



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **302288**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>6</sup> C 01 B 33/26, C 01 F 7/74, C 02 F 1/52

Patentstyret

|                   |          |                        |                      |
|-------------------|----------|------------------------|----------------------|
| (21) Søknadsnr    | 894364   | (86) Int. inng. dag og |                      |
| (22) Inng. dag    | 02.11.89 | søknadsnummer          |                      |
| (24) Løpedag      | 02.11.89 | (85) Videreføringsdag  |                      |
| (41) Alm. tilgj.  | 04.05.90 | (30) Prioritet         | 03.11.88, US, 266854 |
| (45) Meddelt dato | 16.02.98 |                        |                      |

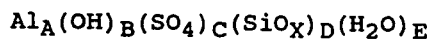
|                  |                                                                                                                |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (73) Patenthaver | Handy Chemicals Ltd, 745 Ste. Rose, LaPrairie, QC J5R 1Z2, CA                                                  |
| (72) Oppfinner   | Dieter Haase, Ste-Catherine, QC, CA<br>Nelu Spiratos, LaPrairie, QC, CA<br>Carmel Jolicoeur, Deauville, QC, CA |
| (74) Fullmektig  | Oslo Patentkontor AS, 0306 Oslo                                                                                |

(54) Benevnelse **Basisk polynukleær aluminiumhydroksysilikatsulfatforbindelse, fremgangsmåte ved dens fremstilling, samt anvendelse derav**

(56) Anførte publikasjoner DE B2 2229895, US 2999734, US 3963640, US 4122031, US 4877597

(57) Sammendrag

Basisk polynukleær aluminium-hydroksey-silikat-sulfat-forbindelse (pass) med en midlere sammensetning med formelen :



hvor

A er 1.0,

B er 0.75 - 2.0,

C er 0.30 - 1.12,

D er 0.005 - 0.1,

X er større enn 2.0 men mindre eller lik 4.0 slik at

$3 = B + 2C + 2D (X - 2)$ , og

E er større enn 4 når produktet er i vandig form.

Forbindelsen kan anvendes ved vannbehandling og andre anvendelsesområder hvor bruk av et aluminiumhydroksid gelsystem er påkrevet. Forbindelsen, i vandig løsning, har en lang lagringstid.

Foreliggende oppfinnelse vedrører, som angitt i krav 1's ingress, nye basiske polynukleære aluminiumhydroksyd  
5 silikatsulfater (PASS) og en fremgangsmåte, som angitt i kravene 9-21, for fremstilling av disse. Disse produktene er nyttige innen industrien, f.eks. for vannbehandling, masse og papir, eller overalt hvor aluminiumhydroksyd gel-systemer som resulterer fra en slik polymer kan anvendes.  
10 Oppfinnelsen vedrører således en anvendelse som angitt i krav 22.

Forskjellige aluminiumholdige komponenter brukes som fel-  
lingsreagenser i anlegg for behandling av avløpsvann. Et av  
15 de mest brukte kjemikalier for behandling av vann er aluminiumsulfat, vidt kjent under navnet alun. Disse forbindel-sene er spesifikt brukt som fnokkulerings- og koagu-  
leringsmidler ved vannrensing. Selv om alun er vidt brukt, presenterer det er rekke alvorlige ulemper, nemlig dets  
20 dårlige egenskaper ved lav temperatur, dets høye krav til høy alkalinitet og potensielt store rester av løselige aluminiumforbindelser.

Den nyeste utviklingen innen basiske polyaluminiumsulfater  
25 har frembragt produkter som løser de fleste av problemene nevnt for aluminiumsulfat. Det er allikevel ett hovedpro-blem forbundet med bruk av basisk polyaluminiumsulfat, som er løsningsenes stabilitet. Problemet er at vandige løsnin-  
ger av basisk polyaluminiumsulfat har en tendens til å  
30 danne et bunnfall av metallsalter eller bli blakket eller delvis gelatinøs etter kort tid. Når dette skjer, kan løsningsene ofte ikke lenger brukes eller de er mindre  
effektive til enkelte anvendelser. Derfor, dersom de ikke er stabilisert på en eller annen måte, må basisk polyalumi-  
35 niumsulfatløsninger brukes i løpet av kort tid etter fremstillingen. Dette er en klar ulempe siden de fleste indus-trielle anvendelser krever kjemikalier som er stabile over

lang tid, slik at betydelige mengder kan lagres og anvendes etter behov.

De tradisjonelle metodene for fremstilling av polyaluminiumsulfatløsninger følger vanligvis en delvis nøytralisering av aluminiumsulfat med hydroksylgrupper fra kalk, NaOH, NaCO<sub>2</sub>, ammoniumhydroksid eller andre alkalikilder til en pH på ca. 3.5 - 4.3, typisk 3.8, siden aluminiumhydroksid ikke felles ut under pH 3.8.

Stabilisatorer som fosfater eller klorider kan også tilsettes for delvis å bytte ut fosfatgrupper, eller alternativt organiske komplekserende forbindelser som f.eks. natriumheptonat, sitronsyre, sorbitol, natriumsitrat, natriumtartrat, natriumglukonat og lignende kan tilsettes separat for å stabilisere det vandige aluminiumsaltet. Stabiliserings- og nøytraliserings-teknikkene er eksemplifisert i kanadisk patent 1.123.306, 1.203.364, 1.203.664 og 1.203.665 og også i US patent 4.284.611 og 4.536.384.

Man vil vanligvis støte på et viktig tap til biprodukter når man anvender fremgangsmåtene beskrevet i kjent teknikk.

Forbindelser som f.eks. kalsium- eller natriumsulfat og ammoniumsulfat i konsentrasjoner som vil være i området 20 til 30 vekt-% vil typisk dannes som biprodukter.

Andre metoder for å fremstille et komplekst alkalimetall-aluminiumsilikatmateriale som er fullstendig løselig i saltsyre er beskrevet i UK 1.399.598. Selv om denne metoden anvender "high-shear" blanding, er prosessen og produktene forskjellig fra foreliggende oppfinnelse ved at kun to ingredienser, basisk natriumsilikat og et surt aluminiumsalt blandes (side 1, linje 59 til 62) ved høy fortynning (s.2, l. 35 - 37) og danner en stabil dispersjon og ikke en løsning (s. 2, l. 82 - 84) som fortrinnsvis fremstilles rett før injeksjon av produktet til vannet som skal behand-

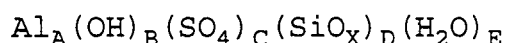
les (s.3, l. 97 - 107).

Et av de viktigste problemene man støter på ved lagring av et aluminium-basert produkt som f.eks. polyaluminium-sulfat, er utfelling av betydelige mengder aluminiumhydroksid etter 2 til 30 døgn etter fremstillingen av det ønskede produktet, enten det er stabilisert eller ikke. Selv om hydrolysehastigheten som fører til utfelling av aluminiumhydroksid vil variere avhengig av metode og temperatur ved fremstillingen samt valg av stabilisator, er det i de fleste tilfeller et stort problem.

Derfor vil det være sterkt ønskelig å frembringe et aluminiumbasert produkt som kan brukes ved vannbehandling og som kan lagres i lange perioder uten å støte på store effektivitetstap.

I henhold til foreliggende oppfinnelse er det frembragt en basisk polynukleær aluminiumhydroksysilikat-sulfatforbindelse som er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del, nemlig:

at den har en midlere sammensetning motsvarende formelen:



hvor

A er 1.0,

B er 0.75 - 2.0,

C er 0.30 - 1.12,

D er 0.005 - 0.1,

X er større enn 2.0 men mindre eller lik 4.0 slik

at

$3 = B + 2C + 2D (X - 2)$ , og

E er større enn 4 når produktet er i vandig form,

idet forbindelsen kan inneholde opptil 10 mol%, i forhold til Al, av ytterligere flerverdige kationer og opptil 10 mol%, i forhold til sulfat, av ytterligere anioner.

Ytterligere trekk fremgår av kravene 2 - 8.

Basiteten av vandige former av forbindelsen er vanligvis i området 25 - 66 %, mer vanlig 40 - 60 %.

5 Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, ved fremstilling av det nye produktet (PASS), omfatter omsetning av aluminiumsulfat med et alkalimetallsilikat og et alkalimetallaluminat i vandig løsning under "high shear" blanding for å erholde det ønskede produktet.

10 Videre inkluderer oppfinnelsen anvendelse av produktet ved fnokkulering/koagulering/utfelling av suspenderte eller oppløste faste stoffer i et vandig system.

15 Fremgangsmåten i oppfinnelsen gir et PASS produkt med forbedrede stabilitetsegenskaper og lignende egenskaper som aluminiumsulfat når vannet som skal behandles har en temperatur nær romtemperatur og egenskaper som overgår aluminiumsulfat når temperaturen på vannet som skal behandles er lik eller mindre enn 16°C.

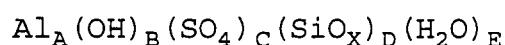
20 Forskjellige utførelsesformer av oppfinnelsen vil bli nærmere forklart i den følgende beskrivelse.

25 En utførelsesform av oppfinnelsen vedrører stabiliserte vandige løsninger av polymert basisk aluminiumsilikatsulfat. Disse løsninger kan typisk anvendes som fnokkuleringsmidler, fikserende midler, avvanningsmidler og koaguleringshjelpemidler. Produktets fnokkuleringsegenskaper overgår aluminiumsulfat når vannet som skal behandles har en temperatur på 16°C eller lavere og i de fleste tilfeller  
30 tilsvarende aluminiumsulfat når temperaturen på vannet er høyere enn 16 °C.

35 Det er funnet at PASS spesielt kan anvendes ved avvanning av plantemateriale som inneholder vann og plantesafter, f.eks. sukkerroe-pulp, som har fått sukkeret uttrukket med vann. Vanligvis avvannes den resterende pulpen ved press-

ing, tørking og anvendes som dyrefôr. Tidligere ble aluminiumsulfat sprøytet på pulpen før pressing for å få et produkt med lavere vanninnhold før tørkettrinnet. PASS produktet i oppfinnelsen kan resultere i en enda tørrere presset pulp når det anvendes på denne måte, og gjøre tørkettrinnet kortere og/eller mer økonomisk.

Det nye produktet (PASS) som er beskrevet i det foregående, har følgende midlere sammensetning :



hvor

A er 1.0,

B er i området 0.75 - 2.0, fortrinnsvis 1.2 - 1.8,

C er i området 0.30 - 1.12, fortrinnsvis 0.53 - 0.90,

D er i området 0.005 - 0.1, fortrinnsvis 0.033 - 0.070,

X er større enn 2.0, men mindre enn eller lik 4.0, fortrinnsvis mindre eller lik 3.0, slik at

$3 = B + 2C + 2D(X - 2)$ , og

E er større enn 4 når produktet er i vandig form.

Den vesentligste egenskapen til produktet i foreliggende oppfinnelse i forhold til andre polymere aluminiumprodukter fremstilt ved kjent teknikk, er nærværet av silikatgrupper som er bundet til polymeren. Disse silikatgruppene spiller en viktig rolle for produktets forbedrede stabilitet i forhold til andre eksisterende polyaluminiumsulfat-forbindelser.

Det bør legges merke til at inkludert i oppfinnelsens område, bør det betraktes produkter med større eller mindre tilsetninger, i området fra spormengder til 10 mol %, kalkulert på basis av sulfatet, av andre anioner som f.eks. fosfater, klorider, acetater, borater, karbonater eller salter av organiske eller uorganiske syrer er tilstede i det basiske alun-silikat-komplekset.

Videre kan produktet også inneholde større eller mindre mengder, i området fra spormengder til 10 mol %, kalkulert på basis av Al, av slike kationer som jern, som kan være tilstede i alunet når dette er fremstilt av bauxitt. Andre kationer som er inkludert enten tilsatt eller ellers, er magnesium, kalsium, sink og zirkonium. Det gjenstår allikevel at silikatgruppene, som er bundet til de nevnte polyaluminiumsulfatgruppene, er produktet ifølge oppfinnelsen, men kationer som de som er nevnt over kan også være inkludert i komplekset i foreliggende oppfinnelse.

Produktet i oppfinnelsen blir fremstilt ved en ny én-trinns prosess hvor aluminiumsulfat, et alkalimetallsilikat og et alkalimetallaluminat omsettes i en vandig løsning under høye skjærblandebetingelser og det ønskede produktet erholdes. Høye skjærblandebetingelser er vel kjent. Den fundamentale definisjonen på væske-skjærhastighet er hastighetsgradienten,  $dv/dy$  som har en enhet på resiprokk tid ( $m/(sek)(m) = sek^{-1}$ ). Se J.Y. Oldshue, Fluid Mixing Technology, pub. McGraw-Hill, Publications Co, s. 24 (1983). Standard høye skjærblandebetingelser kan oppnås med en Waring blander som har en hastighetsgradient som overstiger  $1000\text{ sek}^{-1}$ . (Se f.eks. T.R.Camp, Floc Volume Concentration, Jour. AWWA, 68:656-673(1968)). Blandebetingelser karakterisert ved en hastighetsgradient som overstiger  $1000\text{ sek}^{-1}$  er derfor kjent innen området med høye skjærblandebetingelser. Hastighetsgradienter så lave som  $1000\text{ sek}^{-1}$  kan brukes ved temperaturer lavere enn omgivelsestemperatur, men det er allikevel foretrukket å bruke hastighetsgradienter på  $3000\text{ sek}^{-1}$  eller høyere fordi det er lettere å holde farten på homogenisatoren eller blanderen ved denne hastigheten.

Det er funnet at høye skjærblandebetingelser er en viktig del av prosessen. Selv om vi ikke ønsker å være bundet av noen spesiell teori, er det foreslått at høye skjærblandebetingelser medfører to viktige funksjoner. Først gir den en umiddelbar høy fortykning av reaktantene, spesielt

alkalimetallaluminatløsningen, når den injiseres i de andre reaktantene. Dette er nødvendig for å unngå lokale overskuddskonsentrasjoner av alkalialuminat, siden selv små lokale overskuddskonsentrasjoner i forhold til aluminium vil resultere i dannelselse og fremtreden av faste gelpartikler. For det andre vil denne typen blanding gi de nødvendige krefter til å bryte ned små partikler av gel til en høyt dispergert og ikke-agglomerert form.

I praksis er høye skjærblandebetingelser vanligvis tilstrekkelig for å fremstille en reaktiv gel og danne en hovedsakelig transparent basisk polyaluminiumsilikat-sulfatløsning.

Som tidligere nevnt er de basiske utgangsmaterialene som er nødvendige aluminiumsulfat, et alkalimetallsulfat og et alkalimetallaluminat. Med hensyn til alkalimetallsilikatet, kan anvendelse av et ethvert slikt silikat innlemmes i oppfinnelsen, selv om anvendelse av natriumsilikat er foretrukket. Med hensyn til kilden for alkalimetallaluminat, kan enhver passende kilde benyttes, selv om natriumaluminat synes å være det foretrukne produktet.

Når det gjelder konsentrasjonene av de forskjellige utgangsmaterialene, bør aluminiumsulfatløsningen fortrinnsvis være tilstede i en konsentrasjon på mellom 5600 til 8800 (fortrinnsvis 5666 til 8719) massedeler og konsentrasjonen av natriumsilikatløsning vil normalt variere mellom 600 til 1800 (fortrinnsvis 639 til 1704) deler hvorav aluminiumsulfatløsningen inneholder 28 %  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ekvivalenter, natriumsilikatløsningen inneholder 24.0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ekvivalenter og også 6 % fri NaOH. Disse konsentrasjonene er de som er vanlige for kommersielt tilgjengelige løsninger av disse kjemikaliene. Det bør allikevel bemerkes at andre konsentrasjoner med fordel kan anvendes ved å gjøre de nødvendige justeringer med mengden vann som brukes til fortynning.

Produktene i foreliggende oppfinnelse fremstilles under høye skjærblandebetingelser for å oppnå en høy ekvivalent av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  og et klart endelig produkt ved en enkel og fordelaktig étt-trinnsprosess.

5

I en foretrukket utførelse blir ca. 100 til 300 (fortrinnsvis 118 til 236) deler av flytende natriumsilikat i fra 900 til 2000 (fortrinnsvis 983 til 1967) deler vann, tilsatt til fra 6100 til 7700 (fortrinnsvis 6154 til 7620) deler aluminiumsulfatløsning, hvor natriumsilikatet før fortynning utgjorde 28.7 %  $\text{SiO}_2$  ekvivalenter og et  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -forhold på 3.22:1.0 og aluminiumsulfat løsning inneholdende 28 %  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ekvivalenter. Blandingen blir så avkjølt til en temperatur i området 10 - 20 °C og under høye skjærblandebetingelser blanding, som medfører en hastighetsgradient på mer enn  $1000\text{sek}^{-1}$ , tilsettes fra 1000 til 1600 (fortrinnsvis 1022 til 1534) deler natriumaluminat i 1200 til 1900 (fortrinnsvis 1244 til 1867) deler vann, som gradvis tilsettes over en periode på 0.5 til 0.75 timer.

20 Natriumaluminatløsningen inneholder fortrinnsvis ca. 24.0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ekvivalenter før fortynning. Det fremstilte produktet holdes ved en temperatur på mellom romtemperatur og maks. 90 °C til det blir klart. Det er involvert et tid-temperaturforhold i denne reaksjonen, som kan kalles fordøyelse, for å gi en klar løsning. Ved lave fordøyelses-temperaturer er det nødvendig med lengre fordøyelsestider for å få en klar løsning, og omvendt. Det er også funnet at lagringsstabiliteten til produktet er påvirket av fordøyelsetemperaturen, slik at høyere temperaturer gir kortere lagringstid. Etter at løsningen er blitt klar kan produktet avkjøles og lagres til det skal brukes.

30

Produktet erholdt ved denne metoden er en klar eller svakt turbid lett filtrerbar løsning. Bruk av høye skjærblandebetingelser eller homogenisatorer muliggjør dannelsen av den reaktive, fint dispergerte gelen med et høyt innhold av fast stoff og gi et endelig transparent væskeprodukt som

35

inneholder opptil 7 - 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ekvivalenter. Disse parametrene er beskrevet i sammenhørende US søknad S.N.

262.320, registrert 25 okt. 1988, oppfinnere : Dieter Haase og Nelu Spiratos. Når silikatet blandes i polymeren, kan man forvente en lagringstid på minst 3 måneder uten noe vesentlig tap av produktstabilitet. Lagringstemperaturen bør være i området 20 - 25 °C eller fortrinnsvis mindre, for en økt lagringstid. Videre vil en løsning uten silikat i det endelige produktet vise tegn til utfelling av aluminiumhydroksid allerede etter 2 - 3 uker etter fremstillingen. Etter 3 måneder er det store mengder utfelling, noe som indikerer vesentlige tap av aktiv aluminiumholdig ingrediens fra væsken.

En annen viktig fordel med produktet i oppfinnelsen er det faktum at det er mer basisk enn alun. Et resultat av denne egenskapen er at behandlet vann vil være mer basisk i hvert tilfelle. Denne betydelige fordelene reduserer behovet for endelige pH-korreksjoner for drikkevann og kan til og med være med på å hindre korrosjon av vannledninger.

Foreliggende oppfinnelse vil bli beskrevet nærmere i de etterfølgende eksempler.

#### Eksempel 1

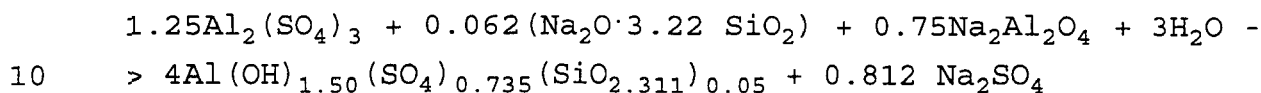
Fremstilling av polymer basisk aluminiumsilikatsulfat (PASS)

Til en mantlet 1 litersflaske ble det tilsatt 700 deler flytende alun inneholdende 28 %  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ekvivalenter og deretter 18.4 deler natriumsilikat inneholdende 28.7 %  $\text{SiO}_2$  ekvivalenter og  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  er 3.22:1.0 i 75 deler vann. Blandingen ble avkjølt til ca. 15 °C og under høye skjærblandebetingelser ble det gradvis i løpet av 0.5 timer tilsatt 129 deler flytende natriumaluminat inneholdende 24.0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ekvivalenter i 157 deler vann. Blandingen ble

holdt ved 15 °C i 0.5 timer, hvorefter temperaturen ble  
gradvis økt til 65 °C i løpet av to timer. Blandingen ble  
holdt ved denne temperaturen til løsningen ble klar, og ble  
deretter avkjølt.

5

Når en 50 % basisk løsning hvor  $B = 1.5$ ,  $D = 0.05$  og  $X = 2.311$  fremstilles, er det antatt at følgende reaksjon  
skjer:



De fysiske og kjemiske egenskaper til det endelige produk-  
tet er som følger :

|    |                                    |   |                                                                     |
|----|------------------------------------|---|---------------------------------------------------------------------|
| 15 | Farge                              | : | Fargeløs                                                            |
|    | Utseende                           | : | svakt turbid væske                                                  |
|    | pH                                 | : | 3.7                                                                 |
|    | Spes.tetthet                       | : | 1.28                                                                |
| 20 | Kons. $\text{Al}_2\text{O}_3$ ekv. | : | 8.3 % (en liten økning i forhold<br>til teoretisk pga. fordamping.) |
|    | Basitet                            | : | 50 %                                                                |
|    | Natriumsulfat                      | : | 5.7 %                                                               |

25

30

35

Eksempel 2

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt med 24 deler natriumsilikat i 100 deler vann og det ble erholdt en  
5 endelig konsentrasjon av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ekvivalenter på 7.5 % og en verdi for D på 0.065.

Produktet hadde følgende fysiske og kjemiske egenskaper :

|    |                                    |   |                    |
|----|------------------------------------|---|--------------------|
| 10 | Farge                              | : | fargeløs           |
|    | Utseende                           | : | svakt turbid væske |
|    | pH                                 | : | 3.7                |
|    | Spes. tetthet                      | : | 1.21               |
|    | Kons. $\text{Al}_2\text{O}_3$ ekv. | : | 7.5 %              |
| 15 | Basitet                            | : | 50 %               |
|    | Natriumsulfat                      | : | 5.2 %              |

Eksempel 3

20 Dette er et eksempel på fremstilling av produktet i industriell skala.

Til en 7570 l rustfri stålreaktor med kjølekappe og en 120 omdr./min rører ble det tilsatt 5377 kg flytende alun.  
25 Væsken ble avkjølt til 18 °C og tilsatt en blanding av 133 kg natriumsilikat (inneholdende 28.7 %  $\text{SiO}_2$  ekvivalenter og et  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  forhold på 3.22:1.0) og 554 kg vann i løpet av 15 minutter. Temperaturen økte fra 18 til 19 °C med kjølevannet (17 °C) på kontinuerlig. Etter en halv time etter  
30 tilsetting av silikatet ble blandingen resirkulert fra bunnen av reaktoren til toppen gjennom et 7.5 cm rør, hvori det er plassert en 15 cm Gifford-Wood Tandem Shear Homogenizer med maksimum hastighetsgradient på 199200  $\text{sek}^{-1}$ . Dette utstyret er fremstilt av Greerco Corp., Hudson, New Hampshire 03051, USA. En tidligere fremstilt  
35 blanding av 848 kg natriumaluminat (inneholdende 24 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ekv.) og 1032 kg vann ble injisert til det sirkulerende

alum/silikatet i 7.5 cm røret ca. 15 cm før innløpet til homogenisatoren. 1880 kg fortynnet natriumaluminat ble tilsatt over en periode på 1 time og temperaturen steg fra 19 °C til

5 30 °C til tross for kjølingen. Homogenisatoren ble kjørt nesten simultant med rørerer i tanken i 1.5 timer til ved 30 °C, hvorefter kun rørerer i tanken ble kjørt i 1 time ved 30 °C. Utbyttet var 100 % (7944 kg) og produktet hadde følgende kjemiske og fysikalske egenskaper :

10

|                                |   |                    |
|--------------------------------|---|--------------------|
| Farge                          | : | fargeløs           |
| Utseende                       | : | svakt turbid væske |
| Turbiditet                     | : | 38 NTU             |
| pH                             | : | 3.77               |
| 15 Spes.tetthet                | : | 1.28               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | : | 8.1 %              |
| Basitet                        | : | 47.2               |
| Natriumsulfat                  | : | 5.2                |

20

#### Eksempler 4 og 5

For å demonstrere at andre kationer og anioner kan innblendes i produktet.

25

Disse forsøkene ble utført for å vise at jern kan erstatte en del av aluminiumet og at klorid kan erstatte endel av sulfatet i produktet uten å påvirke de ønskede fnokkule-ringsegenskapene til det væskeformige produktet.

30

I eksempel 4, ble 5 mol % aluminium i Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> byttet ut med ekvivalente mengder Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. I eksempel 5 ble 5 mol % av sulfatet i Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> byttet ut med en ekvivalent mengde klorid som AlCl<sub>3</sub>. I begge eksempler ble produktene fremstilt ved blanding ved en hastighetsgradient på 67200 sek<sup>-1</sup> ved 18 - 19 °C. Etter avkjøling ble løsningene oppvarmet til 62 - 68 °C i 1 time og deretter avkjølt. Egenskapene

35

til disse produktene er oppsummert og sammenlignet med eksempel 3, PASS fremstilt av aluminiumsilikat sulfat, i tabellen under.

|       |                        |                                             |                                                          |          |
|-------|------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------|
| 5     | Beskrivelse eksempel 3 | Eksempel 3                                  | Eksempel 5                                               |          |
|       | PASS                   | PASS fremstilt med 5 mol-% Fe istedenfor Al | PASS fremstilt med 5 mol-% Cl istedenfor SO <sub>4</sub> |          |
| ----- |                        |                                             |                                                          |          |
| 10    | Farge                  | Fargeløs                                    | Rød-brun                                                 | Fargeløs |
|       | Turbiditet (NTU)       | 38                                          | n/a                                                      | 45       |
|       | pH                     | 3.77                                        | 3.49                                                     | 3.27     |
|       | Basitet %              | 47.2                                        | 47.2                                                     | 47.2     |
| 15    | Spesifikk tetthet      | 1.28                                        | 1.27                                                     | 1.26     |

#### Eksempel 6 og 7

20

For å bestemme ved hvilken minimum skjærhastighet (hastighetsgradient) hvorved produktet kan erholdes.

25

Det ble utført forsøk med laboratorieutstyr for å bestemme minimum skjærhastighet eller hastighetsgradient hvorved produktet i denne prosessen kan erholdes. Det var fastslått ved tidligere forsøk at minimum tillatt hastighetsgradient var direkte relatert til temperaturen som løsningen ble blandet ved, jo lavere temperatur, desto lavere hastighetsgradient eller skjærhastighet ville gi en tilfredsstillende gel.

30

35

Laboratorieforsøkene ble utført med en Gifford-Wood laboratorie homogenisator, Model 1-L. I henhold til fabrikantens tekniske litteratur kan dette apparatet kjøres med variabel hastighet med et maksimum på 7500 omdr./min. Ved 7500 omdr./min er periferihastigheten til bladene 17.1 m/sek,

mens avstanden mellom turbinbladene og den konkave overflaten til statoren er 0.025 cm. Ved 7500 omdr./min er hastighetsgradienten =  $67200 \text{ sek}^{-1}$ .

- 5 I disse forsøkene ble det brukt de samme relative andeler av komponentene i eksempel 3. Natriumaluminat løsningen ble injisert i løsningen rett under turbinbladene.

- 10 I eksempel 6 var temperaturen til løsningene som ble blandet 12 - 13 °C, og blandingen ble utført ved 1200 omdr./min som gir en kalkulert hastighetsgradient på  $10752 \text{ sek}^{-1}$ . Etter blandingen ble løsningen oppvarmet til 68 °C og deretter avkjølt. Produktløsningen hadde en tilfredsstillende klarhet, ingen faste stoffer var synlig. Løsningen  
15 viste ingen utfelling etter 4 dager og hadde fnokkulerings-egenskaper tilsvarende materialet produsert i eksempel 3.

- I eksempel 7 ble temperaturen til løsningene redusert til 5 °C og blandingen ble gjort ved 450 omdr./min som ga en  
20 beregnet hastighetsgradient på  $4032 \text{ sek}^{-1}$ . Løsningen ble oppvarmet til 68 °C og deretter avkjølt. Løsningen hadde en tilfredsstillende klarhet og ingen faste stoffer var synlig. Løsningen hadde ikke utfelt etter 4 dager og hadde fnokkulerings-egenskaper tilsvarende materialet fremstilt i  
25 eksempel 3.

- Disse forsøkene viser at en hastighetsgradient så lav som  $4032 \text{ sek}^{-1}$ , eksempel 7, ga produkter som var tilsvarende de som var fremstilt med hastighetsgradienter på 199200 og  
30  $10752 \text{ sek}^{-1}$ , henholdsvis eksempel 3 og 6. Blanding ved temperaturer under omgivelsestemperatur, dvs. ved 5 °C, kan kompensere for den lavere hastighetsgradienten som ble benyttet. En hastighetsgradient så lav som  $1000 \text{ sek}^{-1}$  kan brukes, men for å holde hastigheten til blanderen eller  
35 homogenisatoren er det foretrukket med hastighetsgradienter på  $300 \text{ sek}^{-1}$  eller mer.

Et viktig aspekt med foreliggende oppfinnelse er det faktum at silikatgrupper er bundet til polymerene. Vi viser tre separate metoder hvorved dette kan erholdes.

5      1.      Fysisk bevis.

Det ble funnet at tilsetning av silikat til alun før produktet erholdes (som i eksemplene over) gir et klart, filtrerbart produkt, mens tilsetning av silikat under identiske betingelser, til den allerede frem-

10      stilte alun polymeren gir en turbid, ikke-filtrerbar blanding inneholdende silikagel.

2.      Fremgangsmåte for evaluering av silisiuminnhold i "fnokk".

15

A - Hydrolyse av polymert aluminiumsilikat sulfat.

Til en 1 liter springvann ved 20 °C (pH justert til 7.5 med NaOH) ble det tilsatt 10 ml polymert aluminiumsilikatsulfat (eller polymert aluminium sulfat) konsentrat under røring ved 200 omdr./min. Røringen ble fortsatt i 1 minutt med en massiv fnokk-dannelse, som fikk lov til å felle i 15 minutter og filtrert på et 1 µm "Millipore" filter. Filterkaken ble fjernet og tørket under vakuum ved 150 °C over natten.

20

25

B - Analyse av silisiuminnhold.

Analyser av silisiuminnholdet i den tørkede fnokk-kaken ble utført ved røntgen-fluorescence ved K-linjen til Si med et KEVEX spektrometer. Den brukte standard var en pulverisert blanding inneholdende alun (99 vekt-%) og natriummetasilikat (1 vekt-%). Følgende Al/Si forhold ble funnet:

30

for polymert aluminiumsulfat (intet silika inkludert)  
1.0:0.009,

35      for polymert aluminiumsilikatsulfat (produkt med silika)  
1.0:0.10.

(Silika-innholdet funnet med polymert aluminiumsulfat forekommer pga. spor av silika i alubet og silikationer i drikkevannet).

5 For å demonstrere at silikagrupper tilsatt i prosessen til de polymere aluminiumsulfatforbindelsene for å fremstille polymert aluminiumsilikatsulfat bindes til polymeren, istedenfor å dispergeres i løsningen eller absorbert på polymeren, ble det utført forsøk som beskrevet under.

10

Hensikten med disse forsøkene er å evaluere den tilstedeværende ladningen (Zeta potensial) til fnokken som er resultatet av hydrolyse av det fortynnede polymere aluminiumsilikatsulfatet og polymere aluminiumsulfatforbindelser.

15

Følgende systemer ble undersøkt :

20

- A - polymert aluminiumsilikatsulfat med silikat tilsatt under prosessen.
- B - polymert aluminiumsulfat uten silikat
- C - polymert aluminiumsulfat med silikat tilsatt til fortynnet fnokk ved samme Al/Si forhold som i "A" over

25

- A - Et polymert aluminiumsilikatsulfat med silikat med sammensetning som gitt i eksempel 2 ble fremstilt og en liten del ble fortynnet (0.20 ml i 1000 ml) og dannet en fnokk under rask røring (300 rpm). Etter 1 minutts røring ble en del av prøven overført til et

30

Zeta-potensial måleapparat (Malvern Zetasizer) for å bestemme størrelsen av fnokkens zeta-potensial og dens variasjoner over en tidsperiode på 20 - 30 minutter.

35

- B - Prosedyren i "A" over ble gjentatt med en prøve av polymert aluminiumsulfat fremstilt som i "A" uten silikat.

C - Forsøket beskrevet i "B" over (polymert aluminiumsulfat uten silikat) ble gjentatt og silikatet ble tilsatt umiddelbart etter fortynningen, før begynnende fnokkdannelse.

5

Følgende observasjoner ble gjort :

1. Innen 1 minutt var målingene av Zeta-potensialet stabilt og forble tilsynelatende stabile over en periode på 30 minutter.

10

2. De målte Zeta-potensialene var :

a) polymert aluminiumsilikatsulfat med innblandet silikat i prosessen : 12 mV (positiv)

b) polymert aluminiumsulfat uten silikat : 11 mV (positiv)

15

c) polymert aluminium sulfat med silika tilsatt etter fortynning : -1 mV (negativ).

Konklusjonen utfra zeta-verdiene er at tilsetning av silikatforbindelser til en fortynnet løsning av en polymer aluminiumsulfatforbindelse fører til en fnokk med null eller såvidt negativ zeta-verdi. Dette er radikalt forskjellig fra situasjonen hvor silikatet tilsettes i prosessen, noe som medfører en positivt ladet fnokk (+ 12 mV).

25

Polymere aluminiumsilikatsulfatforbindelser fremstilt med silikat tilsatt i prosessen fører til fnokk med et zeta-potensial nesten identisk med det til et polymert aluminiumsulfat (uten silikat) forbindelse. Denne observasjonen bekrefter at silikatforbindelser må være bundet i de polymere aluminiumforbindelsene.

30

#### Virkningsforsøk 1

35

PASS-forbindelsen fremstilt i henhold til eksempel 2 ble testet mot alun i varme og kalde vannprøver fra Ottawa elven. En første serie av prøver ble nedkjølt til 8 °C og

testet ved å bruke mellom 3 og 8 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  av alun og produktet i eksempel 2. Resultatene er vist i tabell I og II.

TABELL I

|    |                                                |              |      |      |      |      |      |
|----|------------------------------------------------|--------------|------|------|------|------|------|
| 5  | PRODUKTNAMN                                    | ALUM         |      |      |      |      |      |
|    | Al-kons. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ekv. | 8.3          |      |      |      |      |      |
|    | Spes. tetthet                                  | 1.34         |      |      |      |      |      |
| 10 | RÅVANN                                         |              |      |      |      |      |      |
|    | Råvannskilde                                   | Ottawa River |      |      |      |      |      |
|    | pH                                             | 7.2          |      |      |      |      |      |
|    | Alkalitet mg/l CaCO <sub>3</sub>               | 24           |      |      |      |      |      |
|    | Turbiditet (NTU)                               | 3.7          |      |      |      |      |      |
| 15 | Temp. ved start                                | 8 °C         |      |      |      |      |      |
|    | Temp. ved slutt                                | 8 °C         |      |      |      |      |      |
|    | PROSEDYRE                                      |              |      |      |      |      |      |
|    | Blanding ved 100 omdr./min                     | 3            |      |      |      |      |      |
| 20 | Blanding ved 25 omdr./min                      | 15           |      |      |      |      |      |
|    | Blanding ved 15 omdr./min                      | 10           |      |      |      |      |      |
|    | Settling (min.)                                | 10           |      |      |      |      |      |
|    | PRØVESKÅL NR.                                  | 1            | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|    | (µl)                                           | 27           | 36   | 45   | 54   | 63   | 72   |
| 25 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)           | 3            | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|    | Begynnende fnokk (min.)                        | 3            | 3    | 2.8  | 2.5  | 2.5  | 2.1  |
|    | Størrelse ved 7 min.                           | 1**          | 1    | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
|    | Størrelse ved 15 min                           | 1.5          | 1.5  | 2    | 2    | 2    | 2    |
|    | Størrelse ved 25 min                           | 1.5          | 1.5  | 2    | 2    | 2    | 2    |
| 30 | Posisjon ved 20-25 min.                        | D            | D    | D    | D    | D    | D    |
|    | TILLEGGSINFORMASJON                            |              |      |      |      |      |      |
|    | pH                                             | 6.56         | 6.48 | 6.27 | 6.08 | 5.75 | 5.41 |
|    | Alkalitet mg/l CaCO <sub>3</sub>               | 17           | 16   | 13   | 9    | 8    | 6    |
| 35 | Turbiditet (NTU)                               | 3            | 2.9  | 2.3  | 2.4  | 3.8  | 4.2  |

D = Dispergert, C = sentrert

\*\* Fnokkstørrelse (mm)

0 = 0.03 - 0.5

3 = 1.0 - 1.5

1 = 0.5 - 0.75

4 = 1.5 - 2.25

2 = 0.75 - 1.0

## TABELL II

|    |                                         |                           |
|----|-----------------------------------------|---------------------------|
|    | PRODUKTNAMN                             | PASS (eksempel 2)         |
|    | Al-kons. % $\text{Al}_2\text{O}_3$ ekv. | 7.5                       |
| 5  | Spes. tetthet                           | 1.207                     |
|    | RÅVANN                                  |                           |
|    | Råvannskilde                            | Ottawa River              |
|    | pH                                      | 7.2                       |
| 10 | Alkalitet mg/l $\text{CaCO}_3$          | 24                        |
|    | Turbiditet (NTU)                        | 3.7                       |
|    | Temp. ved start                         | 8 °C                      |
|    | Temp. ved slutt                         | 9 °C                      |
| 15 | PROSEDYRE                               |                           |
|    | Blanding ved 100 omdr./min              | 3                         |
|    | Blanding ved 25 omdr./min               | 15                        |
|    | Blanding ved 15 omdr./min               | 10                        |
|    | Settling (min.)                         | 10                        |
| 20 | PRØVESKÅL NR.                           | 1 2 3 4 5 6               |
|    | ( $\mu\text{l}$ )                       | 33 44 55 66 77 88         |
|    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ (ppm)           | 3 4 5 6 7 8               |
|    | Begynnende fnokk (min.)                 | 10 2.6 1.5 1.1 1 1        |
|    | Størrelse ved 7 min.                    | 0 1.5 1.5 2 2 2           |
| 25 | Størrelse ved 15 min.                   | 0 2 2 2.5 2.5 2           |
|    | Størrelse ved 25 min.                   | 0 2 2 2.5 2.5 2.5         |
|    | Posisjon ved 20-25 min.                 | D D D D D D               |
|    | pH                                      | 7 6.93 6.84 3.75 6.7 6.65 |
|    | Alkalitet mg/l $\text{CaCO}_3$          | 22 21 18 17 16 14         |
| 30 | Turbiditet (NTU)                        | 5 1.3 0.8 0.68 0.51 0.53  |

D = Dispergert, C = sentrert

\*\* Fnokkstørrelse (mm)

|    |                |                |
|----|----------------|----------------|
|    | 0 = 0.03 - 0.5 | 3 = 1.0 - 1.5  |
| 35 | 1 = 0.5 - 0.75 | 4 = 1.5 - 2.25 |
|    | 2 = 0.75 - 1.0 |                |

Som dette viser, representerer anvendelse av produktet fra eksempel 2 en markert forbedring i forhold til alun, spesielt i kaldt vann med begynnende høy turbiditet og lav alkalitet. Resultatene viser også at alun ikke virker effektivt ved den laveste turbiditeten på 2.3 NTU ved 5 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Under disse betingelser er resultatene erholdt ved produktet i oppfinnelsen godt over akseptable nivåer. Produktet i eksempel 2 viser en turbiditet på 0.8 NTU ved 5 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  og turbiditeten fortsetter å synke til 0.51 NTU når mengden av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  økes til 7 ppm.

Et typisk problem med alun ved behandling av kaldt vann med lav alkalitet er den ufullstendige hydrolysen av aluminium- sulfat til aluminiumhydroksid, som dermed krever høyere doser. Alun vil ofte komme inn i drikkevann-systemet som løselig aluminiumsulfat. Derfor er det også vanlig med en aktivert silikabehandling med alun for å kompensere for at dets lavere hydrolysehastighet kan reduseres eller fullstendig elimineres. I tilfellet med produktet i eksempel 2, er silikaen allerede i polymeren og hydrolysehastigheten og fnokkstørrelsen vil være tilstrekkelig til å hindre at løselige aluminiumforbindelser kommer inn i drikkevann-forsyningen.

## 25 Virkningsforsøk 2

En annen serie med forsøk ble utført ved å bruke vann fra St. Lawrence elven med en temperatur på 25 °C og teste dette med mellom 3 og 8 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  av alun og PASS-forbindelsen fra eksempel 2. Resultatene er vist i tabell III og IV.

TABELL III

|    |                                         |                    |      |      |     |      |      |
|----|-----------------------------------------|--------------------|------|------|-----|------|------|
|    | PRODUKTNAMN                             | Alun               |      |      |     |      |      |
| 5  | Al-kons. % $\text{Al}_2\text{O}_3$ ekv. | 8.3                |      |      |     |      |      |
|    | Spes. tetthet                           | 1.34               |      |      |     |      |      |
|    | RÅVANN                                  |                    |      |      |     |      |      |
|    | Råvannskilde                            | St. Lawrence River |      |      |     |      |      |
| 10 | pH                                      | 7.76               |      |      |     |      |      |
|    | Alkalitet mg/l $\text{CaCO}_3$          | 50                 |      |      |     |      |      |
|    | Turbiditet (NTU)                        | 2                  |      |      |     |      |      |
|    | Farge                                   | 15                 |      |      |     |      |      |
|    | Temp. ved start                         | 25 °C              |      |      |     |      |      |
| 15 | Temp. ved slutt                         | 25 °C              |      |      |     |      |      |
|    | PROSEDYRE                               |                    |      |      |     |      |      |
|    | Blanding ved 100 omdr./min              | 3                  |      |      |     |      |      |
|    | Blanding ved 25 omdr./min               | 15                 |      |      |     |      |      |
|    | Blanding ved 15 omdr./min               | 10                 |      |      |     |      |      |
| 20 | Settling                                | 10                 |      |      |     |      |      |
|    | PRØVESKÅL NR.                           | 1                  | 2    | 3    | 4   | 5    | 6    |
|    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ (ppm) ekv.      | 3                  | 4    | 5    | 6   | 7    | 8    |
|    | Begynnende fnokk (min.)                 | 3                  | 3    | 3    | 3   | 2.3  | 2.1  |
|    | Størrelse ved 7 min.                    | 1                  | 1    | 1.5  | 1.5 | 1.5  | 1.5  |
| 25 | Størrelse ved 15 min.                   | 1.5                | 1.5  | 2    | 2   | 2    | 2    |
|    | Størrelse ved 25 min.                   | 1.5                | 1.5  | 2    | 2   | 2    | 2    |
|    | Posisjon ved 20-25 min.                 | D                  | D    | D    | D   | D    | D    |
|    | TILLEGGSINFORMASJON                     |                    |      |      |     |      |      |
| 30 | pH                                      | 7.23               | 7.14 | 7.09 | 6.9 | 6.81 | 6.67 |
|    | Alkalitet mg/l $\text{CaCO}_3$          | 42                 | 38   | 35   | 32  | 30   | 27   |
|    | Turbiditet (NTU)                        | 0.46               | 0.39 | 0.29 | 0.2 | 0.21 | 0.18 |

D = Dispergert, C = sentrert

## TABELL IV

|    |                                                |                    |      |      |      |      |      |
|----|------------------------------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|
|    | PRODUKTNAMN                                    | PASS (eksempel 2)  |      |      |      |      |      |
|    | Al-kons. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ekv. | 7.5                |      |      |      |      |      |
| 5  | Spes. tetthet                                  | 1.207              |      |      |      |      |      |
|    |                                                |                    |      |      |      |      |      |
|    | RÅVANN                                         |                    |      |      |      |      |      |
|    | Råvannskilde                                   | St. Lawrence River |      |      |      |      |      |
|    | pH                                             | 7.76               |      |      |      |      |      |
| 10 | Alkalitet mg/l CaCO <sub>3</sub>               | 50                 |      |      |      |      |      |
|    | Turbiditet (NTU)                               | 2                  |      |      |      |      |      |
|    | Temp. ved start                                | 25 °C              |      |      |      |      |      |
|    | Temp. ved slutt                                | 25 °C              |      |      |      |      |      |
|    |                                                |                    |      |      |      |      |      |
| 15 | PROSEDYRE                                      |                    |      |      |      |      |      |
|    | Blanding ved 100 omdr./min                     | 3                  |      |      |      |      |      |
|    | Blanding ved 25 omdr./min                      | 15                 |      |      |      |      |      |
|    | Blanding ved 15 omdr./min                      | 10                 |      |      |      |      |      |
|    | Settling                                       | 10                 |      |      |      |      |      |
| 20 | PRØVESKÅL NR.                                  | 1                  | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) ekv.      | 3                  | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|    | Begynnende fnokk (min.)                        | 10                 | 6    | 3    | 1.6  | 1.3  | 1.1  |
|    | Størrelse ved 7 min.                           | 0                  | 1    | 1.5  | 2    | 2    | 2    |
|    | Størrelse ved 15 min.                          | 0                  | 1    | 2    | 2.5  | 2.5  | 2.5  |
| 25 | Størrelse ved 25 min.                          | 0                  | 2.5  | 4    | 4    | 4    | 4    |
|    | Posisjon ved 20-25 min.                        | D                  | D    | CD   | CD   | CD   | CD   |
|    |                                                |                    |      |      |      |      |      |
|    | TILLEGGSINFORMASJON                            |                    |      |      |      |      |      |
|    | pH                                             | 7.38               | 7.34 | 7.28 | 7.22 | 7.2  | 7.14 |
| 30 | Alkalitet mg/l CaCO <sub>3</sub>               | 44                 | 43   | 42   | 40   | 39   | 38   |
|    | Turbiditet (NTU)                               | 3.6                | 1.3  | 0.89 | 0.56 | 0.44 | 0.28 |

D = Dispergert, C = sentrert

Som resultatene viser er alun litt mer effektiv enn PASS-produktet fra eksempel 2 med hensyn til endelig turbiditet for en gitt mengde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Målingene av endelig turbiditet er også lavere på grunn av at vannet som behandles er mer

5 alkalisk (50 ml/l  $\text{CaCO}_3$ ) og dette gir en raskere hydrolyse av alum. Det er allikevel mulig å overkomme denne forskjellen ved å redusere basiteten i PASS produktet fra eksempel 2 til en verdi på mellom 40 og 45 %.

10

### Virkningsforsøk 3

Forbindelsen fremstilt i eksempel 2 ble testet mot alun i varmt og kaldt vann fra Alderbourne elven, Buckinghamshire, UK. Koaguleringsforsøk med dette vannet ble utført ved

15 omgivende temperatur (ca. 15 °C) og ved 5 °C. Alunet inneholdt 8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ekvivalenter og ble levert fra Alumina Company, Ltd. Widnes (UK).

20

En stamløsning av alunet ble fremstilt hver dag ved en konsentrasjon på 1000 mg/l av ekvivalent Al. PASS-produktet ble også fortynnet til samme ekvivalent-konsentrasjon av Al umiddelbart før bruk.

Råvannet hadde følgende karakteristika:

25

|              |                          |
|--------------|--------------------------|
| Hardhet      | 230 mg/l $\text{CaCO}_3$ |
| Alkalitet    | 150 mg/l $\text{CaCO}_3$ |
| pH           | 6.9                      |
| Turbiditet   | 5.9 NTU                  |
| Farge        | 20 °H                    |
| 30 Aluminium | 30 $\mu\text{g/l}$       |
| Jern         | 90 $\mu\text{g/l}$       |

Vannet var hardt, med lav turbiditet med sterkt farget. Vannet ble brukt innen 24 timer etter prøvetaking.

35

Jar-forsøk ble utført som følger :

1 liter råvann ble plassert i høye skåler. Vannet ble rørt raskt ved 200 omdr./min og den nødvendige mengde av stam-løsningen ble tilsatt. Etter 1 minutt ble røringen endret  
5 til 20 omdr./min og fnokk-størrelsen ble registrert ved starten og med 5 minutters intervaller. Etter 15 minutter ble røringen stanset og skålens innhold fikk lov til å felle i 15 minutter. Ved slutten av denne perioden ble ca. 200 cm<sub>3</sub> av overskuddsvæske dekantert av, og noe av dette ble fil-  
10 trert gjennom et Whatman GF/C grade mikrofiberfilter. Føl- gende målinger ble utført på filtrert og ikke-filtrert vann :

- (a) turbiditet
- (b) farge, med en komparator
- 15 (c) pH med pH-meter
- (d) aluminium, spektrometrisk.

Resultatene er vist under. Mengden av koagulant var ekv-  
ivalent til 4 mg/l.

| KOAGULANT TESTET |                                                          | KONTROLL<br>INGEN |      | ALUN |      | PASS |      |
|------------------|----------------------------------------------------------|-------------------|------|------|------|------|------|
|                  |                                                          | 15°C              | 5°C  | 15°C | 5°C  | 15°C | 5°C  |
| 5                | Temperatur                                               |                   |      |      |      |      |      |
|                  | Turbiditet NTU                                           |                   |      |      |      |      |      |
|                  | ikke-filtrert                                            | 5.9               | 6.8  | 3.6  | 4.4  | 2.3  | 2.2  |
|                  | filtrert                                                 | 1.6               | 0.70 | 0.47 | 0.75 | 0.52 | 0.75 |
| 10               | Farge °H                                                 |                   |      |      |      |      |      |
|                  | ikke-filtrert                                            | 20                |      | 5    | 10   | 5    | 5    |
|                  | filtrert                                                 | 10                |      |      | 5    |      |      |
|                  | pH                                                       | 6.9               |      |      | 5.8  |      | 6.3  |
| 15               | Rest Al µg/l                                             |                   |      |      |      |      |      |
|                  | ikke-filtrert                                            | 30                |      | 500  |      | 500  | 330  |
|                  | filtrert                                                 |                   |      | 100  | 110  | 80   | 30   |
| 20               | Fnokkstørrelse                                           |                   |      |      |      |      |      |
|                  | @ 5 min                                                  |                   |      | A*   | A    | B    | B    |
|                  | @ 10 min                                                 |                   |      | B    | B    | B    | C    |
|                  | @ 15 min                                                 |                   |      | B    | C    | C    | D    |
| 25               | * Fnokk-størrelser (mm)                                  |                   |      |      |      |      |      |
|                  | A = 0.03 - 0.5                                           |                   |      |      |      |      |      |
|                  | B = 0.5 - 0.75                                           |                   |      |      |      |      |      |
|                  | C = 0.75 - 1.0                                           |                   |      |      |      |      |      |
|                  | D = 1.0 - 1.5                                            |                   |      |      |      |      |      |
| 30               | E = 1.5 - 2.25                                           |                   |      |      |      |      |      |
|                  | I disse forsøkene med en 4 mg/l ekvivalent Al konsentra- |                   |      |      |      |      |      |
|                  | sjon, ga PASS :                                          |                   |      |      |      |      |      |
|                  | - lavere turbiditet enn alun på ikke-filtrert vann og    |                   |      |      |      |      |      |
|                  | ekvivalent turbiditet på filtrert vann,                  |                   |      |      |      |      |      |
| 35               | - lavere farge ekvivalent til alun,                      |                   |      |      |      |      |      |
|                  | - det Europeiske Fellesskapets (EF) maksimum konsen-     |                   |      |      |      |      |      |
|                  | trasjon av rest Al er 100 µg/l, PASS gir signifikant     |                   |      |      |      |      |      |

lavere Al enn alun-filtrert vann, godt under EF's tillatte maksimum.

#### Virkningsforsøk 4

5      Bruk av PASS i behandling av "bakvann".

10      Produktet kan med fordel brukes til å erstatte alun ved behandling av "bakvann" avløp fra papirfabrikker. Bakvann er hovedsakelig væskefasen av suspensjonen eller papirfremstillingsmassen som er påført viren eller skjermen i en papirmaskin. Typisk inneholder denne effluenten 2.5 - 2.8 % trefibre, mindre enn 1 % harpiks, sammen med suspendert bentonitt og små mengder av natriumsulfitt og vannløselig polyakrylamid.

15      Før bakvann kan sendes til avløp på en miljømessig aksepterbar måte, må det behandles for å fjerne bulken av suspendert og farget materiale. Vanligvis brukes alun for å fnokkulere og koagulere det suspenderte materialet.

20      Produktet i denne oppfinnelsen, PASS, kan brukes til å erstatte alun. Med PASS er fellehastigheten til det suspenderte materialet og klarheten til overskuddsvæskens klart overlegen i forhold til bruk av alun.

