



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT** (11) **148509 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVESENET

(21) Patentansøgning nr.: **3085/76**

(51) Int.Cl.⁴: **C 01 F 7/56**
C 02 F 1/52

(22) Indleveringsdag: **08 jul 1976**

(41) Alm. tilgængelig: **11 jan 1977**

(44) Fremlagt: **22 jul 1985**

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: **10 jul 1975 FR 75/21661**

(71) Ansøger: ***RHONE-POULENC INDUSTRIES; 75 Paris 8^{eme}, FR.**

(72) Opfinder: **Maryvonne *Thomas; FR, Jean *Grosbois; FR.**

(74) Fuldmægtig: **Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af aluminiumhydroxychlorider og anvendelse af disse til behandling af vand og vandige effluenter.**

DK 148509 B

Den foreliggende opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af aluminiumhydroxychlorider i form af stabile opløsninger, og anvendelse af disse til behandling af vand eller vandige effluenter.

5 Aluminiumhydroxychlorider er som bekendt aluminiumchlorider, der er mere eller mindre basiske, og der er foreslået et stort antal fremgangsmåder til fremstilling af disse forbindelser. Disse hydroxychlorider kan generelt udtrykkes ved den almene formel $Al(OH)_xCl_{3-x}$, hvori x er
10 mindre end 3 og udtrykker, hvor basiske forbindelserne er. Det er imidlertid klart, især under anvendelsen af disse forbindelser, at opførslen og egenskaberne af forskellige hydroxychlorider med nært beslægtede almene formler kan være særdeles varierende og synes at have forbindelse med
15 fremstillingsmetoden, hvilket fører til den antagelse, at der i opløsning kan eksistere forskellige polykondenserede ioner med kompleks struktur, og disse kan være forskellige, afhængigt af fremstillingsmetoden.

Blandt de forskellige anvendelser for aluminiumhydroxychlorider kan nævnes fremstilling af kosmetiske midler,
20 anvendelse som bærer i katalysatorer på basis af aluminiumoxid og behandling af vand og afløbsvand. Hvad angår sidstnævnte anvendelse, har aluminiumhydroxychlorider evnen til at kunne substituere andre produkter, såsom
25 jernsalte og aluminiumsulfat som følge af deres store koaguleringskapacitet og flokkulering af tilstedeværende urenheder, som endvidere kan forbedres ved en synergistisk virkning, der fremkommer ved tilsætning af sulfatanioner, hvilket er et fænomen, der har været kendt længe.

30 Selv om stabiliteten af det fra gammel tid anvendte aluminiumsulfat er meget stor, gælder dette ikke for aluminiumhydroxychloridopløsninger, hvor stabiliteten mindskes,

når koncentrationen og basiciteten hæves, og ligeledes bliver mindre, når der findes andre polyvalente ioner, såsom sulfationer, til stede. Mængden af sulfatanioner, der er egnet til behandling af spildevand, ligger på ca. 0,3 mol pr. aluminiumatom, og under disse betingelser må koncentrationen af hydroxychloridopløsning ikke være mere end 15 vægt-% aluminiumoxid Al_2O_3 .

Hvad nærmere angår aluminiumhydroxychlorider, hvori der findes polyvalente anioner, såsom SO_4^{2-} , har man foreslået adskillige fremgangsmåder, der har til formål at fremstille effektive og stabile produkter. En sådan kendt fremgangsmåde består f.eks. i at opnå en partiel neutralisation ved tilsætning af calciumcarbonat til produktet, der fremkommer ved behandling af naturlige produkter indeholdende aluminium med blandinger af saltsyre og svovlsyre, hvorefter der kan udføres en ældningsbehandling på de opløsninger, der opnås efter fjernelse af det dannede calciumsulfatbundfald, der medtager overskud af sulfatanioner. En anden kendt fremgangsmåde består i at omsætte fastsatte mængder af et alkalisk aluminat og natriumsulfat og aluminiumchlorid ved en temperatur nær stuetemperatur, til opnåelse af en gel, hvorefter hele denne gel opvarmes moderat til fremstilling af en tyndtflydende gel, hvilket giver den ønskede opløsning af hydroxychlorider indeholdende sulfatanionen.

Den foreliggende opfindelse undgår den ulempe, der fremkommer ved den uundgåelige filtrering i den første af disse fremgangsmåder, og den ulempe, der er ved at behandle en gel, hvilket er basis for den sidstnævnte fremgangsmåde, hvor det ikke blot er nødvendigt at anvende en filtrering, men hvor det er nødvendigt at benytte sig af en genopvarmning af produktet, hvilket ikke er uden indvirkning på produktkvaliteten.

- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har nærmere bestemt det formål at fremstille et produkt med den almene formel $\text{Al}(\text{OH})_a \text{Cl}_b (\text{SO}_4)_c / 2^M d / Z$, hvori M betegner mindst én kation med valensen Z valgt blandt gruppen bestående af ammonium og alkalimetaller og jordalkalimetaller, og hvori
- 5 følgende er opfyldt: $1,2 < a < 1,7$, $0 < c \leq 0,6$ og $0,2 < d < 1,7$, idet a, b, c og d betegner kemiske ækvivalenttal; hvor b er bestemt som en differens, idet summen $a + b + c$ skal være lig $3 + d$.
- 10 Den omhandlede fremgangsmåde består i til delvis neutralisation at omsætte opløselige basiske forbindelser af kationerne M ved en temperatur mindre end 50°C , men fortrinsvis ved en temperatur, der er meget lidt højere end reaktionsmediets størkningspunkt, med en stabil udgangsopløsning af aluminiumchlorid og/eller aluminiumhydroxychlorider med den almene formel: $\text{Al}(\text{OH})_{a'} \text{Cl}_{b'} (\text{SO}_4)_{c'} / 2^{M'} d' / Z'$, hvori $a' \leq 1,1$, $c' \leq 0,6$ og $d' < d$; og hvor b' bestemmes som differensen, idet summen $a' + b' + c'$ skal være lig med $3 + d'$.
- 20 Det har overraskende vist sig, at når man ved lav temperatur udfører neutralisationen af sådanne udgangsopløsninger, hvis basicitet udtrykt ved a' højst er 1,1, opnås aluminiumhydroxychloridopløsninger, hvori der forefindes polykondenserede ioner, der synes at have særlige egenskaber, der ikke afhænger af fremgangsmåden, der er blevet anvendt til fremstilling af udgangsopløsningen. Nærmere bestemt kan udgangsopløsningerne opnås ud fra forskellige udgangsmaterialer og under anvendelse af forskellige temperaturer. Imidlertid modificerer en senere opvarmning
- 25 af aluminiumhydroxychloridopløsninger opnået ved den omhandlede fremgangsmåde på irreversibel måde den særlige natur af disse polykondenserede ioner. Disses særlige natur kan ses ved de forskelle, der konstateres ved behandling af vand, idet aluminiumhydroxychloriderne fremstillet
- 30

ved lav temperatur giver store flokke, der favoriserer en god dekantering og en god filtrering.

Det er imidlertid klart, at for at opnå en god økonomi ved fremgangsmåden og for at opnå produkter, der indeholder en ringe mængde af kationerne M, er det særlig fordelagtigt kun delvis at neutralisere udgangsopløsninger, der allerede er tilstrækkeligt basiske. Især kan egnede udgangsopløsninger fås ved fremgangsmåden beskrevet i dansk patentansøgning nr. 5390/74, jvf. tysk fremlæggelsesskrift nr. 24 49 100.

Som det fremgår af deres formel, kan udgangsopløsningerne eventuelt indeholde noget af kationen M, enten hidrørende fra udgangsmaterialerne eller fra en delvis neutralisation ved hjælp af basiske forbindelser af M, og disse opløsninger kan endvidere eventuelt indeholde sulfationen i en sådan mængde, at c' ikke overskrider 0,6, og i de tilfælde, hvor c' er mindre end 0,6, er det muligt at tilføje en supplerende mængde af sulfationen for f.eks. at opnå denne værdi.

De foretrukne kationer M i ovennævnte formler er ammonium og alkalimetaller, og de tilsvarende mest anvendte baser er carbonater, bicarbonater og sulfider. I praksis udføres den delvise neutralisation særlig godt med carbonater og især med bicarbonater af alkalimetaller. Sidstnævnte gør det muligt at opnå en væsentlig sænkning af reaktionstemperaturen, hvilket er gunstigt for opretholdelsen af de mest aktive polykondenserede ioners egenskaber. Det er imidlertid også muligt at anvende forbindelser af jordalkalimetaller, men der er her risiko for udfældning af bundfald, hvilket er en af de ting, der søges undgået ved den omhandlede fremgangsmåde.

Opfindelsen omfatter tillige anvendelsen af aluminiumhydroxychloridopløsninger fremstillet ved ovennævnte fremgangsmåde til behandling af vand og vandige effluenter.

