



FI000098726B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

98726

C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 11 08 1997

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 01F 7/74, 7/56, C 02F 1/52

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 890426

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 27.01.89

(24) Alkupäivä - Löpdag 27.01.89

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 30.07.89

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.04.97

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

29.01.88 FR 8801056 P

(71) Hakija - Sökande

1. Atochem, 4 &amp; 8, Cours Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Cuer, Jean-Pierre, 29 rue de Bochu, 69340 Francheville le Haut, France, (FR)  
2. Aubineau, Claude, 24 Chemin de la Courtille, 69110 Sainte-Foy les Lyon, France, (FR)  
3. Bonnel, Claudine, 5 rue Emmanuel Bourneuf, 95220 Herblay, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Emäksinen alumiinikloorisulfaatti ja sen valmistusmenetelmä  
Basiskt aluminiumklorosulfat och förfarande för framställning därav

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI B 76311 (C 01F 7/00), FI C 64122 (C 02F 1/52), FI C 53963 (C 01F 7/76),  
FR B 2317227 (C 01F 7/68)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee emäksistä alumiinikloorisulfaattia, jonka emäksisyys on välillä 45-70% ja jonka  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioneista yli 80% on kompleksisia. Tätä ainetta valmistetaan antamalla kalsiumkarbonaatin vaikuttaa alumiinin kloorivety- ja rikkihappoiseen liuokseen. Tätä ainetta voidaan käyttää koaguloimaan ja muodostamaan höytäleitä veteen suspendoituneista aineista, erikoisesti juomakelpoisen veden valmistamiseksi. Keksinnön mukaisen aineen etuna on se, että käsiteltyyn veteen jää vain hyvin vähän jäännösalumiinia.

Uppfinningen avser alkalisk aluminiumklorosulfat vars alkalitet är mellan 45-70% och vars  $\text{SO}_4^{2-}$ -joner till över 80% är komplexa. Detta medel framställs genom att omsätta kalciumkarbonat med en salt- eller svavelsur lösning av aluminium. Detta medel kan användas till att koagulera och bilda flockar i vatten av suspenderade ämnen, speciellt för framställning av drickbart vatten. Fördelen med medlet enligt uppfinningen är att mycket litet restaluminium kvarstår i det behandlade vattnet.

## Emäksinen alumiinikloorisulfaatti ja sen valmistusmenetelmä

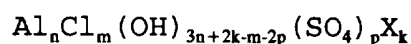
Esillä oleva keksintö koskee emäksistä alumiinikloorisulfaattia, joka on käyttökelpoista höytäleitä muodostavana aineena, sekä sen valmistusmenetelmää. Viemäriverisien, jätevesien, lähdevesien tai jokivesien käsittelyyn kuuluu lähes aina suspendoituneiden aineiden poistovaihe. Tunnetaan valmisteita, joilla on koaguloiva vaikutus näihin aineisiin, jotka ovat suspendoituneina tai liuenneina käsiteltävään vesisysteemiin, aineita jotka eivät voi dekantoitua kohtuullisessa ajassa luonnollisesti dekantoitumalla. Tämän lisäksi nämä tuotteet muuttavat nämä aineet koaguloituneiksi höytäleiksi, jotka on helppo suodattaa ja erottaa nestefaasista.

FR-patentit 2 036 685, 2 226 361, 2 534 897 tekevät selkoa tällaisista tuotteista ja niiden käyttösovellutuksista. EP-patenttihakemus 218 487 selostaa tuotetta, jonka on määrä vähentää veteen jäävän alumiinin määrää käsittelyn jälkeen.

Nyt on keksitty hyvin tehokas ja hyvin helposti käytettävä kloorisulfaatti.

Keksinnön mukainen kloorisulfaatti on emäksinen alumiinikloorisulfaatti, joka on vesiliuoksen muodossa ja tunnettu siitä, että se käsittää

- aineen, jonka kaava on:



jossa:

- n, m, p ja k esittävät liuoksessa olevien aineosien moolikonsentraatioita (moolia/l)
- X esittää maa-alkalia, mieluummin kalsiumia, ja
- alle 20 % ioneista  $\text{SO}_4^{2-}$  voidaan saostaa bariumkloridin kanssa tapahtuvan reaktion avulla ympäristön lämpötilassa, ja jonka emäksisyys  $\frac{3n+2k-m-2p}{3n}$  on välillä 45-70 %.

3n

Edullisesti valitaan edellä olevan bruttokaavan mukaiset aineet, joissa ekvivalenttisuhde alumiini/kloori, eli  $3n/m$  on pienempi kuin 2,8 ja mieluummin pienempi kuin 2,75.

Vaikka emäksisyys voi vaihdella laajoissa rajoissa, käytetään tavallisesti aineita, joiden emäksisyys on välillä 50-70 %. Aineen käyttötavoista riippuen voidaan antaa etusi- ja erilaisille emäksisyysarvoille. Erikoisesti juomaveden valmistuksessa on havaittu, että jäännös-alumiinin arvot ovat sitä heikompia, mitä korkeampi on emäksisyys.

Kun suurin osa aineen  $SO_4^{2-}$ -ioneista ei saostu bariumsuol-  
jen avulla, merkitsee se sitä, että tämä sulfaatti on komp-  
leksinen. Aineen sisältämän sulfaatin kokonaispitoisuuden A  
määrittäminen suoritetaan tavallisella tavalla saostamalla ba-  
riumsulfaatti bariumkloridin ja kloorivetyhapon liuoksen  
avulla, joka lisätään kiehuvaan näytteeseen. Kun bariumklo-  
ridi lisätään ympäristön lämpötilassa (eli välillä 15-25°C)  
näytteeseen, jota ei ole tehty happameksi, stökiometrisessä  
määrässä laskettuna aineessa oleviin  $SO_4^{2-}$ -ioneihin nähden, on  
1 h kuluttua muodostuneen kuivan sakan paino suhteessa ns.  
"ei-kompleksisten"  $SO_4^{2-}$ -ionien pitoisuuteen B.

Erotusta A-B sanotaan "kompleksi-ionien  $SO_4^{2-}$  pitoisuudeksi".

Keksinnön mukainen aine, joka on vesiliuoksen muodossa ja  
sisältää 5-15 paino-% ilmoitettuna  $Al_2O_3$ :na, sekoitetaan ve-  
siliuoksessa olevaan bariumkloridiin (esimerkiksi 5-20 g/l).

Homogenoidaan ja annetaan sakan muodostua noin 1 h kuluessa,  
sitten suodatetaan suodatinupokkaan päältä, jonka huokoisuus  
on no 4. Kaikki nämä toimenpiteet kloorisulfaatin sekoitta-  
misesta alkaen  $BaCl_2$ :n kanssa suodattamiseen asti tapahtuvat  
ympäristön lämpötilassa, so. välillä 15-25°C. Suodos sisäl-  
tää vielä keksinnön mukaisen aineen  $SO_4^{2-}$ -ioneja, jotka eivät  
ole saostuneet  $BaSO_4$ :n muodossa, ja jotka siis ovat komplek-  
sisia. Tämän kompleksisen  $SO_4^{2-}$ -määrän selville saamiseksi  
aine hajotetaan lisäämällä kloorivetyhappoa suodokseen ja

nostetaan se kiehumapisteeseen. Sitten saostetaan  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionit 5-15 painoprosenttisen  $\text{BaCl}_2$ -vesiliuoksen avulla. Kun mitataan sakan  $\text{BaSO}_4$ -massa, saadaan vertaamalla aineen koko  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionien määrän kanssa bariumkloridin kanssa tapahtuvan reaktion avulla ympäristön lämpötilassa saostuvien  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionien prosentuaalinen määrä.

Aineet sisältävät edullisesti alle 10 % tavanmukaisissa olosuhteissa saostuvia  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioneja ja mieluummin alle 5 %, eli yli 95 %  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioneista on kompleksisia.

Esillä oleva keksintö koskee myös näiden aineiden valmistusmenetelmää. Menetelmä on tunnettu siitä, että:

a) alumiinioksidi, kloorivetyhappo ja rikkihappo saatetaan kosketukseen toistensa kanssa vesiliuoksessa seuraavissa moolisuhteissa:

$$1,89 < \frac{\text{HCl}}{\text{alumiini}} < 2,44$$

$$1,37 < \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{alumiini}} < 1,73$$

joissa Al on laskettu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na,

b) tämä liuos saatetaan kosketukseen maa-alkaliyhdisteen kanssa moolisuhteen maa-alkaliyhdisteen ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na lasketun alumiinin ollessa välillä 1,63-1,70, ja

c) maa-alkalisulfaatti poistetaan.

Alumiinioksidilla tarkoitetaan kaiken tyyppisiä alumiinioksideja tai alumiinihydroksideja. Pidetään parhaana käyttää Bayer-menetelmästä peräisin olevaa alumiinioksidia tai alumiinihydroksideja, jotka ovat sivutuotteita alumiinin pinnan käsittelyistä.

Alumiinioksidia liuotetaan edullisesti konsentroidun kloori-

vetyhapon ja konsentroidun rikkihapon seoksella lämpötilavälillä 70-115°C. Nämä lämpötilarajat eivät ole olennaisen tärkeitä, ne vastaavat ainoastaan reaktion kestoa 1 h tai 2 h, mikä sopii menetelmän teolliseen soveltamiseen. Aluminioksidin voidaan panna happojen seokseen tai antaa alumiinioksidin reagoida toisen ja sitten toisen hapon kanssa, tai lisätä hapot useina erinä. Pidetään parhaana liuottaa alumiinioksidia kloorivetyhapon ja rikkihapon seoksella, sen jälkeen kun osa alumiinioksidista on liuennut, lisätään konsentroidun rikkihapon loppuosa.

Käytetään edullisesti kloorivetyhappoa yli 20-painoprosenttisenä liuoksena ja mieluummin 33-painoprosenttista liuosta. On myös edullista käyttää ainakin 60-painoprosenttista rikkihappoa. Kloorivetyhapon määrä on tavallisesti mooleissa ilmoitettuna välillä 1,89-2,44 kertaa alumiinioksidin määrä ilmoitettuna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -mooleina ja mieluummin välillä 1,95-2,40.

Rikkihapon määrä ilmoitettuna mooleina (käytettynä yhdellä tai useammalla kertaa) on tavallisesti välillä 1,37-1,73 kertaa alumiinioksidin määrä ilmoitettuna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -mooleina, ja mieluummin välillä 1,42-1,68.

Vaiheessa a) saatu alumiinin kloorivety- ja rikkihappoinen liuos saatetaan sitten kontaktiin maa-alkaliyhdisteen kanssa. Täksi maa-alkaliyhdisteeksi voidaan valita esimerkiksi kalsiumkarbonaatti, -hydroksidi, -oksidi tai -bikarbonaatti. Voidaan käyttää näiden aineiden seosta, esimerkiksi kalsiumkarbonaattia ja kalsiumhydroksidia, ja kalsiumkarbonaatti on etusijalla. Maa-alkaliyhdiste on edullisesti hyvin hienojakoisessa muodossa kuten esimerkiksi jauheena. Vaikka voidaan työskennellä missä lämpötilassa tahansa, pidetään parhaana nostaa alumiinin kloorivety- ja rikkihappoisen liuoksen lämpötila välille 60-100°C, kun se pannaan kontaktiin maa-alkaliyhdisteen kanssa.

Tämä kontaktiin saattaminen tapahtuu tavallisesti 10-30 min sisällä, mikä vastaa tavanmukaisia teknologisia olosuhteita,

mutta keksinnön piiristä ei poistuttaisi vaikka työskennel-  
lään joistakin minuuteista useisiin tunteihin.

Maa-alkaliyhdisteen määrä ilmoitettuna mooleina on tavalli-  
sesti välillä 1,63-1,70 kertaa vaiheessa a) lisätyn alumii-  
nioksidin määrä, joka on ilmoitettu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -mooleina, ja mie-  
luimmin välillä 1,65-1,68. Kun koko maa-alkaliyhdisteen mää-  
rā on sekoitettu alumiinin kloorivety- ja rikkihappoisen  
liuoksen kanssa, voidaan seos jättää sekoitukseen. Lämpötila  
voi olla mikä tahansa, tavallisesti lämpötila sijoittuu vä-  
lille 30-60°C.

Tämä vaiheen b) loppu kestää edullisesti 15 min - 2 h. Sen  
jälkeen riittää, että erotetaan maa-alkalisulfaatti. Voidaan  
käyttää tavallisia keinoja, kuten suodattamista ja sentrifu-  
goimista. Tämä erotus tapahtuu mieluimmin ympäristön lämpö-  
tilaa korkeammassa lämpötilassa, esimerkiksi välillä  
30-60°C.

Suodos sisältää keksinnön mukaisen emäksisen kloorisulfaatin  
vesiliuoksessa. Konsentraatiota voidaan muunnella lisäämällä  
vettä.

Keksinnön mukainen aine esiintyy tämän liuoksen muodossa,  
joka sisältää 5-15 paino-% alumiinia ilmoitettuna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n  
muodossa. Tämän muodon etuna on stabiilisuus (kiinteä faasi  
ei tule esiin) useiden kuukausien ajan ympäristön lämpöti-  
lassa.

Keksinnön mukaisesti aikaansaadut alumiinikloorisulfaatit  
soveltuvat koaguloiviksi ja höytäleitä muodostaviksi aineik-  
si vesien käsittelyyn, erikoisesti vesien puhdistamiseen  
juomakelpoisen veden valmistamiseksi.

Keksinnön mukaisilla emäksisillä alumiinikloorisulfaateilla, joilla on simultaanisesti

- emäksisyys yli 60%
- painosuhte  $\text{Cl}/(\text{kokonais } \text{SO}_4^{2-})$  välillä 4,5-8 on silloin kun niitä käytetään vesipitoisten väliaineiden käsittelymenetelmien piirissä, käsittelyaineen pitoisuus optimaalisessa höytälöittämisessä on alempi lähes samoilla ominaisuuksilla, mitä tulee liuokseen jäävään alumiiniin (jäännösalumiini).

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä sitä rajoittamatta.

#### Esimerkki 1

Keksinnön mukaisen aineen valmistaminen

Vaihe a): Lasireaktoriin, joka sisältää 3 moolia  $\text{HCl}$ :a 331,9 g:n muodossa 33-prosenttista liuosta ja 1,45 moolia  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :a, joka on 78-prosenttista, kaadetaan 3,09 moolia 99-prosenttista  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -jauhetta. Kuumennetaan  $70^\circ\text{C}$ :een, sen jälkeen lämpötila vakiin tuu  $102^\circ\text{C}$ :een. Laimennetaan 374 g:n kanssa vettä, sen jälkeen lisätään 1 mooli 78-prosenttista rikkihappoa. Lämpötila nousee  $112^\circ\text{C}$ :een 20 min sisällä. Tämän vaiheen kesto on noin 2 h.

