



(45)

(51) Kv.Ik./Int.Cl.⁴ D 21 H 3/66, C 02 F 1/52
// D 21 H 3/38, 3/58, C 01 F 7/74,
C 08 F 120/56, C 08 G 69/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21)	Patenttihakemus - Patentansökning	844019
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.10.84
(23)	Alkupaivä - Giltighetsdag	12.10.84
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	10.06.85
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.87
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	09.12.83
	Ruotsi-Sverige(SE) 8306797-5	
	Toteennäytetty-Styrkt	

(71)(72) Olof Carlsson, Tors väg 1, Båstad, Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Flokkulointiaine ja menetelmä sen valmistamiseksi -
Flockningsmedel och sätt för dess framställning

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on flokkulointiaine käytettäväksi vedenpuhdistuksessa ja paperinvalmistuksessa sekä menetelmä tämän flokkulointiaineen valmistamiseksi. Flokkulointiaine on sulfaatti-iona sisältävä polymeerisen alumiinihydroksikloridin ja yhden tai useamman kationisen polymeerin (edullisesti polyakryyliamidi-, polyamidiamiini tai polyetyleni-imiini) reaktiotuote. Edullisin kationinen polymeeri on polyakryyliamidi. Flokkulointiaine valmistetaan sekoittamalla sulfaatti-iona sisältävää alumiinipolyhydroksikloridia, jonka kiintoainepitoisuus on 20-30 paino-%, 0,3-60 paino-osaan kationista polymeeriä, laskettuna 100 paino-osaan kohti sulfaatti-iona sisältävää alumiinipolyhydroksikloridia, ja kuumentamalla seosta 2-4 h lämpötilassa, joka vaihtelee n. 80°C:sta seoksen kiehumispisteeseen.

(57) Sammandrag

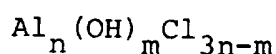
Ett flockningsmedel till användning vid vattenrening och pappersframställning beskrivs liksom ett sätt att framställa flockningsmedlet. Flockningsmedlet utgöres av reaktionsprodukten av sulfatjoninnehållande polymer aluminiumhydroxiklorid och en eller flera katjoniska polymerer, som föredrages väljes bland polyakrylamid, polyamidamin och polyetylenimin. Den mest föredragna katjoniska polymeren är polyakrylamid. Flockningsmedlet framställs genom att av sulfatjoninnehållande aluminiumpolyhydroxiklorid med en fastämnesshalt av 20-30 vikt% blandas med 0,3-60 vikt% katjonisk polymer, räknat på 100 vikt% sulfatjoninnehållande aluminiumpolyhydroxiklorid, och att blandningen upphettas under 2-4 h vid en temperatur, som varierar från ca 80°C till blandningens kokpunkt.

Flokkulointiaine ja menetelmä sen valmistamiseksi

Keksinnön kohteena on yleisesti menetelmä flokkulointi-
 aineen valmistamiseksi sekä näin valmistettu flokkulointi-
 5 aine. Erityisesti keksinnön kohteena on menetelmä flokkulointiaineen valmistamiseksi, jota erityisesti käytetään vedenpuhdistustekniikassa epäpuhtauksien poistamiseksi ja paperinvalmistustekniikassa pidätysaineena ja kiinnitysaineena liimalle.

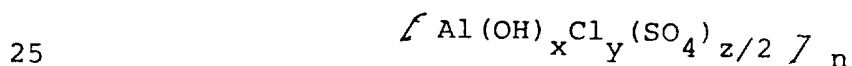
10 Vedenpuhdistustekniikassa ja paperitekniikassa on tunnettua käyttää alumiinisulfaattia samankaltaisena aineena. Eräs alumiinisulfaatin haitoista on kuitenkin, että se vaatii suhteellisen alhaisen pH:n n.5.5 toimiakseen optimaalisesti.