5 Nedenfor er givet forskellige eksempler på fremstilling af aluminiumhydroxychlorider, der ligger inden for og uden for opfindelsen. Endvidere findes resultater, der opnås ved behandling af vand med aluminiumhydroxychloriderne, samt en serie forsøg, der viser udviklingen af de polykondenserede ioners egenskaber som funktion af opløsningernes opvarmningstemperatur og af deres mere eller mindre basiske sammensætning.

EKSEMPEL 1

15 Dette eksempel angår et produkt ifølge opfindelsen. Ved en temperatur nær ved kogepunktet og under omrøring opløses 240 kg aluminiumchlorid $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 600 liter vand. Opløsningen afkøles, indtil temperaturen er nær ved stuetemperatur, og der tilsættes successivt i løbet af 1 time 126 kg natriumbicarbonat NaHCO_3 . Når frigivelsen af kuldioxid er afsluttet, tilsættes 32 kg natriumsulfat Na_2SO_4 , 10 H_2O , og der opnås således 930 kg af en aluminiumhydroxychloridopløsning med bruttoformlen $\text{Al}(\text{OH})_{1,48}\text{Cl}_{3,0}\text{SO}_{40,10}\text{Na}_{1,68}$ indeholdende 5,5 vægt-% aluminiumoxid Al_2O_3 .

EKSEMPEL 2 (Sammenligningseksempel)

25 Produktet fremstillet i dette eksempel er fremstillet på kendt måde. Den generelle formel er den samme som for produktet i eksempel 1, og fremstillingen udføres med samme produkter og samme mængder. Fremstillingen adskiller sig fra eksempel 1 derved, at udgangsopløsningen af aluminiumchlorid holdes ved 100 °C under tilsætningen af natriumbicarbonatopløsningen, og afkølingen sker først efter frigivelse af carbondioxid.

EKSEMPEL 3

Produktet i dette eksempel ligger inden for opfindelsens
 rammer. Der tilføres successivt 145 kg delvis dehydrati-
 seret aluminiumoxid indeholdende 95% Al_2O_3 opnået ved hur-
 5 tig opvarmning af aluminiumtrihydrat, fremstillet ved
 Bayers proces, i en varm gasstrøm i en reaktor, der er
 forsynet med omrører og indeholdende 350 kg 35% saltsyre,
 37 kg 96% svovlsyre og 450 liter vand. Temperaturen hol-
 des ved 107 °C i 3 timer. Efter dekantering opnås 914 kg
 10 af en opløsning indeholdende 11,2 vægt-% aluminiumoxid i
 form af et komplekst hydroxychlorid med bruttoformlen
 $\text{Al}(\text{OH})_{0,97} \text{Cl}_{1,67} \text{SO}_{4,18}$. Til denne opløsning sættes
 efter afkøling til stuetemperatur gradvis 75 kg natrium-
 bicarbonat, og efter frigivelse af carbondioxidgassen op-
 15 nås 950 kg af et basisk aluminiumhydroxychlorid med brut-
 toformlen $\text{Al}(\text{OH})_{1,42} \text{Cl}_{1,67} \text{SO}_{4,18} \text{Na}_{0,45}$.

EKSEMPEL 4

Produktet ifølge dette eksempel fremstilles i overensstem-
 melse med den omhandlede fremgangsmåde. I et første trin
 20 indføres under omrøring i en reaktor indeholdende 800 li-
 ter 35% saltsyre successivt 845 kg aluminiumtrihydrat op-
 nået ved Bayers proces. Efter at reaktionen er faldet til
 rå, opvarmes til kogning med tilbagesvaling i 6 timer.
 herefter afkøles og dekanteres i løbet af 5 timer, hvor-
 25 efter den ovenstående klare væske afsuges. I næste trin
 og i de følgende trin sætter man til den rest af alumi-
 niumoxid, der ikke er angrebet, 420 kg af det samme alumi-
 niumoxidtrihydrat og 800 liter saltsyre, hvorefter man går
 frem som anført ovenfor, idet den ovenstående klare væske
 30 fratages. Herved udføres en semi-kontinuerlig fremstilling
 af en opløsning indeholdende 245 g/l aluminiumoxid Al_2O_3
 i form af aluminiumhydroxychlorid, hvis bruttoformel er
 $\text{Al}(\text{OH})_{1,05} \text{Cl}_{1,95}$.

