

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 656

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. : ⁷

C 01 F 7/00

C 02 F 1/52

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1997-697**
(22) Přihlášeno: **06.03.1997**
(30) Právo přednosti: **08.03.1996 FR 1996/9602947**
(40) Zveřejněno: **14.04.2004**
(Věstník č: 04/2004)
(47) Uděleno: **28.04.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.06.2004**
(Věstník č: 6/2004)

(73) Majitel patentu:

ELF ATOCHEM S. A., Puteaux, FR

(72) Původce:

Dufour Pascal, Caluire, FR

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby vysoce zásaditého
polyaluminiumchlorsíranu a použití této látky**

(57) Anotace:

Postup spočívá v tom, že se přivede zásaditá sloučenina alkalického kovu, případně ve formě vodného roztoku, a přinejmenším jedna zásaditá sloučenina kovu alkalických zemin nebo halogenidu kovu alkalických zemin ve vodné suspenzi nebo v práškové formě, za přítomnosti síranových iontů, do kontaktu se zásaditým roztokem chloridu hlinitého $\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, ve kterém : hodnota symbolu x je vyjádřena číslem, pohybujícím se v rozmezí od 0,1 do 1,5, a hodnota symbolu y je dána vztahem $y = 3 - x$, při teplotě, pohybující se v rozmezí od 25 °C do 70 °C, přičemž po provedené alkalizaci je získané reakční médium tepelně zpracováváno při teplotě, která je označena jako teplota provaření a která se pohybuje v rozmezí od 60 °C do 95 °C, po dobu v rozmezí od 5 minut do 20 hodin. Použití polyaluminiumchlorsíranu získaného tímto způsobem pro úpravu pitné vody.

CZ 293656 B6

Způsob výroby vysoce zásaditého polyaluminiumchlorsíranu a použití této látkyOblast techniky

5

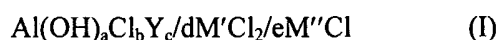
Vynález se týká způsobu výroby vysoce zásaditých polyaluminiumchlorsíranů a použití těchto polyaluminiumchlorsíranů při úpravě pitné vody. Případně je možno tyto látky použít při úpravě odpadních vod a v papírenském průmyslu.

10

Dosavadní stav techniky

Polyaluminiumchlorsírany jsou látky, označované obecným vzorcem:

15



ve kterém znamená:

20

Y symbol označující dvojmocný anion, jako například SO_4^{2-} ,

M' označuje dvojmocný kation, například dvojmocný kation kovu alkalických zemin,

M'' označuje jednomocný kation, například kation alkalického kovu nebo amonný kation,

25

a, b, c, d označují nenulová kladná celá čísla nebo kladné zlomky,

e může označovat nulu, kladné celé číslo, nebo kladný zlomek, přičemž platí, že

30

$$b = 3 - 2c - a, a$$

$$2d + e + b \leq 3.$$

35

Zásaditost β je definována poměrem $a/3$, přičemž tento poměr je vyjádřen v procentech a jeho hodnota se může pohybovat v rozmezí od 20 % do 75 %. Vyjde-li se z chemického složení, potom může být závislost β vypočítána na základě následující rovnice:

$$\beta = 100 \times (3 \text{ Al} + 2 \text{ M}' + \text{M}'' - 2 \text{ Y} - \text{Cl}) / 3 \text{ Al}$$

kde symboly Al, M', M'', Y, Cl, jsou vyjádřeny v molech.

40

Polyaluminiumchlorsírany, v dalším textu označované zkratkou PACS, nacházejí široké průmyslové využití, hlavně při výrobě papíru, při zpracování odpadních vod a zejména potom při úpravě pitné vody, s tím že v těchto oblastech jsou tyto látky, vzhledem ke schopnosti efektivně působit při koagulačních a flokulačních procesech, žádaných produktech.

45

Pro oblast úprav a zpracování vod jsou v zásadě požadovány postupy, při nichž nedochází k žádnému vzniku odpadních vod, zejména obsahujících sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$), a při nichž je možné získat takové produkty, které vykazují schopnost koagulace/flokulace suspendovaných látek v pitné vodě, dále schopnost uvolňovat do upravované pitné vody pouze velmi množství rozpustných forem hliníku, a které rovněž vykazují dostatečnou stabilitu při mnohaměsíčním skladování roztoků PACS a to i při kolísání teplot v rozmezí od 0 °C do 40 °C, přičemž i při teplotách vyšších, jestliže skladovací zařízení není chráněno před slunečním zářením.

V patentu EP 327 419 je popsán způsob výroby vysoce zásaditého PACS, který vyhovuje výše zmíněným nárokům na užité vlastnosti, a který je rovněž dostatečně stabilní. V rámci tohoto způsobu výroby vzniká ovšem odpadní voda, obsahující sádrovec, jejíž vypouštění do vodotečí přináší problémy z hlediska ochrany životního prostředí, a jejíž ukládání vyžaduje dodatečné
 5 zvýšení nákladů.

Účinnost flokulačních a koagulačních postupů je vyhodnocována měřením zákalu vyčištěné vody, následně do provedené úpravy pomocí PACS. Velké a rychle sedimentující vločky jsou snadno oddělitelné po usazení, zatímco nejmenší vločky mohou být zachyceny na pískovém filtru a musí tedy vykazovat velmi dobrou schopnost adsorpce na materiálu tohoto pískového filtru. Účinnost takovéto filtrace, prováděné na pískovém filtru, je charakterizována počtem částic, nalezených v jednom krystalovém centimetru zfiltrované vody.

Schopnost uvolňovat pouze velmi malé zbytkové množství hliníku do pitné vody je určována postupem, při němž je upravená voda nejprve zfiltrována pomocí filtru o velikosti pórů 0,45 μm , a poté je v takto zfiltrované vodě určen obsah hliníku.

PACS v roztoku je považován za stabilní tehdy, pokud si uchová své užité vlastnosti i po skladování, prováděném po dobu tří měsíců při pokojové teplotě a po dobu jednoho měsíce při teplotě 40 $^{\circ}\text{C}$, a pokud v tomto roztoku nedochází k usazování žádných pevných částic po dobu jednoho měsíce při teplotě 40 $^{\circ}\text{C}$, nebo po dobu tří měsíců při pokojové teplotě (25 $^{\circ}\text{C}$).

Používání PACS bývá všeobecně doprovázeno několika problémy, které jsou zejména důsledkem způsobu výroby těchto látek.

Schopnost odstraňovat zákal, která přímo souvisí s flokulačními a koagulačními postupy, vyžaduje při provedení alkalizačního kroku vysoký obsah síranů a teplotu nižší než 70 $^{\circ}\text{C}$, ve výhodném provedení potom nižší než 40 $^{\circ}\text{C}$. Pokud je obsah síranů vysoký, PACS vykazují odolnost vůči působení vysoké teploty. Aniž tím dojde k negativnímu ovlivnění schopnosti odstraňovat
 30 zákal, je potom možné provádět syntézy při teplotách vyšších než 70 $^{\circ}\text{C}$, například v rozmezí od 80 $^{\circ}\text{C}$ do 90 $^{\circ}\text{C}$, je-li v hmotnostních procentech vyjádřený poměr síran/oxid hlinitý vyšší než 3/10,5.

Při úpravě pitné vody je vyžadováno, aby zbytkový obsah hliníku v upravené vodě byl nízký, což představuje potřebu vysoké zásaditosti PACS, v rozmezí od 60 % do 75 %. Zbytkový obsah hliníku v upravené vodě je nižší, pokud jsou použity PACS, při jejichž syntéze byl krok alkali-
 35 zace proveden při vysoké teplotě, obvykle vyšší než 70 $^{\circ}\text{C}$, a ve výhodném provedení v rozmezí od 80 $^{\circ}\text{C}$ do 85 $^{\circ}\text{C}$. Pokud v hmotnostních procentech vyjádřený poměr síran/oxid hlinitý vzroste z hodnoty 0,1/10 a hodnotu 3/10, potom se hodnota zbytkového obsahu rychle zvyšuje a stabilizuje se v rozmezí poměrů od 3/10 do 23,8/8,5. Při poměru síran/oxid hlinitý, vyjádřeném v hmotnostních procentech, vyšších než 0,1/10 jsou tyto zbytkové obsahy hliníku příliš vysoké.

Pro získání PACS, vyhovujícím nárokům na nízký zbytkový obsah hliníku, je zapotřebí, aby tyto PACS vykazovaly vysokou zásaditost, dále je nutné provést alkalizační krok při vysoké teplotě, a rovněž je zapotřebí, aby tyto PACS vykazovaly nízký obsah síranů. Vysoká teplota a nízký obsah síranů jsou ovšem podmínky, které stojí v protikladu vůči snaze vyrobit PACS, efektivně odstraňují zákal.

PACS v roztoku musí být stabilní při skladování a při teplotách až do 40 $^{\circ}\text{C}$. Teplotní stabilita PACS v roztocích se zvyšuje s rostoucím hmotnostním poměrem síran/oxid hlinitý. PACS v roztocích bývají často velmi stabilní pokud v hmotnostních procentech vyjádřený poměr síran/oxid hlinitý je vyšší než 3/10.

V japonském patentu JP-53 001699/1978 je popsán způsob výroby polyaluminiumchlorsíranu. V prvním kroku podle tohoto způsobu je provedena alkalizace polychlorsíranu, obsahujícího
 55

značné množství síranu, pomocí ekvimolárního množství uhličitanu vápenatého CaCO_3 , přičemž dochází ke vzniku sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), který je oddělen. Ve druhém kroku je produkt z kroku předchozího, jehož zásaditost se pohybuje v rozmezí od 55 % do 58 %, přiveden k reakci se sloučeninou, vybranou ze skupiny, zahrnující uhličitan vápenatý CaCO_3 , hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3 , uhličitan sodný Na_2CO_3 , hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a oxid hořečnatý MgO , s tím, že při tomto druhém kroku teplota nepřevyší 60 °C. Ačkoli se takto dosažená zásaditost pohybuje v rozmezí od 65 % do 70 %, zbytkové obsahy hliníku v upravených vodách jsou o 30 % až 60 % vyšší ve srovnání se zbytkovými obsahy, které jsou dosaženy při použití PACS, připravených v souladu s výše zmíněným patentem EP 327 419. Teplota 60 °C je nedostačující a při teplotě vyšší než 70 °C dochází ke ztrátě koagulačních a flokulačních schopností. Hlavní nevýhoda tohoto postupu spočívá ve značné vedlejší produkci sádrovce, jehož ukládání představuje problém z hlediska ochrany životního prostředí, jak již bylo zmíněno výše.

