснення способу одержання оксиду алюмінію з бокситу, що проводиться за способом Байєра, і який має принаймні ємкість для розкриття бокситу, систему відділення твердих речовин і ємність для осадження або пристрій фільтрації, а також пристрій додавання принаймні одного катіонного поліелектроліту, який містить у перерахунку на всю його кількість принаймні 50мол.% нейтралізованого або кватернізованого мінеральною кислотою і потім полімеризованого діаліламіноалкіл(мет)акриламідів, переважно диметиламінопропілакриламідів.

Подібний пристрій додавання катіонного поліелектроліту переважно виконаний у вигляді завантажувального патрубку для подачі водних розчинів або дисперсій або у вигляді змішувальної камери з доступом до одержуваного в процесі розкриття розчину. Цей пристрій додавання катіонного поліелектроліту може розташовуватися на будь-якому пристрої, який використовується в процесі розкриття бокситу за способом Байєра і який розташований в технологічному ланцюзі до позиції остаточного відділення твердих речовин, що передуює стадії осадження.

Нижче винахід більш докладно розглянутий на прикладі його здійснення. Цей приклад лише ілюструє винахід і не обмежує його обсяг.

Приклад

Осадження не розчинних у воді домішок

Суміш бокситів, яка на 60мас.% складалася з бокситу типу А з родовища Вейпе і на 40мас.% з бокситу з родовища Боке, із вмістом вуглецю приблизно 2,0% розкривали за способом Байєра в напівпромисловому масштабі.

До отриманого в процесі розкриття лужного розчину додавали 1мас.%-ний водний катіонний розчин гомополімеру, отриманого з кватернізованого і потім полімеризованого диметиламінопропілакриламід, доводячи концентрацію катіонного полімеру в цьому лужному розчині до кінцевої величини, яка дорівнює 40част./млн, і потім перемішували протягом 3хв. При цьому використовували гомополімерні електроліти з в'язкістю 1500, 3900 або 6450мПа-с, яку визначали при 20°C методом Брукфілда з використанням шпинделя типу IV при частоті його обертання 10об/хв, аналізуючи водний розчин, який у перерахунку на всю його масу містив 40мас.% гомополімеру. Досліди проводили з отриманим у процесі розкриття розчином, кінцевий об'єм якого у вимірному циліндрі становив 1000мл. Потім розчину давали відстоятися протягом наступних 5хв, а потім визначали каламутність проясненої надосадової рідини, зразок якої з цією метою аналізували за допомогою спектрального фотометра типу Philipps PU 8620 при довжині хвилі 691nm. На відміну від контрольних сумішей, які не містили катіонних полімерів і які тому ніяк не впливали на каламутність надосадової рідини, яка утворюється після відстоювання отриманого в процесі розкриття розчину, усі катіонні поліелектроліти з вказаними вище значеннями в'язкості значно знижували ступінь каламутності аналізованої надосадової рідини.