Vaihe b): Annetaan jäähtyä  $93^\circ\text{C}$ :een, sitten lisätään 30 min kuluessa 2,60 moolia  $\text{CaCO}_3$ :a eli 481,5 g 54-prosenttista  $\text{CaCO}_3$ :n suspensiota, reaktorin annetaan olla sekoitettuna 1 h 30 min ajan, lämpötila on  $61^\circ\text{C}$ .

Vaihe c): Annetaan jäähtyä  $40^\circ\text{C}$ :een, sitten suodatetaan vakuumisuodatinlaitteessa. Suodospaakku pestään 100 g:n kanssa vettä. Kuiva paakku painaa 362 g ja sisältää 7,73 paino-% alumiinia ilmoitettuna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na, 53,4%  $\text{SO}_4^{2-}$ , 1,35%  $\text{Cl}^-$ , ja loput on kalsiumia. Suodosta otetaan talteen 1111 g, jonka tiheys on 1,224, ja joka laimennetaan 109 g:n kanssa vettä. Saadaan ainetta, joka on liuoksen muodossa.

Liuos painaa 1220 g, sen tiheys on 1,201 ja se sisältää 10,09 paino-% Al ilmoitettuna  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :n muodossa, 8,11 paino-%  $\text{Cl}^-$ , 1,83 paino-%  $\text{SO}_4^{2-}$ , 1,78 paino-% kompleksista  $\text{SO}_4^{2-}$  ja 1,08 paino-%  $\text{Ca}^{2+}$ , eli suhde (Al ekvivalentti)/Cl on 2,6, ja 97,3 paino-%  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioneista on kompleksisia.

Emäksisyys on 64,18% ja painosuhde  $\text{Cl}/(\text{koko } \text{SO}_4^{2-})$  on 4,43.

### Esimerkki 2

Keksinnön mukaisen toisen aineen valmistaminen

Työskennellään kuten esimerkissä 1, mutta käyttäen reagoivien aineiden toisia paino-osuuksia. Lähdetään aina 3,09 moolista  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :a, vaiheen a) kesto on 2 h. Vaihe b) kestää 2 h ja aloitetaan lämpötilassa  $90^\circ\text{C}$ .

#### Vaihe a)

Lämpötila lopussa:  $113,4^\circ\text{C}$

HCl: 3 moolia

$\text{H}_2\text{SO}_4$ : 2,6 moolia

#### Vaihe b)

Lämpötila lopussa:  $63^\circ\text{C}$

$\text{CaCO}_3$ : 2,6 mol 54-prosenttisen suspension muodossa.

Sen jälkeen kun kalsiumsulfaatti on erotettu (vaihe c)) ja on laimennettu vedellä, saadaan seuraavaa ainetta; prosenttiluvut ovat painoprosentteja liuoksesta.

Painoprosenteissa liuoksesta

|                                        |        |
|----------------------------------------|--------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                | 10,59% |
| Cl                                     | 8,35%  |
| $\text{Koko SO}_4^{2-}$                | 2,13%  |
| Kompleksinen $\text{SO}_4^{2-}$        | 2,13%  |
| Jäännös-Ca                             | 0,77%  |
| Ekvivalentti Al/Cl                     | 2,65   |
| Emäksisyys                             | 61,29  |
| Kompleksiset $\text{SO}_4^{2-}$ -ionit | 100%   |
| Cl/(koko $\text{SO}_4^{2-}$ )          | 3,92   |

Esimerkki 3

Keksinnön mukaisen toisen aineen valmistaminen

Työskennellään kuten esimerkissä 1, mutta käyttäen reagoivien aineiden toisia määräosuuksia. Lähdetään 3,09 moolista  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :a, vaiheen a) kesto on 2 h. Vaihe b) kestää 2 h ja aloitetaan lämpötilassa  $90^\circ\text{C}$ .

Vaihe a)

Lämpötila lopussa:  $112^\circ\text{C}$

HCl: 2,81 moolia

$\text{H}_2\text{SO}_4$ : 2,25 moolia

Vaihe b)

Lämpötila lopussa:  $62^\circ\text{C}$

$\text{CaCO}_3$ : 2,38 moolia 54-prosenttisen suspension muodossa.

Kun kalsiumsulfaatti on erotettu (vaihe c) ja laimennettu vedellä, saadaan seuraavaa ainetta, luvut ovat painoprosentteina liuoksesta.

Painoprosenteissa liuoksesta

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                | 9,96% |
| Cl                                     | 7,72% |
| Koko $\text{SO}_4^{2-}$                | 1,50% |
| Kompleksinen $\text{SO}_4^{2-}$        | 1,50% |
| Jäännös-Ca                             | 0,66% |
| Ekvivalentti Al/Cl                     | 2,69  |
| Emäksisyys                             | 63,2  |
| Kompleksiset $\text{SO}_4^{2-}$ -ionit | 100%  |
| Cl/(koko $\text{SO}_4^{2-}$ )          | 5,15  |

Esimerkki 4

Aineet, jotka eivät ole keksinnön mukaisia

Niiden bruttokaava ilmoitetaan samassa muodossa kuin keksinnön mukaisten aineiden.

4a) Emäksinen alumiinikloorisulfaatti valmistetaan aikaisemman tekniikan mukaisesti ja se on liuoksen muodossa, joka sisältää painoprosenteissa:

|                         |                                                                   |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Al                      | 10,3 (ilmoitettuna $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na)                   |
| Cl                      | 9,09                                                              |
| Koko $\text{SO}_4^{2-}$ | 2,49                                                              |
| Emäksisyys              | 51,32%, emäksisyys määrätään kuten keksinnön mukaiselle aineelle. |

Kompleksisten  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionien konsentraatio on 1,64, joten siis 1,64 eli 65,9% sulfaatista on kompleksista. Suhde (ekvivalentti Al)/Cl on 2,37 ja Cl/(koko  $\text{SO}_4^{2-}$ ) on 3,65. Aine valmistetaan antamalla alumiinioksidin reagoida HCl:n ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :n kanssa kuten FR-patentissa 2 036 685.

4b) Valmistetaan toinen emäksinen alumiinikloorisulfaatti, joka on liuoksen muodossa, joka sisältää painoprosenteissa:

|                         |                                                |
|-------------------------|------------------------------------------------|
| Al                      | 8,3 (ilmoitettuna $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na) |
| Cl                      | 5,21                                           |
| $\text{Koko SO}_4^{2-}$ | 5,02                                           |
| Emäksisyys              | 49,8%.                                         |

Kompleksisten  $\text{SO}_4^{2-}$ -ionien konsentraatio on 1,5, joten siis 1,5 eli 29,9% sulfaattista on kompleksin muodossa. Suhde  $\frac{5,02}{(\text{ekvivalentti Al})/\text{Cl}}$  on 3,32 ja  $\frac{\text{Cl}}{(\text{koko SO}_4^{2-})}$  on 1,04.

Tätä ainetta valmistetaan menetelmän mukaan, joka sisältää kalsiumkloridia ja kalsiumkarbonaattia sisältävän suspension valmistusvaiheen (kloorikarbonaattisuspensio), ja vaiheen, jossa kloorikarbonaattisuspensio saatetaan kontaktiin alumiinisulfaatin kanssa, sitten vaiheen, jossa näin saatu reaktioseos erotetaan, niin että kalsiumsulfaattipaakku ja emäksisen alumiinikloorisulfaatin sisältävä suodos erotetaan. Tämä menetelmä on selostettu EP-patenttihakemuksessa 218487.

Tästä aineesta on mitattu valon lähes kimmoisen diffuusion avulla näennäinen hydrodynaaminen läpimitta  $\phi Z$ , joka on 700 Å.

4c) Valmistetaan samanlainen aine kuin kohdassa 4b. Konsentraatiot ovat:

|                                 |                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Al                              | 8,55 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na) |
| Cl                              | 6,82                                |
| $\text{Koko SO}_4^{2-}$         | 2,74                                |
| Kompleksinen $\text{SO}_4^{2-}$ | 1,93                                |
| Emäksisyys on                   | 57%.                                |

Kompleksisen  $\text{SO}_4^{2-}$  prosentuaalinen määrä on siis 1,93 = 70,4% ja suhteet  $(\text{ekvivalentti Al})/\text{Cl} = 2,62$  ja  $\frac{2,74}{\text{Cl}/(\text{koko SO}_4^{2-})} = 2,49$ .

Esimerkki 5

Tämä esimerkki valaisee keksinnön mukaisen aineen sovellutusta.

Verrataan keksinnön mukaista ainetta esimerkin 4 aineiden kanssa. Kokeet suoritetaan seuraavan menetelmän mukaisina jar-testeinä:

- 1 litran astia,
- lämpötila 15 °C
- jokivettä,
- HYDROCURE jar -testi tyyppiä SLH6,
- nopea sekoitus 1 min 30 s ajan höytälöitä muodostavan aineen lisäämisen jälkeen, sitten hidasta sekoitusta, eli riittävän kauan, niin että tapahtuu yhteensulautumista, mutta vältetään hiutaleiden dekantoituminen.

Sen jälkeen annetaan dekantoitua 3, 10 tai 20 min ajan taulukkojen 1-7 mukaisesti.

- mitataan vedessä jäljellä oleva alumiini kolorimetrisen menetelmän avulla kromatsurolin kanssa sen jälkeen kun 20 min dekantoitunut vesi on suodatettu 0,45 µm suodattimen päältä.

Seuraavat taulukot ilmoittavat käsiteltävän veden tyypin, sen pH:n, sameuden, joka ilmoitetaan NTU:na ja orgaaniset aineet mg:na happia per litra vettä.

Käytetty aine merkitään esimerkin numerolla. Veden sameus pinnalta ilmoitetaan x min kestäneen dekantoinnin jälkeen, lopullinen pH, orgaaniset aineet ja veteen jäljelle jäänyt alumiini (jäännös Al) ppb:nä (µg/litra).

Taulukko 1

Vesityyppi: Seinen vettä

pH 7,97

Sameus 42 NTU

Orgaaniset aineet (M.O.) 6,96 mg O<sub>2</sub>/l

| Aine esi-<br>merkistä<br>No | Määrä <sub>3</sub><br>g/m<br>(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>na) | Päällä kellu-<br>van osan sa-<br>meus<br>3 min 10 min 20 min |      |     | Lopul-<br>linen<br>pH | Orgaa-<br>niset<br>aineet Al | Jään-<br>nös-<br>Al |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------|-----|-----------------------|------------------------------|---------------------|
| 4a                          | 4                                                                     | 2,1                                                          | 1,45 | 1,3 | 7,7                   | 2,76                         | 148                 |
| 1                           | 4                                                                     | 1,8                                                          | 1,35 | 1,2 | 7,84                  | 2,72                         | 97                  |

Taulukko 2

Vesityyppi: Marnen vettä

pH 8,02

Sameus 60 NTU

Orgaaniset aineet (M.O.) 6,68 mg O<sub>2</sub>/l

| Aine esi-<br>merkistä<br>No | Määrä <sub>3</sub><br>g/m<br>(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>na) | Päällä kellu-<br>van osan sa-<br>meus<br>3 min 10 min 20 min |      |      | Lopul-<br>linen<br>pH | Orgaa-<br>niset<br>aineet Al | Jään-<br>nös-<br>Al |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------|------|-----------------------|------------------------------|---------------------|
| 4a                          | 3                                                                     | 1,7                                                          | 1,6  | 1,5  | 7,78                  | 2,94                         | 152                 |
| 4c                          | 3                                                                     | 1,7                                                          | 1,55 | 1,45 | 7,80                  | 2,78                         | 152                 |
| 1                           | 3                                                                     | 1,8                                                          | 1,6  | 1,4  | 7,80                  | 2,66                         | 118                 |

Taulukko 3

Vesityyppi: Marnen vettä

pH 8,26 (sitä on muunneltu lisäämällä natrium-  
karbonaattia)

Sameus 55 NTU

Orgaaniset aineet (M.O.) 5,94 mg O<sub>2</sub>/l

| Aine esi-<br>merkistä<br>No | Määrä <sup>3</sup><br>g/m<br>(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>na) | Päällä kellu-<br>van osan sa-<br>meus |        |        | Lopul-<br>linen<br>pH | Orgaa-<br>niset<br>aineet | Jään-<br>nös-<br>Al |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------|--------|-----------------------|---------------------------|---------------------|
|                             |                                                                       | 3 min                                 | 10 min | 20 min |                       |                           |                     |
| 4a                          | 3                                                                     | 1,55                                  | 1,55   | 1,35   | 7,90                  | 2,12                      | 216                 |
| 4c                          | 3                                                                     | 1,6                                   | 1,55   | 1,3    | 7,92                  | 2,14                      | 212                 |
| 1                           | 3                                                                     | 1,7                                   | 1,55   | 1,45   | 7,97                  | 2,08                      | 165                 |

Taulukko 4

Vesityyppi: Oisen vettä

pH 7,99

Sameus 9,9 NTU

Orgaaniset aineet (M.O.) 5,64 mg O<sub>2</sub>/l

| Aine esi-<br>merkistä<br>No | Määrä <sup>3</sup><br>g/m<br>(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>na) | Päällä kellu-<br>van osan sa-<br>meus |        |        | Lopul-<br>linen<br>pH | Orgaa-<br>niset<br>aineet | Jään-<br>nös-<br>Al |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------|--------|-----------------------|---------------------------|---------------------|
|                             |                                                                       | 3 min                                 | 10 min | 20 min |                       |                           |                     |
| 1                           | 3                                                                     | 1                                     | 0,88   | 0,80   | 7,88                  | 2,94                      | 89                  |
| 4a                          | 3                                                                     | 0,98                                  | 0,93   | 0,91   | 7,84                  | 3,10                      | 123                 |
| 4b                          | 3                                                                     | 1,2                                   | 1,02   | 0,91   | 7,82                  | 3,08                      | 120                 |

Taulukko 5

Vesityyppi: Oisen vettä

pH 8,24 (sen jälkeen kun on lisätty natriumkarbonaattia)

Sameus 21 NTU

Orgaaniset aineet (M.O.) 6,92 mg O<sub>2</sub>/l

| Aine esi-<br>merkistä<br>No | Määrä<br>g/m <sup>3</sup><br>(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>na) | Päällä kellu-<br>van osan sa-<br>meus<br>3 min 10 min 20 min | Lopul-<br>linen<br>pH | Orgaa-<br>niset<br>aineet | Jään-<br>nös-<br>Al |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|

|    |   |                |      |      |     |
|----|---|----------------|------|------|-----|
| 1  | 3 | 0,94 0,83 0,72 | 8,08 | 2,86 | 163 |
| 4a | 3 | 1,05 1 0,99    | 8,03 | 2,86 | 242 |
| 4b | 3 | 1,25 0,99 0,93 | 8,02 | 2,88 | 238 |

Voidaan havaita, että jopa hyvin emäksisen veden kanssa voidaan keksinnön mukaisen aineen avulla olla alle hyväksytyn maksimikonsentraation 200 µg/l, joka on ilmoitettu Euroopan neuvoston toimintaohjeissa 15. heinäkuuta 1980.

Taulukko 6

Vesityyppi: Seinen vettä

pH 7,97

Sameus 42 NTU

Orgaaniset aineet (M.O.) 6,96 mg O<sub>2</sub>/l

| Aine esi-<br>merkistä<br>No | Määrä<br>g/m<br>(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>na) | Päällä kellu-<br>van osan sa-<br>meus<br>3 min 10 min 20 min | Lopul-<br>linen<br>pH | Orgaa-<br>niset<br>aineet | Jään-<br>nös-<br>Al |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|
|                             |                                                          |                                                              |                       |                           |                     |

|    |   |     |      |     |      |      |     |
|----|---|-----|------|-----|------|------|-----|
| 4a | 4 | 2,1 | 1,45 | 1,3 | 7,7  | 2,76 | 148 |
| 2  | 4 | 2,2 | 1,2  | 1,3 | 7,77 | 2,72 | 117 |
| 1  | 4 | 3   | 1,4  | 1,3 | 7,81 | 2,72 | 104 |

Orgaaniset aineet (M.O.) 6,68 mg O<sub>2</sub>/l

| Aine esi-<br>merkistä | Määrä<br>g/m                             | Päällä kellu-<br>van osan sa-<br>meus | Lopul-<br>linen | Orgaa-<br>niset | Jään-<br>nös- |
|-----------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| No                    | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :<br>na) | 3 min 10 min 20 min                   | pH              | aineet          | Al            |

|    |   |     |      |      |      |      |     |
|----|---|-----|------|------|------|------|-----|
| 4a | 3 | 1,7 | 1,6  | 1,5  | 7,78 | 2,94 | 152 |
| 4c | 3 | 1,7 | 1,55 | 1,45 | 7,80 | 2,78 | 152 |
| 2  | 3 | 1,8 | 1,6  | 1,5  | 7,8  | 2,72 | 128 |
| 1  | 3 | 1,8 | 1,6  | 1,4  | 7,80 | 2,66 | 118 |

Tässä esimerkissä verrataan keksinnön mukaisten aineiden sa-  
meus- ja jäännösalmiinituloksia esimerkeistä 1 ja 3 silloin  
kun niitä käytetään käsittelyissä<sub>3</sub> joissa  $Al_2O_3$ :n pitoisuudet  
ovat heikkoja: 1, 1,5, 2 ja 3 g/m .

Suoritetaan kokeita esimerkissä 5 selostetun jar-testimenet-  
telytavan mukaan Seinen veden tyyppisestä vedestä.

Taulukko 8 ilmoittaa Seinen veden pH-, sameus- ja orgaanisten  
aineiden arvot, jotka on mitattu ennen käsittelyä esimerkin 1  
ja 3 mukaisten aineiden avulla (kokeet A-P).

Taulukko 8

| Testi No | Veden pH | Sameus (NTU) | Orgaaniset aineet<br>(mgO <sub>2</sub> /l) |
|----------|----------|--------------|--------------------------------------------|
| A        |          |              | 5,88                                       |
| B-C      |          |              | 6,08                                       |
| D-E      | 8,02     | 8,2          |                                            |
| F-G      | 8,05     | 7,4          |                                            |
| H-I      |          | 10           | 5,88                                       |
| J-K      |          | 10           | 5,48                                       |
| L        | 8,1      | 12           | 4,68                                       |
| M-N      | 8        | 8,3          |                                            |
| O-P      | 7,91     | 12           |                                            |

Taulukko 9 toistaa keskiarvot tuloksista, jotka on saatu ot-  
tamalla vertailuksi esimerkki 3:n aine. Esiintyvät prosentti-  
luvut on saatu seuraavalla tavalla:

$$\text{parametri x:n ero (\%)} = \frac{\text{x:n arvo esimerkissä i} \times 100}{\text{x:n arvo esimerkissä 3}} - 100$$

jossa i = 1 tai 3.

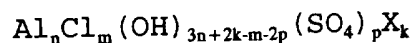
Huomatus: Erotukset eivät ole todella merkittäviä kuin sil-  
loin, kun niiden absoluuttinen arvo on yli tai yhtä suuri  
kuin 5%.

Taulukko 9

| Aine esi-<br>merkistä<br>No | Määrä<br><sub>3</sub><br>g/m<br>(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :na) | Erotus                             |        |        |                          |                        |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|--------------------------|------------------------|
|                             |                                                                      | Päällä kelluvan<br>osan sameus (%) |        |        | Orgaaniset<br>aineet (%) | Jään-<br>nös-Al<br>(%) |
|                             |                                                                      | 3 min                              | 10 min | 20 min |                          |                        |
| 1                           |                                                                      | 14                                 | 9,3    | 8,9    | -0,7                     | -                      |
| 3                           | 1                                                                    | 0                                  | 0      | 0      | 0                        | 0                      |
| 1                           |                                                                      | 18                                 | 9,2    | 6      | 1,8                      | -10                    |
| 3                           | 1,5                                                                  | 0                                  | 0      | 0      | 0                        | 0                      |
| 1                           |                                                                      | 20                                 | 9,9    | 3,3    |                          |                        |
| 3                           | 2                                                                    | 0                                  | 0      | 0      | 0                        | 0                      |
| 1                           |                                                                      | 5,25                               | 0,34   | -2,4   | -                        | -                      |
| 3                           | 3                                                                    | 0                                  | 0      | 0      | 0                        | 0                      |

Patenttivaatimukset

1. Emäksinen alumiinikloorisulfaatti, joka on vesiliuoksen muodossa, **tunnettu** siitä, että se käsittää
- aineen, jonka kaava on:



jossa:

- n, m, p ja k esittävät liuoksessa olevien aineosien mooli-konsentraatioita (moolia/l),
- X esittää maa-alkalia, mieluummin kalsiumia, ja
- alle 20 % ioneista  $\text{SO}_4^{2-}$  voidaan saostaa bariumkloridin kanssa tapahtuvan reaktion avulla ympäristön lämpötilassa, ja jonka emäksisyys  $\frac{3n+2k-m-2p}{3n}$  on välillä 45-70 %.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että suhde (ekvivalentti Al)/Cl,  $3n/m$ , on alle 2,8.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että emäksisyys on välillä 50-65 %.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että suhde ekvivalentti Al/Cl on alle 2,75.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että alle 5%  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioneista saostuu bariumkloridin kanssa tapahtuvan reaktion avulla ympäristön lämpötilassa.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että

- sen emäksisyys on suurempi tai yhtä suuri kuin 60 %,
- painosuhde Cl/ $\text{SO}_4$  on välillä 4,5-8.

7. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen emäksisen alumiinikloorisulfaatin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että:

a) alumiinioksidi, kloorivetyhappo ja rikkihappo saatetaan kosketukseen toistensa kanssa vesiliuoksessa seuraavissa moolisuhteissa:

$$1,89 < \frac{\text{HCl}}{\text{alumiini}} < 2,44$$

$$1,37 < \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{alumiini}} < 1,73$$

joissa Al on laskettu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na,

b) tämä liuos saatetaan kosketukseen maa-alkaliyhdisteen kanssa moolisuhteen maa-alkaliyhdisteen ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :na lasketun alumiinin ollessa välillä 1,63-1,70, ja

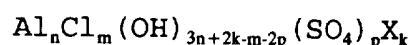
c) maa-alkalisulfaatti poistetaan

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että maa-alkaliyhdisteeksi valitaan kalsiumkarbonaatti, -hydroksidi, -oksidi tai -bikarbonaatti.

#### Patentkrav

1. Basiskt aluminiumklorsulfat i form av en vattenlösning, **kännetecknat** av att det innehåller

- ett ämne med formeln:



i vilken

- n, m, p och k representerar molkoncentrationerna (mol/l) av beståndsdelarna i lösningen,
- X representerar jordalkali, företrädesvis kalcium, och
- under 20 % av jonerna  $\text{SO}_4^{2-}$  kan utfällas med en reaktion tillsammans med bariumklorid vid omgivande temperatur, och vars basiskhet  $\frac{3n+2k-m-2p}{3n}$  är i intervallen 45-70 %.

2. Ämne enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att förhållandet (ekvivalent Al)/Cl,  $3n/m$ , är under 2,8.

3. Ämne enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att basiskheten är i intervallen 50-65 %.
4. Ämne enligt något av patentkrav 1-3, **kännetecknat** av att förhållandet ekvivalent Al/Cl är under 2,75.
5. Ämne enligt något av patentkrav 1-4, **kännetecknat** av att under 5 % av  $\text{SO}_4^{2-}$ -jonerna utfälls med en reaktion tillsammans med bariumklorid vid omgivande temperatur.
6. Ämne enligt något av patentkrav 1-5, **kännetecknat** av att  
 - dess basiskhet är över eller lika med 60 %,  
 - viktförhållandet Cl/ $\text{SO}_4$  är i intervallen 4,5-8.
7. Förfarande för att framställa ett basiskt aluminiumklor-sulfat enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att:  
 a) aluminiumoxid, klorvätesyra och svavelsyra sätts i beröring med varandra i en vattenlösning med följande molförhållanden:

$$1,89 < \frac{\text{HCl}}{\text{aluminium}} < 2,44$$

$$1,37 < \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{aluminium}} < 1,73$$

- i vilken Al beräknats som  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- b) denna lösning sätts i beröring med en jordalkaliförening, varvid molförhållandet mellan jordalkaliföreningen och det som  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beräknade aluminiets är i intervallen 1,63-1,70, och
- c) jordalkalisulfatet avlägsnas.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att som jordalkaliförening väljs kalciumkarbonat, -hydroxid, -oxid eller -bikarbonat.