Patent JP 52 113384/1977 popisuje způsob výroby polyaluminiumchlorsíranu, vykazujícího zásaditost v rozmezí od 65 % do 70 %, s tím, že tento způsob spočívá v přidávání alkalického činidla, jako například uhličitanu vápenatého CaCO_3 , hydrogenuhličitanu sodného NaHCO_3 , hydroxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a/nebo oxidu hořečnatého MgO , v roztoku chloridu hliníku nebo zásaditého chloridu hliníku, přičemž teplota v tomto případě nepřevyšuje 60 °C. Podle tohoto patentu bylo zjištěno, že zbytkové obsahy hliníku byly opět příliš vysoké ve srovnání s použitím PACS, připravených způsobem, popsaným v patentu EP 327 419, a to ze stejných důvodů, které již byly vysvětleny v souvislosti s výše zmíněným patentem JP-53 001699/1978. I v tomto případě docházelo ke vzniku velkého množství sádrovce, což zmíněný postup znevýhodňovalo.

Kanadská patentová přihláška CA 2 109 756 A1 popisuje způsob výroby flokulantu, při němž nedochází ke vzniku sádrovce, s tím, že tento způsob spočívá v přidání sádrovce k roztoku aluminiumchlorsíranu při teplotě, pohybující se v rozmezí od 45 °C do 98 °C, ve výhodném provedení při teplotě 75 °C. Tento přidávaný sádrovec je kompletně rozpuštěn, přičemž koncentrace rozpuštěného vápníku zůstává omezena v rozsahu, pohybujícím se v rozmezí od 0,1 % do 0,4 % Ca^{2+} . V textu tohoto materiálu je zcela jasně zdůrazněno, že krok alkalizace, prováděný pomocí zásadité látky, jako například uhličitan vápenatý CaCO_3 , musí probíhat při teplotě 45 °C. Zásaditost produktu získaného způsobem podle tohoto patentu, je nižší než 55 %. V hmotnostních procentech vyjádřený poměr síran/oxid hlinitý leží v oblasti kolem hodnoty 3/10. Při opakování postupů, uvedených v příkladech, nebylo ovšem možné reprodukovatelně dosáhnout tyto uvedené hodnoty zásaditosti 55 %, ale byly získány hodnoty vyšší, pohybující se v rozmezí od 10 % do 15 %. Hodnoty zbytkových obsahů hliníku, zjištěné v tomto případě, přesahovaly hodnoty, dosažené při použití PACS, získaných způsobem, uvedeným v patentu EP 327 419.

Ve snaze zlepšit zbytkový obsah hliníku v upravené vodě se navrhuje ve výše zmíněném patentu EP 327 419 postup přípravy PACS, vykazujících vysokou zásaditost, v rozmezí od 60 % do 70 %. Tento postup přípravy spočívá zejména v uvedení roztoku hliníku, chloridu a přebytku síranu do kontaktu se zásaditou sloučeninou, zahrnující kov alkalických zemin, dále ve snížení teploty z 93 °C na 65 °C, a poté v odstranění nerozpustného síranu kovu alkalických zemin pomocí filtrace. Je ovšem nutné poznamenat, že tato syntéza je zahajována v prostředí, obsahujícím velký přebytek síranů, a že současně se snižováním teploty obsah síranů v reakčním prostředí klesá. K tepelnému rozkladu roztoků PACS, které jsou citlivé vůči nízkému obsahu síranů, tedy v tomto případě nedochází, obvykle pro produkt, zahrnující ve svém složení 1,9 % SO_4^{2-} a 10,5 % Al_2O_3 . Vysoce zásadité PACS, získané tímto způsobem, umožňují dosažení nižších zbytkových obsahů hliníku v upravené vodě, jak již bylo uvedeno v předchozím textu. Tento způsob výroby přináší ovšem hlavní nevýhodu, spočívající ve vzniku velkého množství sádrovce (přibližně 300 kg na jednu tunu vyrobeného PACS).

Patent EP 557 153 rovněž popisuje způsob výroby vysoce zásaditých PACS, v jeho průběhu dochází ke vzniku pouze malého množství odpadních produktů. Závažnou nevýhodou tohoto způsobu výroby je ovšem jeho obtížná reprodukovatelnost. Tuto nízkou reprodukovatelnost zejména prokazují vysoké hodnoty zbytkových obsahů hliníku v upravené vodě, které byly

zjištěny v osmi z deseti případů. Tyto hodnoty zbytkových obsahů hliníku mohou dosáhnout úrovně, která je o 40 % větší ve srovnání s hodnotami, zjištěnými pro PACS, popsány v patentu EP 327 419.

- 5 V souvislosti se snahou získat PACS, splňující při aplikaci nároky na nízký zbytkový obsah hliníku, je nutné připomenout, že pokud má být těmto nárokům vyhověno, je nutné získat vysoce zásadité PACS, při jejichž výrobě byl krok alkalizace proveden za vysoké teploty, a v jejichž složení je zastoupen pouze velmi malý obsah síranů. Vysoká teplota a nízký obsah síranů jsou podmínky, které stojí v protikladu vůči snaze vyrobit PACS, účinně odstraňující zákal.

10 Tento protiklad byl prokázán zejména v patentech FR 2 317 227 a EP 0 557 153, v nichž bylo zjištěno, že není možné zvýšit při teplotě 70 °C pomocí zásady hodnotu zásaditosti aluminiumchlorsíranu ze 40 % na přibližně 55 % až 70 %, aniž by nedošlo ke snížení flokulačních schopností produktů. Teplotní rozsahy, uvedené ve dvou výše zmíněných patentech, činily 40 °C až 15 70 °C v prvním a 50 °C až 70 °C na druhém z těchto patentů. Výsledné produkty, popsané v patentu FR 2 317 227, vykazovaly hodnoty zásaditosti v rozmezí od 40 % do 55 %, produkty popsané v patentu EP 0 557 153, vykazovaly hodnoty zásaditosti v rozmezí od 65 % do 75 %. Hodnota poměru $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$, vyjádřeného v hmotnostních procentech byla nižší než 3/10,5.

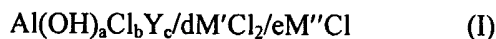
- 20 Podle údajů, uvedených v patentu EP 327 419 je možné pracovat při teplotách vyšších než 70 °C tehdy, je-li syntéza zahájena s přebytkem síranu, který je vysrážen ve formě sádrovce. Rovněž je možné pracovat při teplotách vyšších než 70 °C pokud je cílem získání výsledného produktu, obsahujícího více než 3 % SO_4^{2-} při obsahu Al_2O_3 10,5 %.

25

Podstata vynálezu

Cílem uvedeného vynálezu je získání stabilních polyaluminiumchlorsíranů, vykazujících dobré flokulační vlastnosti a uvolňující pouze malé zbytkové množství hliníku do upravené vody, s tím, 30 že tyto polyaluminiumchlorsírany jsou vyráběny takovým způsobem, při němž dochází ke vzniku pouze minimálního množství odpadních produktů. Dále je žádoucí, aby v souladu s požadavkem uživatelů těchto polyaluminiumchlorsíranů, i nejmenší vločky vykazovaly dobré adsorpční vlastnosti na náplních pískových filtrů.

- 35 Předmětný vynález se týká způsobu výroby vysoce zásaditého polyaluminiumchlorsíranu, přičemž složení tohoto polyaluminiumchlorsíranu je vyjádřeném obecném vzorcem I:



- 40 ve kterém:

Y znamená dvojmocný anion, jako například SO_4^{2-} ,

M' znamená dvojmocný kation, například dvojmocný kation kovu alkalických zemin,

45

M'' znamená jednomocný kation, například kation alkalického kovu nebo amonný kation,

a, b, c, d znamená nenulová kladná celá čísla nebo kladné zlomky,

- 50 e může znamenat nulu nebo kladné celé číslo nebo kladný zlomek,

přičemž platí, že:

55 $1,8 < a < 2,25$
 $0,001 < c < 0,150$

$$b = 3 - 2c - a$$

$$2d + e + b \leq 3,$$

s tím, že zásaditost β tohoto polyaluminiumchlorsíranu, která je definována vzorcem

$$\beta = 100 \times (3 \text{ Al} + 2 \text{ M}' + \text{M}'' - 2 \text{ Y} - \text{Cl}) / 3 \text{ Al}$$

kde symboly Al, M', M'', Y, Cl, jsou vyjádřeny v molech, se pohybuje v rozmezí od 60 % do 75 %,

přičemž podstata tohoto postupu podle vynálezu spočívá v tom, že se přivede zásaditá sloučenina alkalického kovu, případně ve formě vodného roztoku, a přinejmenším jedna zásaditá sloučenina kovu alkalických zemin nebo halogenidu kovu alkalických zemin, ve vodné suspenzi nebo v práškové formě, za přítomnosti síranových iontů, do kontaktu se zásaditým roztokem chloridu hlinitého o obecném vzorci II:



ve kterém:

hodnota symbolu x je vyjádřena číslem, pohybujícím se v rozmezí od 0,1 do 1,5,

a hodnota symbolu y je dána vztahem

$$y = 3 - x,$$

při teplotě, pohybující se v rozmezí od pokojové teploty, což je přibližně 25 °C, do teploty 70 °C, přičemž po provedené alkalizaci je získané reakční médium tepelně zpracováváno při teplotě, která je označována jako teplota provaření a která se pohybuje v rozmezí od 60 °C do 95 °C, po dobu v rozmezí od 5 minut do 20 hodin.