Endelig indføres 1 m³ af denne opløsning i en omrørt be-
holder, og der tilføres langsomt 0,7 m³ af en opløsning
af natriumcarbonat Na₂CO₃ med en koncentration på 170 g/l.
Tilførselshastigheden af denne opløsning reguleres i for-
hold til frigivelsen af carbondioxid og gennemføres i lø-
bet af 1 time. Herefter tilsættes 230 kg groft formålet
natriumsulfat Na₂SO₄, 10H₂O, og der omrøres i 3 timer.

Der opnås således 2250 kg af en opløsning indeholdende
10,9% aluminiumoxid i form af et komplekst hydroxychlorid,
hvis bruttoformel er Al (OH)_{1,48} Cl_{1,95} SO₄_{0,15} Na_{0,73}.

EKSEMPEL 5

Til en reaktor forsynet med omrører tilføres 1 m³ af den
svagt basiske hydroxychloridopløsning med formelen
Al (OH)_{1,05} Cl_{1,95} opnået ved semi-kontinuerlig drift som
beskrevet i begyndelsen af eksempel 4. Herefter tilsæt-
tes langsomt 0,5 m³ af en vandig ammoniakopløsning med en
koncentration på 20 vægt-% NH₄OH. Blandingen omrøres i 1
time, hvorefter der tilsættes 230 kg natriumsulfat stadig
under omrøring.

Herved fremstilles 2080 kg af en opløsning af et komplekst
aluminiumhydroxychlorid med et aluminiumoxidindhold på
11,8% og med bruttoformlen Al (OH)_{1,62} Cl_{1,95} SO₄_{0,15}
NH₄_{0,57} Na_{0,30}.

EKSEMPEL 6

Til en reaktor forsynet med omrører tilføres 1 m³ af sam-
me opløsning som i forudgående eksempel. Herefter tilsæt-
tes langsomt 0,6 m³ af en vandig natriumsulfidopløsning
Na₂S, 9 H₂O. Efter frigivelse af hydrogensulfid tilsættes
150 kg natriumsulfat (Na₂SO₄, 10 H₂O), og der omrøres i
3 timer. Urenhederne fjernes, og der udvindes således

2270 kg af en aluminiumhydroxychloridopløsning med 10,8% aluminiumoxid og med bruttoformlen $\text{Al}(\text{OH})_{1,42}\text{Cl}_{1,95}\text{SO}_{4,10}\text{Na}_{0,57}$.

EKSEMPEL 7

5 Dette eksempel skal vise indflydelsen af temperaturen, og der er i eksemplet vist en serie præparationer, der er analoge med de, der er anført i eksemplerne 1 og 2, dog udført ved forskellige temperaturer: 5 °C, 40 °C, 70 °C og 105 °C. Præparationerne udføres ud fra samme udgangsmaterialer, og de forskellige produkter, der opnås, har i 10 det væsentlige den samme bruttoformel, $\text{Al}(\text{OH})_{1,48}\text{Cl}_{3,0}\text{SO}_{4,10}\text{Na}_{1,68}$, som bruttoformlen for produktet i eksempel 1 og 2. De forskellige præparationer udføres ved at omsætte natriumbicarbonatopløsning med aluminiumchlorid ved de 15 anførte temperaturer i en time og i mængdeforholdet 1,5 mol bicarbonat til 1 mol aluminiumchlorid. Herefter tilsettes til hver præparation 0,1 mol natriumsulfat til opnåelse af produkter med den anførte sammensætning.

20 For at vise forskellene opnået ved rensning af vand ved hjælp af de i de foregående eksempler fremstillede produkter har man foretaget koagulationsforsøg efter den klassiske metode benævnt "Jar test". Denne metode består i, at man behandler et syntetisk belastet vand med en hårdhed på 30 målt i ° TH (titre hydrotimétrique français, 25 hvor 1° TH svarer til 10 mg (Ca + Mg) udtrykt som CaCO_3 /l) ved hjælp af en dosis af hvert produkt svarende til 5 mg Al_2O_3 /l vand. Denne blanding omrøres i 1 minut ved hjælp af en omrører, der roterer ved 120 o/min., hvorpå omrøringshastigheden sænkes til 40 o/min., og denne værdi holdes i 20 minutter. Efter sænkningen af omrøringshastighe- 30 den til 40 o/min., noterer man tidspunktet for begyndende tilsynekomst af flokke. Dimensionerne af flokkene vurderes efter en skala fra 0 til 10 defineret således:

- 0 ingen flokke
- 2 næppe synlige flokke
- 4 små flokke
- 8 store flokke
- 5 - 10 meget store flokke

De opnåede resultater er anført i nedenstående tabel:

	Produkt	Tidspunkt for til- synekomst af flokke (i sekunder)	Dimension af flokkene
10	Eksempel 1	40	10
	Eksempel 2	300	6
	Eksempel 3	35	10
	Eksempel 4	30	10
	Eksempel 5	30	10
	Eksempel 6	30	10
15	Eksempel 7:		
	fremstillet ved + 5 °C	30	10
	fremstillet ved + 40 °C	40	10
	fremstillet ved + 70 °C	180	8
	fremstillet ved +105 °C	300	6

Denne tabel muliggør et antal sammenligninger:

- 20 1) Sammenligning af resultaterne opnået med produktet ifølge eksempel 2 med resultaterne opnået med produkterne ifølge eksempel 1 på den ene side og eksempel 3, 4, 5 og 6 på den anden side viser, at produktet opnået ved behandling i varm tilstand giver mindre gode resultater, (eksempel 2) end resultaterne opnået i kulden (eksempel 1), men
- 25 at det er tilstrækkeligt at gennemføre neutralisationen til en værdi på ca. 1,1 for OH i kulden, jvf. eksempel 3, 4, 5 og 6.
- 30 2) Virkningen af temperaturen fremgår af resultaterne opnået med de forskellige produkter fra eksempel 7. Man kon-

staterer, at de korteste tilsynekomsttider for flokkene og de største flokke opnås med produkter, der ikke har overskredet en værdi på mellem 40 og 70 °C, hvilken værdi man kan vurdere til ca. 50 °C.

- 5 3) Sammenligning med resultaterne fra eksempel 1, 3 og 4 viser, at udgangsmaterialet er indifferent, og at man lige så godt kan anvende aluminiumchlorid som hydroxychlorider, hvor OH-værdien er lavere end 1,0 og opnået på forskellige måder.
- 10 4) Sammenligning med resultaterne fra eksempel 3, 4, 5 og 6 viser, at anvendelsen af forskellige basiske produkter til neutralisationen ikke medfører forandringer i resultaterne, idet natriumcarbonat, natriumbicarbonat, ammoniak og natriumsulfid er i det væsentlige ækvivalente.
- 15 5) Sammenligning med resultaterne fra eksempel 3 og 4 viser, at forbindelsen, der tilfører sulfationer, kan tilsættes på et hvilket som helst tidspunkt under fremstillingen.
- 20 6) Endelig viser en sammenligning af resultaterne fra eksempel 1 og eksempel 3, at arten af forbindelsen, der tilfører sulfationer, er indifferent.

P a t e n t k r a v:

- 25 1. Fremgangsmåde til fremstilling af opløsninger af aluminiumhydroxychlorider med den almene formel $Al(OH)_a Cl_b (SO_4)_{c/2} M_{d/Z}$, hvori M betegner mindst én kation med valensen Z valgt blandt ammonium og alkalimetall- og jordalkalimetallioner, hvorhos $1,2 < a < 1,7$, $0 < c \leq 0,6$ og $0,2 < d \leq 1,7$, hvor a, b, c og d betegner kemiske ækvivalenttal, idet $a + b + c$ er lig med $3 + d$, k e n d e t e g-
- 30 n e t ved, at man omsætter opløselige forbindelser af kationer M med basisk reaktion ved en temperatur på under

50 °C, fortrinsvis ved en temperatur, der kun er lidt højere end reaktionsmediets størkningspunkt, med en stabil udgangsopløsning af aluminiumchlorid og/eller aluminiumhydroxychlorider med den almene formel $Al(OH)_a, Cl_b, (SO_4)_{c'/2} M_{d'/2}$, hvori $a' \leq 1,1$, $c' \leq 0,6$ og $d' < d$, idet $a' + b' + c'$ er lig med $3 + d'$.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man efter omsætningen af de opløselige basiske forbindelser tilsætter en supplerende mængde sulfationer for at opnå en total mængde ækvivalenter af disse i produktet, som højst er lig med 0,6.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte kation M er en alkalimetal-kation.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at M er natriumionen.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at natriumionen tilføres som natriumcarbonat.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at natriumionen tilføres som natriumbicarbonat.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at kationen M er ammoniumionen.

8. Anvendelse af aluminiumhydroxychloridopløsninger opnået ifølge krav 1 - 7 til behandling af vand og vandige effluenter.

Fremdragne publikationer:
