



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 159262

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 01 F 7/74, 7/00,
C 02 F 1/52, D 21 H 3/66

(21) Patentsøknad nr. 820931
(22) Inngivelsesdag 22.03.82
(24) Løpedag 22.03.82
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **BOLIDEN AKTIEBOLAG,**
Box 5508,
S-114 85 Stockholm,
Sverige.

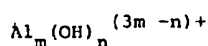
(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 24.09.82
(44) Utlegningsdag 05.09.88
(72) Oppfinner **ULLA BIRGITTA GYTEL,** Helsingborg,
Sverige.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 23.03.81, SE, nr. 8101830.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **ALUMINIUMSULFATPREPARAT FOR RENSING AV VANN,
LIMING AV PAPIR OG FJERNELSE AV VANN FRA
VEKSTER, OG FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING
DERAV.**

(57) Sammendrag Aluminiumsulfatpreparat for rensing av vann, liming
av papir og fjernelse av vann fra vekster, omfattende
en vandig oppløsning av aluminiumsulfat inneholdende
flerkjernede komplekser av typen



hvor m og n er positive hele tall. Preparatet har
et samlet aluminiuminnhold, Al_{tot} , av 0,2-2,0 mol pr.
liter og er en klar, stabil oppløsning opp til et inn-
hold av flerkjernede komplekser som langt overskrider
det innhold som tidligere ble antatt å være mulig.

Ved en fremgangsmåte for fremstilling av preparatet
oppløses et karbonat eller hydrogencarbonat av alkali-
metall og et aluminiumsulfat under dannelse av en
vandig oppløsning, og karbonatet eller hydrogen-
carbonatet anvendes i en slik mengde i forhold til
den anvendte aluminiumsulfatmengde at et gitt høyeste
molforhold OH/Al fås i den vandige oppløsning for det
ønskede, på forhånd bestemte samlede aluminiuminnhold
i oppløsningen.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) ull. skrift nr. 140663.

Teknisk område

Den foreliggende oppfinnelse angår et aluminiumsulfatpreparat for rensing av vann, liming av papir og uttreking av vann fra planter, idet preparatet består av en vandig aluminiumsulfatoppløsning inneholdende flerkjernekomplekser av typen

$$\text{Al}_m(\text{OH})_n^{(3m-n)+}$$

hvor m og n er positive hele tall.

10 Oppfinnelsens bakgrunn

Når alkali tilsettes til en aluminiumsulfatoppløsning, øker oppløsningens pH og komplekse aluminiumhydroxydioner dannes. Disse ioner omfatter dels de énkjernede ioner $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ og $\text{Al}(\text{OH})_3^+$, og dels de flerkjernede ioner som kan representeres ved formelen $\text{Al}_m(\text{OH})_n^{(3m-n)+}$, hvor m og n kan ha varierende verdier, men hvor forholdet n/m normalt ligger innen området 2,3-2,7.

I europeisk patentsøknad 0005419 er aluminiumsulfatoppløsninger beskrevet som inneholder kompleksioner, og en fremgangsmåte ved fremstilling av oppløsningene og anvendelse av disse.

Det vil fremgå av denne tidligere publiserte patentsøknad at store anstrengelser gjøres for å oppnå det høyest mulig innhold av flerkjernede komplekser da desto flere flerkjernede ioner oppløsningen inneholder, desto større vil den positive innvirkning på effektiviteten av aluminiumsulfatet være. Ioner med en høy ladning har således en langt høyere koagulerende virkning enn ioner med en lavere ladning innen de bruksområder som her er beregnet, og dette forklarer hvorfor alkaliserende aluminiumsulfatoppløsninger som inneholder flerkjernede komplekser er mer effektive enn ikke-alkaliserende aluminiumsulfatoppløsninger. I den senere publiserte europeiske patentsøknad 0017634 er et fast flokkuleringsmiddel beskrevet i form av et preparat som inneholder en aluminiumsulfatkomponent og en alkalisk komponent, og dette preparat gir i oppløst tilstand en klar oppløsning med den ønskede pH og inneholder en begrenset mengde med flerkjernede komplekser.