Ve výhodném provedení se pro teplotu tepelného zpracovávání 60 °C doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 3 hodin do 20 hodin, ještě výhodněji se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 5 hodin do 9 hodin.

Pro teplotu tepelného zpracovávání 70 °C se ve výhodném provedení doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 1 hodiny do 5 hodin, ještě výhodněji se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 1 hodiny do 4 hodin.

Pro teplotu tepelného zpracovávání 80 °C se ve výhodném provedení doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 10 minut do 1 hodiny 45 minut, ještě výhodněji se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 30 minut do 1 hodiny 30 minut.

Pro teplotu tepelného zpracovávání 85 °C se ve výhodném provedení doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 10 minut do 1 hodiny 45 minut, ještě výhodněji se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 30 minut do 1 hodiny.

Pro teplotu tepelného zpracovávání 90 °C se ve výhodném provedení doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 5 minut do 45 minut, ještě výhodněji se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 7 minut do 10 minut.

Pro teplotu tepelného zpracovávání 95 °C se ve výhodném provedení doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 5 minut do 15 minut, ještě výhodněji se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 7 minut do 10 minut.

Uvedená zásaditá sloučenina alkalického kovu se ve výhodném provedení podle vynálezu vybere ze skupiny zahrnující hydroxid sodný NaOH, hydroxid draselný KOH, hydrogenuhličitan sodný NaHCO₃, uhličitan sodný Na₂CO₃, uhličitan draselný K₂CO₃, hydrogenuhličitan draselný KHCO₃, a rovněž směsi přinejmenším dvou z výše uvedených zásaditých sloučenin alkalického kovu, přičemž nejvýhodněji je touto zásaditou sloučeninou alkalického kovu hydroxid sodný NaOH nebo uhličitan sodný Na₂CO₃.

Uvedená zásaditá sloučenina kovu alkalických zemin se ve vhodném provedení podle vynálezu vybere ze skupiny zahrnující oxid vápenatý CaO, oxid hořečnatý MgO, hydroxid vápenatý Ca(OH)₂, hydroxid hořečnatý Mg(OH)₂, uhličitan vápenatý CaCO₃, a rovněž směsi přinejmenším dvou z výše uvedených zásaditých sloučenin kovu alkalických zemin, přičemž nejvýhodněji je touto zásaditou sloučeninou kovu alkalických zemin hydroxid vápenatý Ca(OH)₂, hydroxid hořečnatý Mg(OH)₂, nebo oxid hořečnatý MgO.

Uvedeným halogenidem kovu alkalických zemin je ve vhodném provedení podle vynálezu chlorid vápenatý CaCl₂ nebo chlorid hořečnatý MgCl₂ nejvýhodněji je tímto halogenidem kovu alkalických zemin chlorid vápenatý CaCl₂.

Hodnota zásaditosti β vysoce zásaditého polyaluminiumchlorsíranu podle vzorce (I) se ve výhodném provedení podle vynálezu pohybuje v rozmezí od 65 % do 70 %.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží použití vysoce zásaditého polyaluminiumchlorsíranu výše uvedeného obecného vzorce (I) získaného podle kteréhokoli z nároků 1 až 20 pro úpravu pitné vody.

K provádění postupu podle vynálezu jsou doby tepelného zpracování (teplota provaření) pro teploty 70 °C, 80 °C, 85 °C, a 90 °C uvedeny v následující tabulce.

Teplota (°C)	Doba tepelného zpracování		
	Minimální	Optimální	Maximální
60	3 hod	5 hod až 9 hod	20 hod
70	1 hod	1 hod až 4 hod	5 hod
80	10 min	30 min až 90 min	105 min
85	10 min	30 min až 60 min	75 min
90	5 min	15 min až 30 min	45 min
95	5 min	7 min až 10 min	15 min

Každý odborník pracující v daném oboru a znalý dané problematiky, snadno zjistí časy odpovídající teplotám, které leží mezi teplotami definovanými ve výše uvedené tabulce, pomocí extrapoláčnických postupů.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je hodnota poměru síran/oxid hlinitý, vyjádřeného v hmotnostních procentech, menší než 3/10,5, ve zvlášť výhodném provedení se potom tato hodnota pohybuje v rozmezí od 1/10,5 do 1,5/10,5.

Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou reakční složky připraveny do kontaktu za intenzivního míchání a/nebo za intenzivní turbulence.

V provedení podle vynálezu může být tedy využit jakýkoli prostředek, který umožní dosažení vysoké turbulence, jako například vstřikování tryskou nebo difuzérem.

Ve výhodném provedení podle vynálezu je tepelné zpracovávání (neboli provaření) prováděno za současného míchání, jehož intenzita je nižší než intenzita míchání, které je prováděno v době, kdy jsou reakční látky přiváděny do kontaktu.

V provedení podle vynálezu se výrazem „zásaditá sloučenina alkalického kovu“ míní jakýkoli derivát daného alkalického kovu, který vykazuje zásaditý charakter, zejména oxid, hydroxid, uhličitán nebo hydrogenuhličitán. Jako ilustrativní příklad zásaditých sloučenin alkalického kovu, které mohou být použity v provedení podle vynálezu, je možno uvést hydroxid sodný NaOH, hydroxid draselný KOH, hydrogenuhličitán sodný NaHCO₃, uhličitán sodný Na₂CO₃, uhličitán draselný K₂CO₃, hydrogenuhličitán draselný KHCO₃, a rovněž také směsi přinejmenším dvou z výše zmíněných zásaditých sloučenin alkalického kovu. Ve výhodném provedení podle vynálezu je použit hydroxid sodný NaOH nebo uhličitán sodný Na₂CO₃.

Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou tyto sloučeniny používány ve formě vodného roztoku. Molární koncentrace zásadité sloučeniny alkalického kovu je přinejmenším rovna hodnotě 2 mol/l, ve výhodném provedení podle vynálezu se potom tato hodnota pohybuje v rozmezí od 4 mol/l do 7 mol/l.

V provedení podle vynálezu je výrazem „zásaditá sloučenina kovu alkalických zemin“ označen jakýkoli derivát daného kovu alkalických zemin, který vykazuje zásaditý charakter, zejména oxid, hydroxid, uhličitán nebo hydrogenuhličitán.

Ilustrativními příklady zásaditých sloučenin kovu alkalických zemin, které mohou být použity v provedení podle vynálezu, jsou oxid vápenatý CaO, oxid hořečnatý MgO, hydroxid vápenatý Ca(OH)₂, hydroxid hořečnatý Mg(OH)₂, uhličitán vápenatý CaCO₃ a rovněž také směsi přinejmenším dvou z výše zmíněných zásaditých sloučenin kovu alkalických zemin. Ve výhodném provedení podle vynálezu je použit hydroxid vápenatý Ca(OH)₂, hydroxid hořečnatý Mg(OH)₂, nebo oxid hořečnatý MgO.

Ilustrativními příklady halogenidů kovů alkalických zemin, které mohou být použity v provedení podle vynálezu, jsou chlorid vápenatý CaCl₂ a chlorid hořečnatý MgCl₂. Ve výhodném provedení podle vynálezu je potom použit chlorid vápenatý CaCl₂.

V provedení podle vynálezu mohou být síranové ionty dodány prostřednictvím sloučenin jako například kyselina sírová H₂SO₄, síran sodný Na₂SO₄, síran vápenatý CaSO₄, dihydrát síranu vápenatého CaSO₄·2H₂O, nebo síran hořečnatý MgSO₄. Ve výhodném provedení podle vynálezu jsou použity kyselina sírová H₂SO₄, síran sodný Na₂SO₄ a síran vápenatý Ca₂SO₄·2H₂O (sádrovec).

V provedení podle vynálezu mohou být reakční látky přiváděny v různém pořadí, přičemž bylo prokázáno, že pořadí přivádění reakčních látek žádným způsobem neovlivňuje kvalitu PACS, získaných postupem podle vynálezu.

V provedení podle vynálezu tedy může být zásaditý roztok chloridu hlinitého (II) přiveden do kontaktu se zásaditou sloučeninou alkalického kovu a současně se síranovými ionty, což je následováno přivedením zásadité sloučeniny kovu alkalických zemin (v suspenzi nebo v práškové formě) do takto získaného reakčního média, nebo může být tento postup přivádění proveden obráceně s tím, že tento roztok může být přiveden do kontaktu se zásaditou sloučeninou kovu alkalických zemin, což je následováno současným přivedením zásadité sloučeniny alkalického kovu a síranových iontů.

Podle jiné varianty provedení podle vynálezu může být zásaditý roztok chloridu hlinitého (II) přiveden do kontaktu s chloridem vápenatým CaCl₂, což je následováno současným přivedením zásadité sloučeniny alkalického kovu a síranových iontů do takto získaného reakčního média.

Dosavadní stav techniky umožňoval zlepšení jedné nebo více charakteristik na úkor zhoršení jedné nebo více charakteristik jiných.

V provedení podle uvedeného vynálezu jsou PACS získávány zlepšeným, tzv. „čistým“ způsobem výroby, tedy takovým způsobem, při němž nedochází k tvorbě prakticky žádných vedlejších produktů, jako například sádrovce. Způsob výroby v provedení podle vynálezu navíc umožňuje získávání vysoce zásaditým PACS, které jsou stabilní při skladování a současně vykazují vlastnosti, požadované při odstraňování zákalu, přičemž vyhovují i požadavku na nízký zbytkový obsah hliníku v upravovaných vodách.

PACS v provedení podle vynálezu mohou být použity v mnoha oblastech, jako například při úpravě pitné vody, při zpracování odpadních vod a v papírenském průmyslu. PACS, vyrobené podle výhodného provedení postupu podle vynálezu, mohou být zejména použity při úpravě pitné vody.

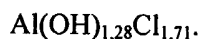
Příklady provedení vynálezu

Postup výroby polyaluminiumchlorsíranů v provedení podle vynálezu bude v dalším popsán podrobněji za pomoci příkladů, které jsou pouze ilustrativní a neomezují nijak rozsah vynálezu.