Paperitekniikassa on julkaistusta EPO-patenttihakemuk-
 15 sesta no. 0063812 myös tunnettua alumiinisulfaatin asemasta käyttää alumiinihydroksikloridia, jolla on kaava



jossa suhde Cl/OH on n. 2:1. Tämä alumiinipolyhydroksi-
 20 kloridi ei sisällä sulfaatti-anioneja.

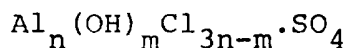
Ruotsalaisessa kuulutusjulkaisussa 720 1333-7, jonka julkaisunumero on 372 497, selostetaan sulfaatti-pitoisen, emäksisen alumiinikloridin valmistusta, jolla on kaava



jossa $x + y + z = 3$ ja $y + z$ on arvo väliltä 1-2 ja z on arvo väliltä 0,02-0,3. Tämä sulfaattipitoinen, emäksinen alumiinikloridi sopii käytettäväksi viemärivereden puhdistuksessa.

30 Mikään alumiinikloridin yhdistelmä esim. kationisen polymerin kanssa, ei käy ilmi kuulutusjulkaisusta.

Saksalaisesta patentista 29 07 354 on tunnettua paperitekniikassa pidätysaineena ja apuaineena liimauksessa käyttää emäksistä alumiinikloridia, jolla on kaava



5 jossa

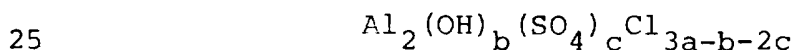
$$\frac{100m}{3n} = 50 \pm 5$$

ja anioni SO_4 on läsnä suhteessa $\text{SO}_4:\text{Al} = 0,6$.

10 Valmistettaessa paperia saksalaisen patentin 29 07 354 mukaisesti lisätään edellä mainitun emäksisen suolan lisäksi myös tavanomaisia lisäaineita, kuten esim. orgaanisia pöytä-
tysaineita, kuten kationista tärkkelystä, polyakryyliamidia
ja polyetyleenimiiniä. Nämä viimeksi mainitut aineet lisätään
15 kuitenkin erikseen edellä mainitun emäksisen suolan jälkeen.

Vastaavalla tavalla on GB-patentista 1 512 022 tunnettua
käyttää veden käsittelyyn epäorgaanisen flokkulointiaineen,
kuten ferrisulfaatin tai alumiinikloorihydraatin, ja orgaanisen
kationisen polymeerin, kuten polyamidin tai polyamiinin, reagoi-
20 matonta seosta.

Lopuksi on myös paperiteknikasta tunnettua käyttää
flokkulointi aineena polymeeristä alumiinihydrokloria,
jolla on yleinen kaava



vesipitoisen, olennaisesti kyllästetyn liuoksen muodossa.
Esimerkkeinä arvoista a:lle, b:lle ja c:lle edellä olevassa
kaavassa, voidaan mainita $a = 13$, $b = 34$ ja $c = 1$. Veden li-
30 säksi neste sisältää n. 20-30 paino-%, tavallisesti n. 27
paino-% kiintoaineita ja edullisesti n. 10,5 paino-% Al_2O_3 ,
n. 5,4 paino-% Al, n. 9,0 paino-% Cl ja n. 2,5 paino-% SO_4 .

Nesteen pH-arvo on n. 2,6. Tätä flokkulointiainetta
valmistaa firma AB EKOFLOCK, Ruotsi ja sitä myydään tavara-
35 nimikkeellä EKOFLOCK.

Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada tunnettuun tekniikkaan nähden parannettu flokkulointiaine, joka vedenpuhdistuksessa höytälöi tehokkaasti epäpuhtaudet ja joka paperinvalmistuksessa on tehokas liimausaineiden kiinnittämistä varten ja täyteaineiden pidättämistä varten.

Tämä tarkoitusperä saavutetaan käyttämällä flokkulointiaineena tuotetta, joka saadaan, kun sulfaatti-ionia sisältävä alumiinipolyhydroksikloridi (jota jatkossa yksinkertaisuuden vuoksi nimitetään polyalumiinikloridiksi) saatetaan reagoimaan vähintään yhden kationisen polymeerin kanssa.