Det er således angitt i de tidligere publiserte patent-

søknader at den høyeste pH-verdi som kan oppnås i oppløsningen uten at aluminiumhydroxyd utfelles er avhengig av den samlede aluminiummengde som er tilstede i oppløsningen. Jo høyere den pH er som kan tolereres under hensyntagen for det første til utfelling og for det annet til oppløsningens stabilitet, desto større er den alkalimengde som kan tilsettes og dermed desto større den mengde av flerkjernede komplekser som kan oppnås i oppløsningen. Det er i de nevnte tidligere publiserte patentsøknader angitt at med 0,2 mol aluminium pr. liter er den maksimale pH 4,5, svarende til et nødvendig forhold OH/Al av 1,5. For den høyeste praktiske aluminiumkonsentrasjon i oppløsningen, dvs. 2,0 mol pr. liter, er den maksimale pH angitt å være 2,9 og at dette svarer til et nødvendig forhold OH/Al av ca. 0,3. Dette innebærer at innen området 0,2-2,0 mol Al pr. liter avtar den prosentuelle mengde av flerkjernede komplekser i oppløsningen tiltagende med økende aluminiuminnhold i oppløsningen. De verdier som er gitt i de ovennevnte tidligere publiserte patentsøknader i forbindelse med de angjeldende maksimale forhold OH/Al kan innen det nevnte område tilnærmet representeres ved et uttrykk som angir den tilstedeværende aluminiummengde i form av flerkjernede komplekser, idet dette uttrykk kan skrives som $0,10 + 0,1 \cdot \text{Al}_{\text{tot}}$ mol pr. liter, hvilket innebærer at den tilstedeværende aluminiummengde i form av flerkjernede komplekser avtar med det samlede aluminiuminnhold i overensstemmelse med $0,10/\text{Al}_{\text{tot}} + 0,10$.

Ifølge de nevnte tidligere publiserte patentsøknader fås en maksimal prosent med flerkjernede komplekser når det samlede aluminiuminnhold i oppløsningen er 0,2 mol. For dette samlede innhold er prosenten således 0,60, dvs. 60% av aluminiumionene er bundet i oppløsningen i form av flerkjernede komplekser. Når det samlede aluminiuminnhold ligger nær den øvre grense for dette område, dvs. 2 mol pr. liter, er den høyeste oppnåelige prosent med flerkjernede komplekser ca. 10%. På det tidspunkt da de ovennevnte tidligere patentsøknader ble publisert ble det således antatt å være umulig å fremstille klare og stabile oppløsninger fra opp-

løsninger som inneholdt store alkalimengder, dvs. store mengder med flerkjernekomplekser.

Beskrivelse av oppfinnelsen

Med "stabil oppløsning" er her ment en oppløsning som ikke får forandret sammensetning og forandrede egenskaper når den lagres og transporteres, selv når den lagres i lang tid eller transporteres over lange avstander. I forbindelse med utviklingen av den foreliggende oppfinnelse viste det seg overraskende at det var mulig å fremstille klare, stabile preparater med vesentlig høyere innhold av flerkjernede komplekser enn hva som tidligere ble angitt å være mulig, når det anvendte alkaliseringsmiddel er et karbonat eller hydrogencarbonat av alkalimetall- eller ammoniumioner. Betegnelsen alkalimetall som her anvendt omfatter således også ammoniumioner.

Aluminiumsulfatpreparatet ifølge oppfinnelsen er således en vandig oppløsning som inneholder aluminiumsulfat og flerkjernekomplekser av typen $Al_m(OH)_n^{3m-n+}$ hvori m og n er positive hele tall, og som er særpreget ved de i krav 1's karakteriserende del angitte trekk.