20 Příklad 1

(Podle vynálezu)

Podle tohoto provedení bylo 500 gramů zásaditého polychloridu hlinitého přivedeno do reaktoru o objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahoval 11,18 % hliníku na bázi Al_2O_3 , 21,61 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 42,9 %. Složení tohoto polychloridu bylo možno vyjádřit empirickým vzorcem:



Potom bylo 19,2 gramu vápna $\text{Ca}(\text{OH})_2$ přidáno do reaktoru, obsahujícího uvedený polychlorid a udržovaného na teplotě 50 °C. Toto přidávání bylo prováděno po dobu 45 minut, přičemž byl reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 800 otáček za minutu.

Zásaditý roztok uhličitanu sodného a síranu sodného byl připraven následujícím způsobem:

13,15 gramu kyseliny sírové o koncentraci 77,1 % hmotnostních bylo nalito do roztoku uhličitanu sodného, který obsahoval 68,5 gramu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 300 gramů vody.

Tento zásaditý roztok, předehřátý na teplotu 50 °C, byl za intenzivní turbulence přidán do reaktoru, který obsahoval polychlorid a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a který byl udržován při teplotě 50 °C po dobu 30 minut.

Na konci alkalizace byla rychlost míchání snížena na 200 otáček za minutu.

Poté bylo přidáno 10 gramů tuhého sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tak, aby byla dosažena konstantní koncentrace $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a následně byla teplota zvýšena z 50 °C na 85 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a následně bylo provedeno tepelné zpracování, které probíhalo po dobu jedné hodiny při teplotě 85 °C za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu.

Produkt byl poté ochlazen na teplotu 40 °C, s tím, že snižování teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a následně byl tento produkt zfiltrován. Získaný sádrovec byl recyklovatelný. Získaný filtrát, u něhož byl titrováním zjištěn obsah oxidu hlinitého 9 %, byl ředěn přidáváním vody tak

dlouho, až byla dosažena hustota 1,203, odpovídající 8,5 % hmotnostního obsahu oxidu hlinitého.

Chemické složení, zjištění analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

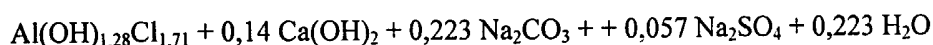
5

Al_2O_3	:	8,71%
Ca^{2+}	:	0,99%
Na^+	:	2,20%
Cl^-	:	10,45%
SO_4^{2-}	:	0,93%
voda	:	76,9% vypočítáno z rozdílu.

10

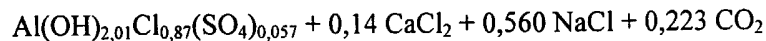
Reakční schéma, zjištěná na základě vstupujících reakčních složek a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:

15



→

20



s tím, že výsledná zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činila $2,01/3 = 67,1 \%$.

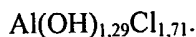
25

Příklad 2

(Podle vynálezu)

30

Podle tohoto příkladu bylo 500 gramů zásaditého polychloridu hlinitého přivedeno do reaktoru o objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahoval 18,33 % hliníku na bázi Al_2O_3 , 21,78 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 43,1 %. Složení tohoto polychloridu bylo možné vyjádřit empirickým vzorcem:



35

Potom bylo 19,2 gramu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ přidáno do reaktoru, obsahujícího polychlorid a udržovaného na teplotu 50 °C. Toto přidávání bylo prováděno po dobu 45 minut, přičemž byl reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 800 otáček za minutu.

40

Zásaditý roztok uhličitanu sodného a síranu sodného byl připraven následujícím způsobem:

13,15 gramu kyseliny sírové o koncentraci 77,1 % hmotnostních bylo nalito do roztoku uhličitanu sodného, který obsahoval 68,5 gramu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 300 gramů vody.

45

Tento zásaditý roztok, předeřtý na teplotu 50 °C, byl za intenzivní turbulence přidán do reaktoru, který obsahoval polychlorid a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, přičemž byl tento roztok udržován při teplotě 50 °C po dobu 30 minut.

Na konci alkalizace byla rychlost míchání snížena na 200 otáček za minutu.

50

Poté byla teplota zvýšena z 50 °C na 85 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 15 minut, a následně bylo provedeno tepelné zpracování, které probíhalo po dobu jedné hodiny při teplotě 85 °C za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu.

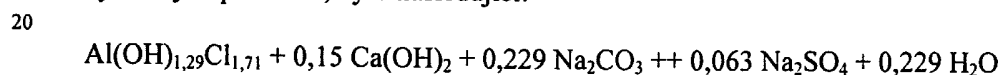
Takto získaný produkt byl poté ochlazen na teplotu 40 °C, s tím, že snižování teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a následně byl tento produkt vyčištěn filtrací. Množství zbytku bylo menší než 0,5 g/kg.

- 5 Získaný filtrát, u něhož byl titrováním zjištěn obsah oxidu hlinitého 9 %, byl ředěn přidáváním vody tak dlouho, až byla dosažena hustota 1,205, odpovídající obsahu 8,5 % hmotnostního oxidu hlinitého.

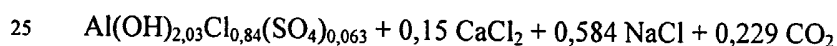
Chemické složení, zjištěné analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

10	Al_2O_3	:	8,64%
	Ca^{2+}	:	0,92%
	Na^+	:	2,25%
	Cl^-	:	10,21%
15	SO_4^{2-}	:	0,92%
	voda	:	76,9% vypočítáno z rozdílu.

Reakční schéma, zjištěná na základě vstupujících reakčních složek a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:



→



s tím, že výsledná zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činidla $2,03/3 = 67,7 \%$.

30 Příklad 3

(Podle vynálezu)

35 Provedení postupu podle tohoto příkladu bylo uskutečněno obdobným postupem a se stejnými reakčními látkami jako v příkladu 2, s tím rozdílem, že teplotní vzrůst byl proveden z teploty 50 °C na teplotu 80 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a dále teploty tepelného zpracovávání činidla 80 °C, s tím, že toto tepelné zpracovávání bylo prováděno po dobu jedné hodiny a třiceti minut za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu.

40

Příklad 4

(Podle vynálezu)

45 Postup podle tohoto příkladu byl proveden obdobným postupem a se stejnými reakčními látkami jako v příkladu 2, s tím rozdílem, že teplotní vzrůst byl proveden z teploty 50 °C na teplotu 90 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a dále teplota tepelného zpracovávání činidla 90 °C, s tím, že toto tepelné zpracovávání bylo prováděno po dobu dvaceti minut za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu.

50

Příklad 5

(Podle vynálezu)

- 5 Postup podle tohoto příkladu byl prováděn obdobným postupem a se stejnými reakčními látkami jako v příkladu 2, s tím rozdílem, že teplotní vzrůst byl proveden z teploty 50 °C na teplotu 95 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a dále teplota tepelného zpracování činidla 95 °C, s tím že toto tepelné zpracování bylo prováděno po dobu sedmi minut za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu.

10

Příklad 6

(Nespadající do rozsahu podle vynálezu)

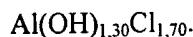
15

V tomto případě bylo postupováno způsobem, popsáním v patentu EP 0 557 153, s tím rozdílem, že místo uhličitanu sodného v práškové formě byl použit uhličitan sodný v roztoku. Po provedení alkalizace nenásledovalo v tomto případě tepelné zpracování.

20

Podle tohoto postupu bylo 500 gramů zásaditého polychloridu hlinitého přivedeno do reaktoru v objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahoval 18,13 % hliníku na bázi Al_2O_3 , 21,47 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 43,3 %. Složení tohoto polychloridu bylo poté možné vyjádřit empirickým vzorcem:

25



Zásaditý roztok uhličitanu sodného a síranu sodného byl připraven následujícím způsobem:

30

13,15 gramu kyseliny sírové o koncentraci 77,1 % hmotnostních bylo nalito do roztoku uhličitanu sodného, který obsahoval 68,5 gramu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 300 gramů vody.

Tento zásaditý roztok, předeřhřátý na teplotu 60 °C, byl za intenzivní turbulence přidán do reaktoru, který obsahoval polychlorid, a který byl udržován při teplotě 60 °C po dobu 20 minut.

35

V dalším postupu bylo 19,2 gramu hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ přidáno do reaktoru, který obsahoval polychlorid a zásaditý roztok, a který byl udržován při teplotě 60 °C. Toto přidávání bylo prováděno po dobu 45 minut, přičemž byl reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 800 otáček za minutu.

40

Na konci alkalizace vápníkem byla rychlost míchání snížena na 200 otáček za minutu.

45

Takto získaný produkt byl míchán po dobu 30 minut a poté ochlazen na teplotu 40 °C, s tím, že snižování teploty bylo provedeno v rozmezí 20 minut, a následně byl tento produkt zfiltrován. Získaný filtrát, u něhož byl titrováním zjištěn obsah oxidu hlinitého 9 %, byl ředěn přidáváním vody tak dlouho, až byla dosažena hustota 1,204, odpovídající 8,5 % hmotnostního obsahu oxidu hlinitého. Takto upravený filtrát byl uskladněn při pokojové teplotě.

Chemické složení, zjištěné analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

50

Al_2O_3 : 8,61%

Ca^{2+} : 0,95%

Na^+ : 2,25%

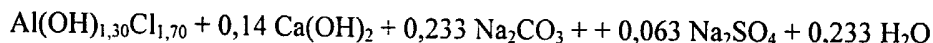
Cl^- : 10,26%

SO_4^{2-} : 0,93%

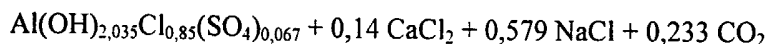
55

voda : 77,0% vypočítáno z rozdílu.

Reakční schéma, zjištěné na základě vstupujících výchozích reakčních látek a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:



→



s tím, že výsledná zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činidla $2,035/3 = 67,8 \%$.