Keksinnön lähemmät tunnusmerkit käyvät ilmi jälkeentulevista patenttivaatimuksista.

Polyalumiinikloridina voidaan keksinnössä periaatteessa käyttää jokaista sulfaatti-ionia sisältävää alumiinipolyhydroksikloridia, esim. edellä mainitun saksalaisen patentin 28 07 354 mukaisesti valmistettua, mutta parempana pidetään aivan erikoisesti käyttää polyalumiinikloridia, jota markkinoidaan nimikkeellä EKOFLOCK. Tässä yhteydessä mainittakoon että on havaittu olevan painoa sillä, että polyalumiinikloridi sisältää sulfaatti-anionin. Jos sulfaatti-anioni puuttuu, kuten esim. EPO-patenttihakemuksen 0063812 mukaisesta alumiinipolyhydroksikloridista, ei keksinnön mukaista vaikutusta saavuteta.

Kationisena polymeerinä voidaan keksinnössä periaatteessa käyttää jokaista kationista polymeeriä, jolloin kationisella polymeerillä tarkoitetaan 100-%:sesti kationiaktiivisista polymeereistä lähtien sellaisiin, joiden varaus on n. -5 mV. Erityisen edullisena pidetään kuitenkin käyttää kationisena polymeerinä yhtä tai useampia polymeerejä, jotka on valittu polyakryyliamidista, polyamidiamiinista ja polyetylenei-imiinistä. Edullisimmat polymeerit keksinnössä ovat polyakryyliamidi ja polyamidiamiini, ja silloin erityisesti ensinmainittu. Kationisen polymeerin määrä, joka lisätään polyalumiinikloridi-liuokseen, vastaa yleisesti n. 0,3-60 paino-

osaa, laskettuna 100 paino-osaa kohti polyalumiinikloridia.

Polyakryyliamidien, joita käytetään keksinnössä kationisena polymeerinä, molekyylipaino on korkeintaan 17×10^6 jätävällisesti $1-17 \times 10^6$. Ne ovat tavallisesti

5 kiintoaineiden muodossa, esim. mikrohelmien muodossa.

Esimerkkeinä sopivista polyakryyliamideista voidaan mainita ne, joita firma Allied Colloids Limited, Englanti, myy tavaramerkillä PERCOL, esim. PERCOL 63, PERCOL 140, PERCOL 292 ja PERCOL 455. Polyakryyliamidin määrä, joka

10 lisätään polyalumiinikloridiin ja saatetaan reagoimaan tämän kanssa, on korkeintaan n. 8 paino-osaa, laskettuna 100 paino-osaa kohti polyalumiinikloridia, koska suuremmat määrät antavat aivan liian suuren viskositeetin. On edullista lisätä polyakryyliamidia määrässä n. 0,35-2,0 paino-osaa.

15 Polyamidiamiinien, joita käytetään kationisena polymeerinä keksinnössä, molekyylipaino on n. 60 000 - 100 000.

Tämänkaltaisen polyamidiamiini esiintyy kauppatavarana normaalisti 20-30 prosenttisen vesiliuoksen muodossa, jota keksinnössä lisätään määrässä n. 20-200 paino-osaa. las-

20 kettuna 100 paino-osaa kohti polyalumiinikloridia, polyalumiinikloridiliuokseen reaktiota varten tämän kanssa. On edullista lisätä n. 110-200 paino-osaa polyamidiamiini-liuosta.

Laskettuna puhtaana polyamidiamiinia, lisätään sitä määrässä n. 4-60 paino-osaa, edullisesti 20-60 paino-osaa

25 100 paino-osaa kohti polyalumiinikloridia, 20-30 paino-%:seen polyalumiinikloridin vesiliuokseen. ts. polyamidiamiinia

lisätään normaalisti suuremmassa määrässä kuin polyakryyliamidia. Esimerkkinä kationiaktiivisesta polyamidiamiinista

voidaan mainita polyamidiamiini, jota firma Kemijski Kombinat

30 "Chromos", Zagreb, Jugoslavia, markkinoi vesiliuoksen muodossa kauppanimikkeellä ARETIN.