Preparatet er en klar, stabil oppløsning opp til et innhold av flerkjernekomplekser som kan bestemmes ved hjelp av de tilknyttede verdier

Al_{tot}	% Al som flerkjernekomplekser
0,2	60 - 60
0,5	30 - 64
1,0	20 - 68
1,9	15 - 60
2,0	15 - 56

Selvom det ikke er blitt entydig klarlagt hvorfor karbonater og hydrogencarbonater av alkalimetaller utøver denne gunstige virkning på aluminiumsulfatoppløsninger som inneholder flerkjernekomplekser, antas det at oppløsningen inneholder restspormengder av karbonat som stabiliserer de dannede flerkjernekomplekser på gunstig måte. Det er ifølge oppfinnelsen mulig å fremstille klare, stabile opp-

159262

4

- løsninger med et aluminiuminnhold i form av de nevnte fler-
kjernekomplekser av 50-70%.

Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte ved frem-
stilling av preparatet, og fremgangsmåten er særpreget ved
5 at et karbonat eller hydrogencarbonat av alkalimetall og et
aluminiumsulfat oppløses i form av en vandig oppløsning, idet
aluminiumsulfat anvendes i en slik mengde at det i oppløs-
ningen fås et samlet aluminiuminnhold av 0,2-2 mol pr.liter, og
idet det anvendes en slik mengde av karbonat eller hydrogen-
10 karbonat i forhold til den anvendte mengde av aluminiumsulfat
at forholdet mellom antall mol OH og det samlede antall mol
aluminium i den erholdte oppløsning ikke i vesentlig grad
overskrider den verdi som er bestemt av de tilknyttede verdier

15	Mol Al pr. liter	Molforhold OH/Al
	0,2	1,5
	0,5	1,6
	1,0	1,7
	1,9	1,5
20	2,0	1,4

og ikke er under den verdi som er bestemt av de til-
knyttede verdier

	Mol Al pr. liter	Molforhold OH/Al
25	0,2	1,5
	0,5	1,1
	1,0	0,8
	1,9	0,35
30	2,0	0,3

På tegningen er vist et diagram hvor molforholdet
OH/Al som således er proporsjonalt med mengden av fler-
kjernekomplekser i oppløsningen, er avsatt som funksjon
av det samlede aluminiuminnhold i mol pr. liter. Den øvre
35 kurve på diagrammet svarer til de ovennevnte tilknyttede
verdier, og dette fremgår også av krav 3. Den øvre kurve
avgrenser således det område innenfor hvilket klare, stabile

oppløsninger som inneholder flerkjernede komplekser kan oppnås ifølge oppfinnelsen. Den nedre kurve svarer til de tilknyttede verdier som begrenser mengden av flerkjernede komplekser i oppløsninger ifølge de ovennevnte tidligere publiserte patentsøknader. Det skraverte område mellom disse kurver innen området 0,2-2 mol aluminium pr. liter svarer således til det økede område for aluminiumsulfatoppløsninger med flerkjernede komplekser som erholdes ved den foreliggende oppfinnelse. Ingen forbedring fås med samlede aluminiuminnhold under 0,2 mol pr. liter, og den foreliggende oppfinnelseer således blitt begrenset til samlede aluminiuminnhold innen området 0,2-2 mol aluminium pr. liter. Som angitt ovenfor er molforholdet OH/Al også et mål på den aluminiummengde som er tilstede i form av flerkjernede komplekser, beregnet på det samlede aluminiuminnhold i oppløsningen. Da hovedparten av de flerkjernede komplekser har vist seg å ha et forhold n/m av ca. 2,5, kan tallene for molforholdet OH/Al beregnes tilnærmet ut fra mengden av tilstedeværende aluminium i form av flerkjernede komplekser dividert med 2,5, og den prosentuelle andel fås ved å multiplisere denne kvotient med 100 eller ved å multiplisere molforholdet med 40. Den nedre kurve på diagrammet overensstemmer med de følgende tilknyttede verdier:

	Mol Al pr. liter	Molforhold OH/Al
25	0,2	1,5
	1,5	1,1
	1,0	0,8
	1,8	0,35
30	2,0	0,3

Ifølge de ovennevnte tidligere publiserte patentsøknader er tallet som er blitt angitt for forholdet OH/Al ved 0,02 mol Al pr. liter, feilaktig blitt angitt for høyt med en tierpotens. Dette skyldtes en beregningsfeil, og tallet skulle i virkeligheten ha vært 0,25, og dette tall er blitt inntegnet på diagrammet.

Ved fremgangsmåten for fremstilling av preparatet kan carbonatet eller hydrogencarbonatet og aluminiumsulfat oppløses i form av en vandig oppløsning på en rekke forskjellige

• måter. For eksempel kan fast aluminiumsulfat oppløses i vann og carbonatet eller hydrogencarbonatet tilsettes til oppløsningen, fortrinnsvis under kraftig omrøring av oppløsningen, for at det dannede carbondioxyd hurtig skal forlate oppløsningen. En alternativ og ofte foretrukken metode er å oppløse carbonatet eller hydrogencarbonatet og aluminiumsulfatet i fast form i det vesentlige samtidig. Ved denne metode er det mulig å lagre hovedbestanddelene for aluminiumsulfatpreparatet, dvs. carbonatet eller hydrogencarbonatet og aluminiumsulfatet, og å transportere disse i denne form før de anvendes for å fremstille aluminiumsulfatpreparatet. I det sistnevnte tilfelle er det fordelaktig å blande carbonatet eller hydrogencarbonatet og aluminiumsulfatet i fast form i en blandebeholder i på forhånd bestemte forholdsmessige andeler og å oppløse den erholdte blanding i vann. Når denne metode anvendes, er det langt lettere å håndtere bestanddelene, og det er bare nødvendig for brukeren å dosere det eneste faste produkt til vannet og oppløse produktet i dette. I dette sistnevnte tilfelle er det spesielt fordelaktig å agglomerere blandingen, fortrinnsvis ved å sammenpresse eller granulere denne, da hvert granulater vil inneholde bestanddelene tilnærmet i de angitte forholdsvis mengder selv når agglomeratene er blitt rystet, f.eks. under transport. Dersom det blandede produkt ikke agglomereres, er det risiko for at de mer findelte fraksjoner vil skille seg fra de grovere fraksjoner. Forskjellige agglomereringsmetoder for bestanddelene er omtalt og beskrevet mer detaljert i europeisk patentsøknad 0017634, og disse metoder er også anvendbare for de forholdsvis mengder mellom bestanddelene som kan anvendes ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte.

Aluminiumsulfatpreparatet ifølge oppfinnelsen innebærer et viktig teknisk fremskritt sammenlignet med kjente preparater. Fordi oppløsninger kan fremstilles med et aluminiuminnhold i form av flerkjernede komplekser på over 50% innen hele aluminiuminnholdsområdet som kan anvendes i praksis, fås en høy selektivitet med hensyn til valget for oppløsningskonsentrasjoner. Da aluminiumsulfatoppløsningen

kan lages mer konsentrert hva gjelder aluminiuminnholdet uten at dette går ut over den prosentuelle mengde av flerkjernede komplekser i oppløsningen, er verdien av de erholdte oppløsninger så høy at det er berettiget å transportere ferdige oppløsninger over lange avstander. Blant de ovennevnte anvendelsesområder kan det nevnes at ved rensing av vann gir de nye oppløsninger en bedre rensevirkning ved rent generelle flokkuleringsoperasjoner, dvs. at det fås et lavere restinnhold av forurensninger og en mer hurtig flokkulering, dvs. at vannet blir hurtigere renset. De resultater som fås for de andre nevnte anvendelsesområder, er også sterkt forbedret ved den økede prosentuelle mengde av flerkjernede komplekser, og dette vil fremgå av hva som tidligere er blitt uttalt i de ovennevnte publiserte patent-søknader i forbindelse med betydningen av flerkjernede komplekser ved liming av papir og avvanning i anlegg.

Oppfinnelsen vil bli mer detaljert beskrevet under henvisning til eksempler på fremstilling og bruk av et preparat med et forhold OH/Al av 1,7, dvs. et forhold som er høyere enn det forhold som tidligere ble antatt var mulig i forbindelse med disse preparater.