Příklad 7

(Podle vynálezu)

Produkt, získaný po alkalizaci vápníkem podle postupu uvedeného v příkladu 6, byl zahříván po dobu 20 minut při teplotě 70 °C, a poté bylo provedeno tepelné zpracování, které probíhalo při teplotě 70 °C po dobu 2 hodin a třiceti minut za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu. Zbytkový obsah hliníku v upravené vodě byl snížen, a to takovým způsobem, že z hodnoty 140 %, která byla získána pro PACS vyrobené způsobem podle patentu EP 327 419, poklesl při použití produktu, získaného postupem podle tohoto příkladu, na hodnotu 120 %.

Příklad 8

(Podle vynálezu)

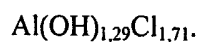
Postup, popsáný v příkladu 6, byl opakován v reaktoru o objemu 200 litrů, s tím rozdílem, že hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 byl přiveden jako první reakční látka a poté následoval přídavek směsi uhličitanu sodného a síranu sodného ve formě roztoku, přičemž tento roztok byl pomocí trysky nastříkovan rychlostí 5 m/s do úrovně lopatky míchadla. Tepelné zpracování bylo provedeno postupem popsáným v příkladu 7. Po tomto tepelném zpracování, prováděném po dobu dvou hodin a třiceti minut, byl získán produkt, při jehož použití bylo možné získat upravenou vodu, obsahující 104 % zbytkového obsahu hliníku, namísto 140 %, zjištěných při použití PACS, vyrobených postupem podle příkladu 6 (PACS při jejichž získání nebylo provedeno provaření).

Bylo zjištěno, že při tomto postupu tepelného zpracování, prováděném při teplotě 70 °C, odpovídalo množství suspendovaného sádrovce, nalezeného v kapalně fázi, hodnotě přibližně 200 g/t.

Příklad 9

(Podle vynálezu)

Podle tohoto příkladu bylo 500 gramů zásaditého polychloridu hlinitého přivedeno do reaktoru o objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahoval 18,33 % hliníku na bázi Al_2O_3 , 21,78 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 43,1 %. Složení tohoto polychloridu bylo možné vyjádřit empirickým vzorcem:



Potom bylo 19,2 gramu hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 přidáno do reaktoru, obsahujícího polychlorid a udržovaného na teplotě 50 °C. Toto přidávání bylo prováděno po dobu 45 minut,

přičemž byl reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 800 otáček za minutu.

Zásaditý roztok uhličitanu sodného a síranu sodného byl připraven následujícím způsobem:

5

13,15 gramu kyseliny sírové o koncentraci 77,1 % hmotnostních bylo nalito do roztoku uhličitanu sodného, který obsahoval 68,5 gramu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 300 gramů vody.

10

Tento zásaditý roztok, předeřhřátý na teplotu 50 °C, byl za intenzivní turbulence přidán do reaktoru, který obsahoval polychlorid a hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a který byl udržován při teplotě 50 °C po dobu 30 minut.

Na konci alkalizace byla rychlost míchání snížena na 200 otáček za minutu.

15

Poté byla teplota zvýšena z 50 °C na 60 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 10 minut, a následně bylo provedeno tepelné zpracování, které probíhalo po dobu pěti hodin při teplotě 60 °C za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu.

20

Produkt byl poté ochlazen na teplotu 40 °C, s tím, že snižování teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a následně byl tento produkt zfiltrován.

Získaný filtrát, u něhož byl titrováním zjištěn obsah oxidu hlinitého 9 %, byl ředěn přidáváním vody tak dlouho, až byla dosažena hustota 1,202, odpovídající 8,5 % hmotnostního obsahu oxidu hlinitého.

25

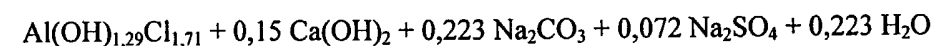
Chemické složení, zjištěné analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, byla následující:

30

Al_2O_3	:	8,46%
Ca^{2+}	:	0,95%
Na^+	:	2,25%
Cl^-	:	10,07%
SO_4^{2-}	:	0,95%
voda	:	77% vypočítáno z rozdílu.

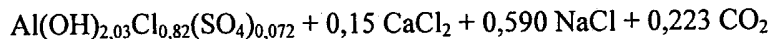
35

Reakční schéma, zjištěné na základě vstupujících reakčních složek a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:



40

→



s tím, že výsledná zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činila $2,03/3 = 67,7 \%$.

45

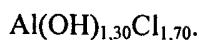
Příklad 10

(Podle vynálezu)

50

Podle tohoto příkladu bylo 500 gramů zásaditého polychloridu hliníku přivedeno do reaktoru o objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahoval 18,13 % hliníku na bázi Al_2O_3 , 21,47 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 43,3 %. Složení tohoto polychloridu bylo možné vyjádřit empirickým vzorcem:

55



Potom bylo 13,15 gramu kyseliny sírové o koncentraci 77,1 % hmotnostních nalito do tohoto roztoku polychloridu, přičemž toto nalití bylo provedeno při teplotě 50 °C a probíhalo v rozmezí 14 minut.

Poté bylo při teplotě 50 °C přidáno 19,2 gramu hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 . Toto přidávání bylo prováděno po dobu 45 minut, přičemž byl reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 800 otáček za minutu.

Po přidání veškerého tohoto množství hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 bylo za intenzivní turbulence provedeno přidání roztoku uhličitanu sodného, obsahujícího 68,5 gramu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 300 gramů vody, přičemž byl reakční systém udržován při teplotě 50 °C po dobu 20 minut.

Na konci alkalizace byla rychlost míchání snížena na 200 otáček za minutu a tento produkt byl po dobu 15 minut ohříván na teplotu 70 °C, přičemž potom následovalo tepelné zpracování tohoto produktu, které probíhalo při teplotě 70 °C po dobu 2 hodin a 30 minut při současném míchání, jehož rychlost byla nastavena na 200 otáček za minutu.

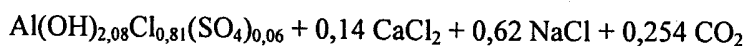
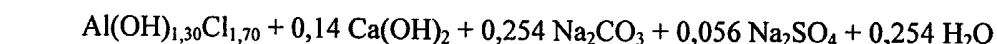
Tento produkt byl poté ochlazen na teplotu 40 °C, s tím, že snižování teploty bylo provedeno v rozmezí 20 minut, a následně byl tento produkt zfiltrován a naředěn pomocí 121 g vody.

Získaný filtrát vykazoval hustotu 1,204, což odpovídalo obsahu oxidu hlinitého 8,5 %. Tento filtrát byl uskladněn při pokojové teplotě.

Chemické složení, zjištěné analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

	Al_2O_3	:	8,51%
	Ca^{2+}	:	0,92%
30	Na^+	:	2,37%
	Cl^-	:	10,04%
	SO_4^{2-}	:	0,90%
	voda	:	77,25% vypočítáno z rozdílu.

Reakční schéma, zjištěná na základě vstupujících reakčních složek a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:



s tím, že výsledná zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činila $2,08/3 = 69,3 \%$.

Příklad 11

(Podle vynálezu)

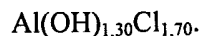
V tomto příkladu byl proveden obdobný test jako v provedení podle příkladu 7, s tím rozdílem, že hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 byla přivedena jako druhá reakční látka, zatímco alkalizační roztok, zahrnující směs uhličitanu a síranu sodného, byl přiveden jak první reakční látka.

V provedení podle tohoto příkladu byly zjištěny stejné analytické výsledky jako v případě PACS, vyrobených v provedení podle příkladu 7.

5 Příklad 12

(Podle vynálezu)

Podle tohoto příkladu bylo 750 gramů zásaditého polychloridu hlinitého přivedeno do reaktoru o objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahoval 18,33 % hliníku na bázi Al_2O_3 , 21,78 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 43,1 %. Složení tohoto polychloridu bylo možné vyjádřit empirickým vzorcem:



Potom bylo 28,8 gramu hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ přidáno do reaktoru, obsahujícího polychlorid a udržovaného na teplotě 50 °C. Toto přidávání bylo prováděno po dobu 45 minut, přičemž byl tento reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 800 otáček za minutu.

Zásaditý roztok NaOH a síranu sodného byl připraven následujícím způsobem:

19,7 gramu kyseliny sírové o koncentraci 77,1 % hmotnostních bylo nalito do 363,4 gramů roztoku NaOH, obsahujícího 6 mol/l NaOH, a následně bylo přidáno 88,7 gramu vody.

Tento zásaditý roztok, předehřátý na teplotu 50 °C, byl za intenzivní turbulence přidán do reaktoru, který obsahoval polychlorid a hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a který byl udržován při teplotě 50 °C po dobu 20 minut.

Na konci alkalizace byla rychlost míchání snížena na 200 otáček za minutu a tato směs byla následně míchána po dobu 10 minut.

Poté byla teplota zvýšena z 50 °C na 70 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 25 minut, a následně bylo provedeno tepelné zpracovávání, které probíhalo po dobu dvou hodin a třiceti minut při teplotě 70 °C za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu. Tento produkt byl poté ochlazen na teplotu 40 °C, s tím že snižování teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a následně byl tento produkt zfiltrován. Množství zbytku, zjištěné po filtraci, bylo menší než 0,2 g/kg.

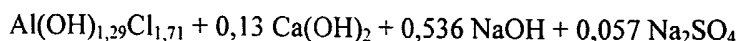
Získaný filtrát, u něhož byl titrováním zjištěn obsah oxidu hlinitého 9 %, byl ředěn přidáváním vody tak dlouho, až byla dosažena hustota 1,202, odpovídající 8,5 % hmotnostního obsahu oxidu hlinitého.

Chemické složení, zjištěné analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

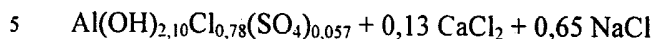
45	Al_2O_3	:	8,57%
	Ca^{2+}	:	0,89%
	Na^+	:	2,50%
	Cl^-	:	10,11%
50	SO_4^{2-}	:	0,92%
	voda	:	77,0% vypočítáno z rozdílu.