Kuten aikaisemmin mainittiin, voidaan myös polyetylenei-imiinejä käyttää kationisena polymeerinä tässä keksinnössä. Polyetylenei-imiini saadaan polymeroimalla

35 etylenei-imiiniä H^+ :n läsnäollessa, joka toimii katalyyttinä.

Polyetyleenimiiniä voi edustaa yleinen kaava $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-)_n$. Polymeroimisreaktion aikana sitoutuu etyleeniimiini myös tietyssä määrässä sekundaarisiin aminoryhmiin, minkä johdosta saadaan sivuketju ja tertiaarisia amino-ryhmiä, joilla on voimakas kationinen luonne. Polyetyleenimiiniä käytetään keksinnössä määrissä, jotka vastaavat niitä, jotka annettiin polyamidiamiinille. Polyetyleeniamiini on terveysvaaran takia vähemmän edullinen kationisena polymeerinä tässä keksinnössä kuin polyakryyliamidi ja polyamidiamiini.

Eräs tärkeä piirre keksinnössä on, että polyalumiinikloridia ja kationista polymeeriä ei tuoda erikseen, ts. lisätä erikseen paperimassaan tai puhdistettavaan veteen, kuten tunnetussa tekniikassa on tapahtunut. Tämän ei nimittäin ole havaittu antavan niitä silmiinpistäviä tuloksia, joita saadaan tällä keksinnöllä. Näitä silmiinpistäviä keksinnön mukaisia tuloksia ei liioin saavuteta, jos polyalumiinikloridi ja kationinen polymeeri ainoastaan sekoitetaan toistensa kanssa ja sen jälkeen käytetään flokkulointiaineena. Sensijaan on keksinnön mukaisesti välttämätöntä, että polyalumiinikloridi ja kationinen polymeeri ensin saatetaan reagoimaan kemiallisesti toistensa kanssa reaktiotuotteen muodostamiseksi, minkä jälkeen flokkulointiaineena käytetään tätä reaktiotuotetta.

Reaktio polyalumiinikloridin ja kationisen polymeerin välillä saatetaan tapahtumaan korotetussa lämpötilassa ennalta määrätyn ajan. Yleisesti reaktio saatetaan tapahtumaan lämpötilassa n. 80°C :sta reaktioseoksen kiehumapisteesseen, joka tavallisesti on $100-110^{\circ}\text{C}$. Edullinen reaktiolämpötila on n. $96-98^{\circ}\text{C}$ ja edullisin on 97°C :n lämpötila. Reaktioaika on yleisesti se aika, joka vaaditaan siihen, että alkuperäisestä reaktioseoksesta, joka koostuu vesipitoisesta suspensiosta, saadaan pääasiallisesti kirkas neste. Normaalisti reaktioaika on n. 2-4 h, jolloin edullisena pidetään reaktioaikaa n. 3-4 h ja n. 3 h on nykyisin parhaana pidetty reaktioaika.

Kemiallista reaktiota, joka tapahtuu polyalumiini-
kloridin ja kationisen polymeerin välillä, ei toistaiseksi
ole selvitetty, mutta kuten edellä on mainittu, on to-
dettu, että reaktiotuotteella on aivan toiset ja ylivoi-
5 maiset ominaisuudet verrattuna yhdistelmään, joka koostuu
komponenttien fyysisestä seoksesta.

Eräs keksinnön mukaisen flokkulointiaineen eduista
on siten, että sitä ei tarvitse lisätä yhtä suuressa mää-
rässä kuin tavanomaisia höytälöimisaineita. Kokeissa on
10 todettu, että niinkin pieni määrä kuin 1/3 tavanomaisen
flokkulointiaineen määrästä on riittävä. Edelleen keksinnön
mukainen flokkulointiaine ei vaadi alhaista pH-arvoa toimi-
akseen tehokkaasti. Optimaalinen pH-arvo keksinnön mukaiselle
flokkulointiaineelle on 7-7,5, jota tulee verrata pH-arvoon
15 5,5 tavanomaiselle alumiinisulfaatile.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä flokkulointiaineen valmistamiseksi,
t u n n e t t u siitä, että sulfaatti-ionia sisältävän
alumiinipolyhydroksikloridin vesipitoinen suspensio, jonka
5 kiintoainepitoisuus on 20-30 paino-%, sekoitetaan 0,3-60
paino-osan kanssa kationista polymeeriä, laskettuna 100
paino-osaa kohti sulfaatti-ionia sisältävää alumiinipoly-
hydroksikloridia, ja että seosta kuumennetaan 2-4 h lämpö-
tilassa, joka vaihtelee n. 80°C:sta seoksen kiehumapistee-
10 seen.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kationinen polymeeri valitaan ainakin
yhdestä seuraavista polyakryyliamidi, polyamidiamiini ja
polyetyleenimiini.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kationinen polymeeri on polyakryyli-
amidi, jota lisätään määrässä 8 paino-osaan asti, laskettuna
100 paino-osaa kohti sulfaatti-ionia sisältävää alumiini-
polyhydroksikloridia.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kationinen polymeeri on poly-
amidiamiini, jota lisätään määrässä 4-60 paino-osaa, laskettuna
100 paino-osaa kohti sulfaatti-ionia sisältävää alumiini-
polyhydroksikloridia.
- 25 5. Jonkun edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen
menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seosta kuumennetaan
96-98°C:n lämpötilassa.
6. Jonkun edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen
menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seosta kuumennetaan
30 3-4 tunnin ajan.
7. Flokkulointiaine, t u n n e t t u siitä, että se on
valmistettu vaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä.

Patentkrav

1. Sätt att framställa ett flockningsmedel, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att en vattenhaltig suspension av
5 sulfatjoninnehållande aluminiumpolyhydroxiklorid med en fast-
ämneshalt av 20-30 vikt% blandas med 0,3-60 viktdelar kat-
jonisk polymer, räknat på 100 viktdelar sulfatjoninnehållande
aluminiumpolyhydroxiklorid, och att blandningen upphettas
under 2-4 h vid en temperatur, som varierar från ca 80°C till
10 blandningens kokpunkt.

2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t därav att den katjoniska polymeren väljes bland minst
en av polyakrylamid, polyamidamin och polyetylenimin.

3. Sätt enligt kravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k -
15 n a t därav, att den katjoniska polymeren utgöres av poly-
akrylamid, som tillsättes i en mängd av upp till 8 viktdelar,
räknat på 100 viktdelar sulfatjoninnehållande aluminium-
polyhydroxiklorid.

4. Sätt enligt patentkraven 1 eller 2, k ä n n e -
20 t e c k n a t därav, att den katjoniska polymeren utgöres av
polyamidamin, som tillsättes i en mängd av 4-60 viktdelar,
räknat per 100 viktdelar sulfatjoninnehållande aluminium-
polyhydroxiklorid.

5. Sätt enligt något av de föregående patentkraven,
25 k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen upphettas
vid en temperatur av 96-98°C.

6. Sätt enligt något av de föregående patentkraven,
k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen upphettas
under en tid av 3-4 h.

30 7. Flockningsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav,
att det framställts genom sättet enligt patentkravet 1.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patent-
ansökningar: 824108 (D 21 H 3/66).

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Iso-Britannia-Storbritan-
nien(GB) 2 141 455 A (D 21 H 3/66).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 202 050 (55 c 2).
USA(US) 3 897 333 (C 02 c 3/00), 4 435 308 (C 02 F 5/10).