Eksempel 1

67,2 g Na_2CO_3 ble blandet i tørr tilstand med 232,8 g granulært aluminiumsulfat. Blandingen ble satt til 700 ml vann og oppløst under omrøring med et magnetisk røreverk i 60 minutter og under utvikling av carbondioxyd, hvorefter en klar oppløsning ble erholdt. Oppløsningen hadde et volum av 824 ml og en densitet $\rho = 1,18$ og inneholdt 0,9 mol Al pr. liter hvorav 68% var tilstede som flerkjernede komplekser.

Eksempel 2

På analog måte ble de følgende polyaluminiumforbindelser fremstilt:

	Al _{tot}	Densitet	% Al som polynukleat
	0,5	1,10	64
	0,8	1,15	68
5	1,25	1,22	68
	1,9	1,33	60
	2,0	1,33	56

Eksempel 3

- 10 Ved sammenligningsforsøk som ble utført i laboratoriemåle-
stokk, ble vann som skrev seg fra et vaskeanlegg for røk-
gasser, renset i et beger med en kapasitet på 1 liter. Den
tilsatte mengde utfellingsmiddel svarte til 0,32 mol Me^{3+}
pr. liter vaskevann. Vannets turbiditet uttrykt ved
- 15 Jackson-turbiditetsenheter (JTU) ble anvendt som mål på
renseresultatet. Vaskevannet som skulle renses, hadde en
pH av 6,7 og en turbiditet uttrykt som JTU av over 1000,
dvs. over det målbare område for forsøket. De forskjellige
oppløsninger med utfellingsmiddel ble tilsatt i de ovennevnte
- 20 mengder. Ved et første forsøk ble "Boliden AVR" tilsatt,
dvs. en oppløsning av handelstilgjengelig jernholdig
aluminiumsulfat uten alkalisering. Etter denne rensepro-
sess hadde vannet en pH av 5,7 og en turbiditet av 4,2. Ved
annet forsøk ble en alkalisert aluminiumsulfatoppløsning
- 25 (FALS) ifølge de ovennevnte tidligere publiserte patent-
søknader tilsatt. Oppløsningen inneholdt 0,32 mol Al pr.
liter og var blitt alkalisert til et forhold OH/Al av 1,2
med natriumhydroxyd. Dette innebærer at oppløsningen inne-
holdt 48% av aluminiumionene bundet som flerkjernede kom-
plekser. Da vannet ble renset med den alkaliserte opp-
- 30 løsning, ble en pH av 6,2 og en turbiditet av 3,7 oppnådd.
Ved det tredje forsøk ble den modifiserte aluminiumsulfat-
oppløsning ifølge eksempel 1 tilsatt med et aluminiuminnhold
av 0,9 mol pr. liter og alkalisert til et forhold OH/Al av
- 35 1,7, i hvilken 68% av det tilstedeværende aluminium således
forelå i form av flerkjernede komplekser. Det rensede vanns
pH falt ikke til et nivå under 6,4, mens turbiditeten sank
til så lavt som 2,9, og dette antyder således en vesentlig

forbedret rensevirkning både med hensyn til AVR og den alkaliserende sulfatoppløsning (FALS).

For ytterligere å øke de foreliggende polyaluminiumkomplekseres stabilitet kan disse forsynes med et stabiliseringsmiddel fra gruppen natriumheptonat, α -hydroxycarboxylsyrer, som sitronsyre eller tartarsyre, α -aminocarboxylsyrer, som glutarsyre, og natriumacetat.

Stabiliseringsmiddelmengden kan varieres betraktelig, hvorved f.eks. 1-2% natriumheptanat kan anvendes og 1/25-1/6 mol pr. mol Al når sitronsyre anvendes.

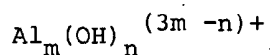
Eksempel 4

7,0 g sitronsyre, 27,5 g Na_2CO_3 og 60 g $\text{AlSO}_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ ble oppløst i 150 ml vann ved omgivelsestemperaturen. Forbindelsene ble derved oppløst under samtidig utvikling av CO_2 og under dannelsen av en halvklar væske som ble fortynnet til 200 ml med en densitet av 1,21. Oppløsningen inneholdt 1,0 mol Al/liter. 84% av aluminiumet var tilstede som flerkjernede komplekser.

Det er blitt eksperimentelt fastslått at det maksimale forhold OH/Al som kan oppnås samtidig som Al foreligger i flerkjernet tilstand, er 2,1. Ved et forhold av 2,2 for OH/Al faller systemet sammen under dannelsen av et aluminiumhydroxydbunnfall.

P a t e n t k r a v

1. Aluminiumsulfatpreparat for rensing av vann, liming av papir og retensjon av fyllstoffer og fibre ved papirfremstilling og for fjernelse av vann fra vekster, bestående av en vandig oppløsning inneholdende aluminiumsulfat og flerkjernekomplekser av typen



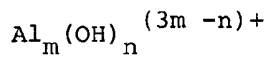
- hvor m og n er positive hele tall,
karakterisert ved at preparatet har et samlet aluminiuminnhold, Al_{tot} , av 0,2-2,0 mol pr. liter og at det er en klar, stabil oppløsning som omfatter flerkjernekomplekser bestemt av de tilknyttede verdier

	Mol Al pr. liter	Molforhold OH/Al
	0,2	1,5
	0,5	1,1 - 1,6
	1,0	0,8 - 1,7
	1,9	0,35- 1,5
	2,0	0,3 - 1,4,

- og at det eventuelt dessuten inneholder en forbindelse fra gruppen natriumheptonat, α -aminocarboxylsyre og natriumacetat som stabiliseringsmiddel for flerkjernekomplekset, fortrinnsvis i en mengde av 1-15% av vekten av flerkjernekomplekset.

2. Preparat ifølge krav 1, karakterisert ved at 50-70% av aluminiuminnholdet er tilstede som de nevnte flerkjernekomplekser.

3. Fremgangsmåte for fremstilling av et aluminiumsulfatpreparat som består av en vandig oppløsning av aluminiumsulfat, inneholdende flerkjernekomplekser av typen



hvor m og n er positive hele tall,

karakterisert ved at et karbonat eller
 5 hydrogencarbonat av alkalimetall og et aluminiumsulfat oppløses i form av en vandig oppløsning, idet aluminiumsulfat anvendes i en slik mengde at det i oppløsningen fås et

10 samlet aluminiuminnhold av 0,2 - 2,0 mol pr. liter, og idet det anvendes en slik mengde av karbonat eller hydrogen- karbonat i forhold til den anvendte mengde av aluminiumsulfat at forholdet mellom antall mol OH og det samlede antall mol aluminium i den erholdte oppløsning ikke i vesentlig grad overskrider den verdi som er bestemt av de tilknyttede
 15 verdier

Mol Al pr. liter	Molforhold OH/Al
0,2	1,5
0,5	1,6
1,0	1,7
1,9	1,5
2,0	1,4

25 og ikke er under den verdi som er bestemt av de tilknyttede verdier

Mol Al pr. liter	Molforhold OH/Al
0,2	1,5
0,5	1,1
1,0	0,8
1,9	0,35
2,0	0,3

35 4. Fremgangsmåte ifølge krav 3,
 karakterisert ved at aluminiumsulfatet i fast form oppløses i vann, hvorefter karbonatet eller hydrogencarbonatet tilsettes til oppløsningen.

159262

12

5. Fremgangsmåte ifølge krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at carbonatet eller
hydrogencarbonatet og aluminiumsulfatet i fast form opp-
5 løses i vann i det vesentlige samtidig.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at carbonatet eller
hydrogencarbonatet og aluminiumsulfatet i fast form blandes
10 i en blandebeholder i gitte forholdsvisse mengder og at den
erholdte blanding oppløses i vann.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen agglomereres,
15 fortrinnsvis ved pressing eller granulering.

20

25

30

35

159262