Reakční schéma, zjištěné na základě vstupujících výchozích složek a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:

55



→

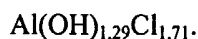


s tím, že výsledná zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činila $2,1/3 = 70,0 \%$.

10 Příklad 13

(Podle vynálezu)

15 Podle tohoto příkladu bylo 500 gramů zásaditého polychloridu hlinitého přivedeno do reaktoru o objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahoval 18,33 % hliníku na bázi Al_2O_3 , 21,78 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 43,1 %. Složení tohoto polychloridu bylo možné vyjádřit empirickým vzorcem:



20 Potom bylo 30,03 gramu chloridu vápenatého přidáno do reaktoru, obsahujícího polychlorid a udržovaného na teplotě 50 °C. Čistota použitého chloridu vápenatého CaCl_2 byla 96%, zbytek obsahu tvoří chlorid sodný NaCl a voda. Toto přidávání bylo prováděno po dobu 30 minut, přičemž byl reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 25 800 otáček za minutu. Dalších 15 minut bylo potom potřebných pro rozpuštění chloridu vápenatého.

Zásaditý roztok NaOH a síranu sodného byl připraven následujícím způsobem:

30 13,15 gramu kyseliny sírové o koncentraci 77,1 % hmotnostních bylo nalito do 325,8 gramů roztoku NaOH , obsahujícího 6 mol/l NaOH , a následně bylo přidáno 42,7 gramu vody.

Tento roztok byl přehřát na teplotu 50 °C a poté byl za intenzivní turbulence přidán při lineární rychlosti 4 m/s do reaktoru, který obsahoval polychlorid a chlorid vápenatý CaCl_2 , a který byl 35 udržován při teplotě 50 °C po dobu 20 minut.

Na konci alkalizace byla rychlost míchání snížena na 200 otáček za minutu a tato směs byla následně míchána po dobu 10 minut.

40 Poté byla teplota zvýšena z 50 °C na 70 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 25 minut, a následně bylo provedeno provaření, které probíhalo po dobu dvou hodin při teplotě 70 °C za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu.

45 Tento produkt byl poté ochlazen na teplotu 40 °C, s tím, že snižování teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a následně byl tento produkt zfiltrován. Množství zbytku, zjištěné po filtraci, bylo menší než 0,1 g/kg.

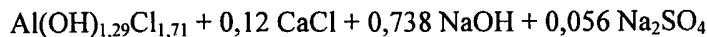
Získaný filtrát byl ředěn přidáváním vody tak dlouho, až byla dosažena hustota 1,202, odpovídající 8,5 % hmotnostního obsahu oxidu hlinitého.

50 Chemické složení, zjištěného analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

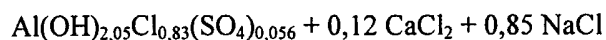
	Al_2O_3	:	8,00%
	Ca^{2+}	:	0,75%
55	Na^+	:	3,05%

Cl ⁻	:	10,68%
SO ₄ ²⁻	:	0,85%
voda	:	76,7% vypočítáno z rozdílu.

- 5 Reakční schéma, zjištěné na základě vstupujících reakčních složek a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:



10 $\rightarrow$



s tím, že výsledná zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činila $2,05/3 = 68,5 \%$.

15

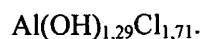
Příklad 14

(Podle vynálezu)

20

Podle tohoto příkladu bylo 500 gramů zásaditého polychloridu hlinitého přivedeno do reaktoru o objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahoval 18,33 % hliníku na bázi Al₂O₃, 21,78 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 43,1 %. Složení tohoto polychloridu bylo možné vyjádřit empirickým vzorcem:

25



Potom bylo 168,8 g roztoku hydroxidu sodného NaOH, obsahujícího 6 mol/l NaOH naředěno pomocí 200 g vody. Tento roztok byl předehřát na teplotu 50 °C a poté byl za intenzivní turbulence přidáván v rozmezí 20 minut do reaktoru, který obsahoval polychlorid, a který byl udržován při teplotě 50 °C.

30

V dalším postupu bylo potom 19,2 g hydroxidu vápenatého Ca(OH)₂ přidáno do reaktoru, který obsahoval polychlorid a roztok hydroxidu sodného NaOH a který byl udržován na teplotě 50 °C. Toto přidávání bylo prováděno po dobu 45 minut, přičemž byl reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 800 otáček za minutu.

35

Na konci alkalizace byla rychlost míchání snížena na 200 otáček za minutu a tato směs byla následně míchána po dobu 10 minut.

40

Poté bylo přidáno 18,7 g bezvodého síranu sodného, přičemž toto přidávání bylo provedeno v rozmezí 10 minut.

Poté byla teplota zvýšena z 50 °C na 70 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 25 minut, a následně bylo provedeno tepelné zpracovávání, které probíhalo po dobu dvou hodin při teplotě 70 °C za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu.

45

Produkt byl poté ochlazen na teplotu 40 °C, s tím, že snižování teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a následně byl tento produkt zfiltrován.

50

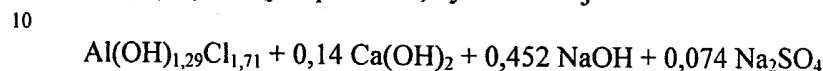
Získaný filtrát byl ředěn přidáváním vody tak dlouho, až byla dosažena hustota 1,202, odpovídající 8,5 % hmotnostního obsahu oxidu hlinitého.

Chemické složení, zjištěného analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

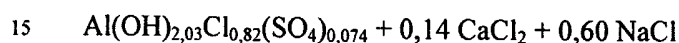
55

	Al_2O_3	:	8,51%
	Ca^{2+}	:	0,92%
	Na^+	:	2,30%
	Cl^-	:	10,04%
5	SO_4^{2-}	:	1,18%
	voda	:	77% vypočítáno z rozdílu.

Reakční schéma, zjištěné na základě vstupujících výchozích reakčních látej a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:



→

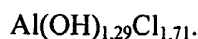


s tím, že výsledná zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činila $2,03/3 = 67,7 \%$.

20 Příklad 15

(Podle vynálezu)

25 Podle tohoto příkladu bylo 500 gramů zásaditého polychloridu hlinitého přivedeno do reaktoru o objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahovat 18,54 % hliníku na bázi Al_2O_3 , 21,78 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 43,7 %. Složení tohoto polychloridu bylo možné vyjádřit empirickým vzorcem:



Potom bylo 7,7 gramu hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 přidáno do reaktoru, obsahujícího polychlorid a udržovaného na teplotě 50 °C. Toto přidávání bylo prováděno po dobu 20 minut, přičemž byl reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 800 otáček za minutu.

35 Zásaditý roztok uhličitanu sodného a síranu sodného byl připraven následujícím způsobem:

1,1 g kyseliny sírové o koncentraci 77,1 % hmotnostních bylo nalito do roztoku uhličitanu sodného, který obsahoval 76,1 g hydrátu uhličitanu sodného $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 300 gramů vody.

40 Tento zásaditý roztok, předehřátý na teplotu 50 °C, byl za intenzivní turbulence přidán do reaktoru, který obsahoval polychlorid a hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 , a který byl udržován při teplotě 50 °C po dobu 30 minut.

45 Na konci alkalizace byla rychlost míchání snížena na 200 otáček za minutu.

Potom bylo 20 g filtračního koláče, tvořeného tuhým sádrovcem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, získaným z několika testů, identických jako v případě příkladu 1, přidáno jako reakční složka do reaktoru takovým způsobem, aby došlo k nasycení roztoku. Dále bylo přidáno dalších 10 gramů sádrovce, stejně jako podle provedení v příkladu 1, a poté byla teplota zvýšena z 50 °C na 85 °C, a to takovým způsobem, že toto zvýšení teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a následně bylo provedeno tepelné zpracování, které probíhalo po dobu jedné hodiny při teplotě 85 °C za současného míchání o rychlosti 200 otáček za minutu.

Produkt byl poté ochlazen na teplotu 40 °C, s tím, že snižování teploty bylo provedeno v rozmezí 30 minut, a následně byl tento produkt zfiltrován. Odfiltrovaný sádrovec o hmotnosti 8 gramů mohl být znovu použit.

- 5 Získaný filtrát, u něhož byl titrováním zjištěn obsah oxidu hlinitého 9 %, byl ředěn přidáváním vody tak dlouho, až byla dosažena hustota 1,202, odpovídající 8,5 % hmotnostního obsahu oxidu hlinitého.

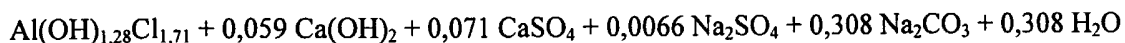
Chemické složení, zjištěné analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

10

Al_2O_3	:	8,47%
Ca^{2+}	:	0,88%
Na^+	:	2,40%
Cl^-	:	10,05%
15 SO_4^{2-}	:	1,25%
voda	:	77,0% vypočítáno z rozdílu.

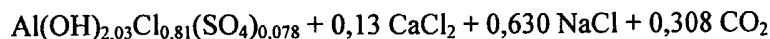
Reakční schéma, zjištěné na základě vstupujících reakčních látek a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:

20



→

25



s tím, že výsledná zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činila $2,03/3 = 67,7 \%$.

30

Příklad 16

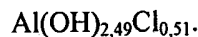
(Neodpovídající provedení podle vynálezu)

35

V tomto příkladu bylo postupováno stejným způsobem jako je postup v příkladu 1 v kanadském patentu 2 109 756.

40

Podle tohoto postupu bylo 350,6 gramů 50% zásaditého polyaluminiumchloridu typu PAC 5/6 umístěno do reaktoru o objemu 1 litr, vybaveného míchacím zařízením a kondenzátorem. Tento PAC obsahoval 12,39 % hliníku a 8,72 % chloridu a jeho složení bylo možné vyjádřit empirickým vzorcem:



45

Tento roztok byl ohřát na teplotu 80 °C a poté byla přidána kyselina chlorovodíková o koncentraci 20° Baumé, s tím, že toto přidání bylo provedeno v rozmezí 7 minut. Tato kyselina, jejíž hustota byla 20 °C činila 1,16 g/cm³ obsahovala 32,14 % hmotnostních kyseliny chlorovodíkové HCl. Teplota byla poté zvýšena na 95 °C a následně byla tato teplota udržována po dobu jedné hodiny za současného neudržitelného míchání. Poté byla teplota snížena na 85 °C. Složení reakčního média bylo následující:

50

Al_2O_3	:	8,32%
Cl^-	:	11,96%

přičemž toto složení odpovídalo empirickému vzorci $\text{Al}(\text{OH})_{0,93}\text{Cl}_{2,06}$,

55

a hodnotě zásaditosti $0,93/3 = 31 \%$.

Poté bylo přidáno 31,3 gramů kyseliny sírové o koncentraci 60° Baume, přičemž toto přidání bylo provedeno v rozmezí 12 minut. Tato kyselina sírová, jejíž hustota při 15 °C činila 1,71 g/cm³ obsahovala 78,5 % H₂SO₄. Následně byla teplota udržována po dobu 30 minut na teplotě 85 °C. Poté bylo ohřívání zastaveno a roztok byl v časovém rozmezí dvou hodin zchlazen na teplotu 40 °C, přičemž bylo pokračováno v míchání.

Následně bylo přidáno 280,6 gramů vody, s tím, že toto přidání bylo provedeno za současného míchání a při teplotě 40 °C. Tento roztok byl čirý, neobsahoval žádné principitáty a byl stabilní po dobu třiceti dnů. Chemické složení tohoto roztoku, zjištěné analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

	Al ₂ O ₃	:	5,24%
15	Cl ⁻	:	7,39%
	SO ₄ ²⁻	:	3,06%

přičemž toto složení odpovídalo empirickému vzorci $\text{Al(OH)}_{0,35}\text{Cl}_{2,06}(\text{SO}_4^{2-})_{0,31}$

s tím, že výsledná zásaditost činila $0,35/3 = 11,7 \%$, zatímco produkt v provedení podle výše zmíněného kanadského patentu vykazoval následující výsledné hmotnostní složení:

	Al ₂ O ₃	:	10,36%
	Cl ⁻	:	8,84%
25	SO ₄ ²⁻	:	2,93%

přičemž toto složení odpovídalo empirickému vzorci $\text{Al(OH)}_{1,47}\text{Cl}_{1,23}(\text{SO}_4^{2-})_{0,15}$

s výslednou hodnotou zásaditosti $1,47/3 = 49 \%$.

Příklad 17

(Neodpovídající provedení podle vynálezu)

V tomto příkladu bylo postupováno za použití podmínek, uvedených v příkladu 4 v patentu FR 2 317 227, s tím rozdílem, že byly použity následující reakční látky.

500 gramů zásaditého polyaluminiumchloridu bylo přivedeno do reaktoru o objemu 2 litry. Tento polychlorid obsahoval 16,58 % hliníku na bázi Al₂O₃, 22,24 % chloridu a vykazoval hodnotu zásaditosti 43,7 %. Složení tohoto polychloridu bylo možné vyjádřit empirickým vzorcem: $\text{Al(OH)}_{1,07}\text{Cl}_{1,93}$.

Tento polychlorid byl zahřát na 30 °C, přičemž byl reaktor míchán pomocí míchacího zařízení typu Rushton, nastaveného na rychlost 200 otáček za minutu.

Zásaditý roztok uhličitanu sodného byl připraven následujícím způsobem:

44,29 gramů hydrátu uhličitanu sodného Na₂CO₃·H₂O bylo přidáno do 141 g vody.

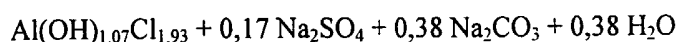
Tento zásaditý roztok, předeřtý na teplotu 30 °C, byl za intenzivní turbulence přidán do reaktoru, který obsahoval polychlorid, a který byl udržován při teplotě 30 °C, s tím že toto přidání bylo provedeno v časovém rozmezí jedné hodiny.

Poté bylo do reaktoru přivedeno 88,9 gramů hydratovaného síranu sodného $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, s tím, že toto přidání bylo provedeno v časovém rozmezí 10 minut, a následně byl reaktor po dobu tří hodin míchán.

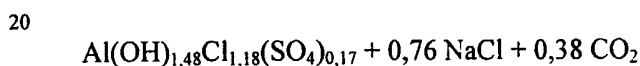
- 5 Hustota takto získaného produktu činila 1,289. Chemické složení, zjištěné analýzou a vyjádřené v hmotnostních procentech, bylo následující:

	Al_2O_3	:	10,74%
	Na^+	:	3,70%
10	Cl^-	:	14,50%
	SO_4^{2-}	:	3,52%
	voda	:	67,54% vypočítáno z rozdílu.

- 15 Reakční schéma, zjištěné na základě vstupujících reakčních látek a dále na základě analýzy výsledných produktů, bylo následující:

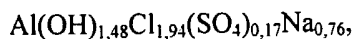


→

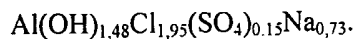


s tím, že výsledná slabá zásaditost produktu, získaného tímto způsobem, činila $1,48/3 = 49,3 \%$.

- 25 Produkt, vyrobený výše uvedeným způsobem, může být zapsán ve formě:



- 30 přičemž tato forma odpovídá produktu, popsanému v patentu 2 317 227 a vykazujícímu následující vzorec:



35 Příklad 18

(Neodpovídající provedení podle vynálezu)

- 40 Pokud byl produkt, získaný v provedení podle příkladu 17, který neobsahoval žádnou zásaditou sloučeninu kovu alkalických zemin, tepelně zpracováván při teplotě 80°C po dobu 20 minut, bylo pozorováno, že takto získané roztoky PACS nevykazují v průběhu času dostatečnou stabilitu, a to ani při pokojové teplotě, aniž při teplotě 45°C . Na dnech láhvi bylo zjištěno velké množství tuhých usazenin.

- 45 Před tabulkovým shrnutím všech výsledků, získaných aplikacemi produktů podle výše uvedených příkladů při zkušebních úpravách vody, budou v dalším popsány metody hodnocení těchto produktů.

Měření zbytkového zákalu:

- 50 PACS, získaný v provedení podle patentu EP 327 419, byl použit jako referenční produkt, s tím, že při jeho výrobě vznikal odpad, obsahující sádrovec v množství 350 kg na jednu tunu vyrobeného PACS, přičemž tento PACS vykazoval následující chemické složení, vyjádřené v hmotnostních procentech:

55

	Al_2O_3	:	8,5%
	Ca^{2+}	:	1,23%
	Cl^-	:	6,44%
	SO_4^{2-}	:	1,53%
5	zásaditost	:	69,6%

20 litrů vody, odebrané z řeky Seina, bylo před zahájením měření umístěno do nádrže o objemu 30 litrů tak, aby tato voda mohla dosáhnout pokojové teploty.

- 10 Tato voda obsahovala následující soli: síran sodný Na_2SO_4 , hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3 , chlorid vápenatý CaCl_2 , chlorid hořečnatý MgCl_2 . Tato voda byla uchovávána za neustálého míchání, které probíhalo při rychlosti 100 otáček za minutu. V jednom litru této vody bylo nalezeno následující množství solí (vyjádřené v miligramech):

Na_2SO_4	NaHCO_3	Vápník	Hořčík	Jíly	Organické látky
74	336	80	12,2	50	14

- 15 Tato voda vykazovala hodnotu zákalu, pohybující se v rozmezí od 9 do 10 NTU (Nephelometric Turbidity Unib) a hodnotu pH, pohybující se v rozmezí od 8,2 do 8,5.

- 20 Tyto testy byly provedeny ve flokulačním zkušebním zařízení typu Hydrocure (od společnosti Orchidis), přičemž bylo postupováno následujícím způsobem:

- do každé láhve „Jar-Test“ byl přiveden jeden litr vody, odebrané ze Seina, a tato voda byla míchána rychlostí 100 otáček za minutu

- 25 – přibližně stonásobným naředěním získaných produktů demineralizovanou vodou byly připraveny roztoky vzorků PACS, určené k testování a rovněž roztoky referenčních produktů, a poté byly tyto roztoky ponechány za statických podmínek po dobu jedné hodiny, tedy například 2,94 gramu referenčního PACS, u něhož bylo titrování zjištěno 8,5 % Al_2O_3 , bylo přivedeno do láhve o objemu 250 ml, naplněné vodou, s tím, že tyto roztoky byly po naředění stabilní přinejmenším po dobu dvou hodin
- 30

- injekční stříkačkou bylo odebráno požadované množství produktu (stonásobně naředěného roztoku, u něhož byl titrováním zjištěn obsah 1 gram/litr Al_2O_3), které činilo 3 ml – rychlost míchání ve zkušebním flokulačním zařízení byla zvýšena na 160 otáček za minutu,

- 35 – tyto produkty byly injektovány do „Jar-Test“ láhví, a to v množství, zahrnujícím 3 miligramy oxidu hlinitého Al_2O_3 na jeden litr vody ze Seiny,

- bylo spuštěno měření času a odečtena 1 minuta a 30 sekund do ukončení injektování

- 40 – po rychlém zamíchání, prováděném po dobu 1 minuty a 30 sekund, byla rychlost míchání snížena na 40 otáček za minutu

- po 13 minutách a 30 sekundách míchání při rychlosti 40 otáček za minutu bylo míchání zastaveno a lopatky míchadla byly vytaženy
- 45

- po dvacetiminutovém usazování byla do každé z láhví zavedena odčerpávací trubice peristaltického čerpadla, a to takovým způsobem, že ústí této trubice bylo umístěno uprostřed láhve a v hloubce 5 cm pod hladinou v lahvi.

- 50 Dále bylo zapnuto čerpadlo a odčerpáno bylo přibližně 40 ml objemu. Rychlost odčerpávání bylo nastaveno tak, aby doba odčerpávání nepřekročila 3 minuty. Takto odebrané vzorky byly určeny pro měření zbytkového zákalu. Toto měření bylo provedeno pomocí nefelometru Ratio/XR Hach.

Naměřené výsledky byly vyjádřeny v NTU

K vyhodnocení byly provedeny čtyři testy.

5

Hodnoty zákalu T_p , nebo T_r pro referenční PACS, byly změřeny pro každý test a pro každý produkt a rozdíl v odstranění zákalu byl poté vyjádřen podle následujícího vztahu:

Průměrná NTU v % = průměr $(T_{p_{1až4}}/T_{r_{1až4}}) \times 100$.

10

Směrodatná odchylka, určená pomocí procentuálního vyjádření sumy poměrů $(T_{p_{1až4}}/T_{r_{1až4}}) \times 100$.

Měření zbytkového obsahu hliníku:

15

Tento test byl proveden na vzorcích, získaných po dvacetiminutovém usazování. Odčerpané roztoky byly zfiltrvány pomocí membrány typu Millipore o velikosti pórů 0,45 μm . Přídavkem jedné kapky koncentrované kyseliny dusičné Ultra-Pur bylo zjištěno, aby nedocházelo ke vzniku žádných precipitovaných forem hliníku. Měření bylo poté provedeno pomocí elektrotermické atomové absorpce typu NFT 90-119-1993. Jednotkou, v níž bylo toto měření vyjádřeno, byl $\mu\text{g/l}$.

20

Hodnoty zbytkového obsahu hliníku Al_p , nebo Al_r pro referenční PAC, byly změřeny pro každý test a pro každý produkt a rozdíl ve zbytkovém obsahu hliníku byl poté vyjádřen podle následujícího vztahu:

25

Průměr Al_{res} v % = průměr $(Al_{p_{1až4}}/Al_{r_{1až4}}) \times 100$.

Směrodatná odchylka, určená pomocí procentuálního vyjádření sumy poměrů $(Al_{p_{1až4}}/Al_{r_{1až4}}) \times 100$.

30

Stabilita při 40 °C:

Tato stabilita byla určována v závislosti na výskytu tuhých částic na dně láhví, ať už tyto tuhé částice měly formu krystalů nebo vykazovaly formu zákalu s usazeninami vločkovitého charakteru. Požadovaná doba této stability byla přinejmenším 1 měsíc.

35

Stabilita při pokojové teplotě:

Tato stabilita byla určována v závislosti na výskytu tuhých částic na dně láhví. Požadovaná doba této stability byla přinejmenším 3 měsíce. Tyto stability byly určovány pomocí roztoků PACS, vykazujících hmotnostní množství Al_2O_3 přinejmenším 8 %.

40

Získané výsledky jsou uvedeny v dalším v tabulce.

45

V této tabulce znamenají:

– NA: příklad nespádající do rozsahu podle vynálezu
– NTU (%) představuje průměrnou hodnotu NTU v %, počítanou podle vztahu, zmíněného výše
– Al_{res} (%) představuje průměrnou hodnotu Al_{res} v %, počítanou podle vztahu, zmíněného výše

50

– ++++ znamená značně velký

– +++ znamená průměrný

– ++ znamená malý

– + znamená velmi malý

55

TABULKA

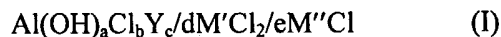
Příklady	NTU (v %)	Al _{res} (v %)	Vzhled vloček	Stabilita	
				při 25 °C	při 40 °C
Př. 1	103 ± 9	106 ± 5	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 2	118 ± 18	97 ± 15	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 3	105 ± 10	110 ± 10	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 4	160 ± 25	119 ± 13	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 5	100 ± 15	114 ± 7	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 6NA	75 ± 10	140 ± 9	střední	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 7	90 ± 10	120 ± 10	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 8	101 ± 15	105 ± 4	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 9	90 ± 20	116 ± 2	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 10	96 ± 20	116 ± 7	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 11	92 ± 11	117 ± 8	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 12	94 ± 13	107 ± 7	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 13	90 ± 5	122 ± 3	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 14	91 ± 7	125 ± 3	velké	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 15	120 ± 40	101 ± 15	střední	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 16NA	212 ± 32	170 ± 20	střední	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc
Př. 17NA	70 ± 9	193 ± 12	velké	≤2 měsíce krystal ++++	≤ 1/2 měsíce krystal ++++
Př. 18NA	250 ± 30 žádná flokulace	žádná reprezenta- tivní filtrace	žádné vločky	≤1 měsíc krystal ++++	≤1/2 měsíce krystal ++++
Referen. PACS	100	100	střední	≥3 měsíce	≥ 1 měsíc

- 5 Z této uvedené tabulky je zřejmé, že produkty, získané postupem podle vynálezu (příklady 1 až 5 a 7 až 15):
- jsou stabilní (≥3 měsíce při pokojové teplotě a ≥1 měsíc při teplotě 40 °C)
- 10 – umožňují získat upravené vody, obsahující zbytkovou koncentraci hliníku nižší než 125 % referenčního PACS
- umožňují dosažení účinnosti flokulace nižší než 125 %, vztažených na účinnost referenčních PACS.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby vysoce zásaditého polyaluminiumchlorsíranu, přičemž složení tohoto polyaluminiumchlorsíranu je vyjádřeném obecným vzorcem:



10 ve kterém:

Y znamená dvojmocný anion, například síranový anion SO_4^{2-} ,

M' znamená dvojmocný kation, například dvojmocný kation kovů alkalických zemin,

15

M'' znamená jednomocný kation, například kation alkalického kovu nebo amonný kation,

a, b, c, d znamenají nenulová kladná celá čísla nebo kladné zlomky,

20 e může znamenat nulu nebo kladné celé číslo nebo kladný zlomek,

přičemž platí, že:

$$\begin{aligned} 1,8 < a < 2,25 \\ 0,001 < c < 0,150 \\ b &= 3 - 2c - a \\ 2d + e + b &\leq 3, \end{aligned}$$

25

s tím, že zásaditost β tohoto polyaluminiumchlorsíranu, která je definována vzorcem

30

$$\beta = 100 \times (3 \text{ Al} + 2 \text{ M}' + \text{M}'' - 2 \text{ Y} - \text{Cl}) / 3 \text{ Al}$$

kde symboly Al, M', M'', Y, Cl, jsou vyjádřeny v molech, se pohybuje v rozmezí od 60 % do 75 %,

35

vyznačující se tím, že se přivede zásaditá sloučenina alkalického kovu, případně ve formě vodného roztoku, a přinejmenším jedna zásaditá sloučenina kovů alkalických zemin nebo halogenidu kovů alkalických zemin, ve vodné suspenzi nebo v práškové formě, za přítomnosti síranových iontů, do kontaktu se zásaditým roztokem chloridu hlinitého o obecném vzorci:

40



ve kterém:

45 hodnota symbolu x je vyjádřena číslem, pohybujícím se v rozmezí od 0,1 do 1,5,

a hodnota symbolu y je dána vztahem

$$y = 3 - x,$$

50

při teplotě, pohybující se v rozmezí od 25 °C, do 70 °C, přičemž po provedené alkalizaci je získané reakční médium tepelně zpracováváno při teplotě, která je označena jako teplota provaření a která se pohybuje v rozmezí od 60 °C do 95 °C, po dobu v rozmezí od 5 minut do 20 hodin.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 60 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 3 hodin do 20 hodin.
- 5 3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 60 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 5 hodin do 9 hodin.
4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 95 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 5 minut do 15 minut.
- 10 5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 95 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 7 minut do 10 minut.
- 15 6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 70 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 1 hodiny do 5 hodin.
7. Způsob podle nároku 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 70 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 1 hodiny do 4 hodin.
- 20 8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 80 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 10 minut do 1 hodiny 45 minut.
- 25 9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 80 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 30 minut do 1 hodiny 30 minut.
- 30 10. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 85 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 10 minut do 1 hodiny 45 minut.
11. Způsob podle nároku 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 85 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 30 minut do 1 hodiny.
- 35 12. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 90 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 5 minut do 45 minut.
13. Způsob podle nároku 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že pro teplotu tepelného zpracování 90 °C se doba tohoto tepelného zpracovávání pohybuje v rozmezí od 7 minut do 10 minut.
- 40 14. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zásaditá sloučenina alkalického kovu je vybrána ze skupiny, zahrnující hydroxid sodný NaOH, hydroxid draselný KOH, hydrogenuhlíčan sodný NaHCO₃, uhličitán sodný Na₂CO₃, uhličitán draselný K₂CO₃, hydrogenuhlíčan draselný KHCO₃, a rovněž směsi přinejmenším dvou z výše uvedených zásaditých sloučenin alkalického kovu.
- 45 15. Způsob podle nároku 14, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zásaditou sloučeninou alkalického kovu je hydroxid sodný NaOH nebo uhličitán sodný Na₂CO₃.
- 50 16. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zásaditá sloučenina kovu alkalických zemin je vybrána ze skupiny, zahrnující oxid vápenatý CaO, oxid hořečnatý MgO, hydroxid vápenatý Ca(OH)₂, hydroxid hořečnatý Mg(OH)₂, uhličitán vápenatý CaCO₃, a rovněž směsi přinejmenším dvou z výše uvedených zásaditých sloučenin kovu alkalických zemin.

17. Způsob podle nároku 16, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zásaditou sloučeninou kovu alkalických zemin je hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nebo oxid hořečnatý MgO .
- 5 18. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že halogenidem kovu alkalických zemin je chlorid vápenatý CaCl_2 , nebo chlorid hořečnatý MgCl_2 .
19. Způsob podle nároku 16, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že halogenidem kovu alkalických zemin je chlorid vápenatý CaCl_2 .
- 10 20. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že hodnota zásaditosti β vysoce zásaditého polyaluminiumchlorsíranu podle vzorce (I) se pohybuje v rozmezí od 65 % do 70 %.
- 15 21. Použití vysoce zásaditého polyaluminiumchlorsíranu obecného vzorce (I) získaného podle kteréhokoli z nároků 1 až 20 pro úpravu pitné vody.

20

Konec dokumentu