25      Eksempel

30      Forsøkene A til D ble utført ved 20 °C på bakvann med sammensetningen gitt over. Det ble brukt fire forskjellige konsentrasjoner av PASS som korresponderte til ekvivalente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konsentrasjoner på henholdsvis 83, 166 og 249 ppm, og sammenlignet med alun med ekvivalent konsentrasjon på 166 ppm av  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Disse forsøkene ble utført i 1 l graderte glass-sylindere. Vannet ble rørt med høy hastighet i 10 minutter, den bestemte mengde fnokkulant tilsatt

35      og røringen med høy hastighet fortsatt i 3 minutter. Røring ved 20 omdr./min ble gjort i 10 minutter, etterfulgt av 10 minutter røring ved 10 omdr./min, hvorefter

suspensjonen fikk felle. Fellehastigheten, det utfelte faste stoffet og væskens klarhet ble observert. Resultatene er oppsummert under :

|    |                                                             |                |                |                |                         |
|----|-------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|
| 5  | FORSØK                                                      | A              | B              | C              | D                       |
|    | Fnokkulant type                                             | PASS           | PASS           | PASS           | ALUN                    |
| 10 | Mengde ekv. $\text{Al}_2\text{O}_3$                         | 83             | 166            | 249            | 166                     |
|    | Dannelse av Såvidt fnokk ved større røring ved 10 omdr./min | Lite           | Lite           | Lite           |                         |
| 15 |                                                             |                |                |                |                         |
| 20 | Fel lingsre hastighet                                       | Rask           | Rask           | Rask           | Sakte-                  |
|    | Utfelt fast nøst stoff etter 15 min.                        | Tett           | Tett           | Tett           | Volumi-                 |
| 25 |                                                             |                |                |                |                         |
| 30 | Settlet fast nøst stoff etter 2 timer                       | Tett           | Tett           | Tett           | Volumi-                 |
|    | Supernatant vann etter 2 timer                              | Fargeløs Klart | Fargeløs Klart | Fargeløs Klart | Farget ikke-transparent |
| 35 |                                                             |                |                |                |                         |

Disse forsøkene viser at alun ga større fnokk enn PASS under begynnende røring, men at under felling ga PASS et større volum av supernatant klar væske og et tettere utfelt fast stoff. Ved slutten av den to timer lange forsøksperiode ga den PASS-behandlede væsken klart, transparent vann, mens alun ga et med farget og ikke-transparent vann. En mindre mengde PASS, uttrykt i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ekvivalenter enn alun er nødvendig for å erholde felte faste stoffer og supernatant vann med akseptabel kvalitet.

## Virkningsforsøk 5

Bruk av PASS ved papirfremstilling.

- 5       Produktet (PASS) kan med fordel erstatte alun (aluminiumsulfat) til å holde tilbake papirfremstillingsmasse eller suspensjon ved koagulering og/eller fnokkulering. Papirmassen består av en blanding av nåletre og løvtre fibre, leirefyllstoff, harpiks og eventuelt et retensjonsmiddel
- 10       som f.eks. et kationisk polyakrylamid. Forsøk viser at bruk av PASS istedenfor alun forbedret enkelt pass retensjonshastigheten med 10 % i forhold til basishastigheten og med 5 % i forhold til alun.
- 15       Eksemplet under beskriver laboratorieforsøk som ble utført for å bekrefte disse oppdagelsene.

## Eksempel

- 20       Suspensjonsomgivelsene og blandings- eller skjærforholdene som er tilstede i en papirmaskin kan simuleres i laboratoriet ved hjelp av "Dynamic Drainage Jar" (DDJ).
- 25       En basis papirmasse ble fremstilt av en 70:30 blanding av løvtre (Portucel) og nåletre (Stora) som var kokt og slått til 33° SR i en laboratorieskala Valley Hollender (H.E. Messmer Ltd.).
- 30       Den basiske massen inneholder Grade C porselen-leire (English China Clays) med 10 % tilsetning av fiber og emulgert harpiks med 0.6 % tørrstoff-tilsetning av fiber, som mottatt. Alun ble tilsatt med 1 % (som  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) og PASS med 0.05 % og 0.5 % som mottatt på fibre. ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  innholdet i PASS er 8 %, sammenlignet med ca. 15 %
- 35       for alun). Forsøkene ble utført ved pH 4 og 5. pH ble justert med NaOH og/eller  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Totalt innhold av tørrstoff i 500 ml DDJ volum var 5.0 g.

DDJ ble utstyrt med en standard 125 p sikt (200 mesh [70  $\mu$ m]). Massen ble blandet ved to DDJ rørerhastigheter på 750 omdr./min og 1500 omdr./min for å få høy og lav skjærkraft.

5

En 100 ml prøve av løsningen som passerte gjennom DDJ-sikten under konstant røring ble samlet opp og tørrstoffinnholdet ble estimert etter tørking til konstant masse ved 100 °C.

10

DDJ retensjonen ble beregnet som følger :

$$\text{SPR}(\%) = \frac{\text{Stamkonsistens (g/l)} - \text{Filtrat konsistens (g/l)}}{\text{Stamkonsistens (g/l)}}$$

$$\text{SPR}(\%) = \frac{\text{Stamkonsistens (g/l)} - \text{Filtrat konsistens (g/l)}}{\text{Stamkonsistens (g/l)}}$$

15

Single Pass retention (SPR) av basismassen alene, uten noen kjemisk tilsetning og ved naturlig pH, var henholdsvis 84.0 % og 83.0 % ved rørerhastigheter på 750 og 1500 omdr./min. I alle tilfellene forbedret tilsetningen av PASS SPR i forhold til basisretensjonen og også den som ble oppnådd med alun.

20

25

SPR ved laveste rørehastighet (tabell 1) ble litt høyere enn det som ble oppnådd ved høyere rørehastighet (tabell 2). SPR ved begge PASS appliseringene var av samme størrelsesorden. Økningen av rørehastighet har større effekt på SPR verdiene for alun enn for PASS. Dette indikerer at koaguleringen og fnokker dannet ved virkningen av PASS ikke bare er av større størrelsesorden (enten antall eller størrelse), men de er også relativt mer skjærstabile enn de som er dannet med alun. Resultatene var tilsvarende ved begge pH-verdiene.

30

35

Det kationiske retensjonsmiddelet ("Percol 292") forbedret SPR i nærvær av både alun og PASS (tabell 3).

TABELL 1 - SPR som funksjon av kjemisk dose ved pH 4.0 og 5.0 og rørehastighet 750 omdr/min.

| 5 | KJEMIKALIUM | DOSE<br>(% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | SPR (%) |        |
|---|-------------|--------------------------------------|---------|--------|
|   |             |                                      | pH 4.0  | pH 5.0 |
|   | Alun        | 1.0                                  | 87.8    | 88.8   |
|   | PASS        | 0.05                                 | 93,7    | 92.2   |
|   | PASS        | 0.5                                  | 93.2    | 95.4   |

10 TABELL 2 - SPR som funksjon av kjemisk dose ved pH 4 og pH 5 og rørehastighet 1500 omdr./min.

| 15 | KJEMIKALIUM | DOSE<br>(% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | SPR (%) |        |
|----|-------------|--------------------------------------|---------|--------|
|    |             |                                      | pH 4.0  | pH 5.0 |
|    | Alun        | 1.0                                  | 83.8    | 86.0   |
|    | PASS        | 0.05                                 | 90.8    | 92.2   |
|    | PASS        | 0.5                                  | 93.5    | 92.4   |

20 TABELL 3 - SPR som funksjon av kjemisk dose og retensjonsmiddel (0.02%) ved pH 4 og 5 og rørehastighet 750 omdr./min.

| 25 | KJEMIKALIUM | DOSE<br>(% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) | SPR (%) |        |
|----|-------------|--------------------------------------|---------|--------|
|    |             |                                      | pH 4.0  | pH 5.0 |
|    | Alun        | 1.0                                  | 90.3    | 90.8   |
|    | PASS        | 0.05                                 | 95.7    | 84.2   |
|    | PASS        | 0.5                                  | 94.9    | 95.0   |

30 Konklusjonene er:

- PASS forbedret vesentlig SPR til en simulert sur masse. SPR var betydelig høyere for PASS ved lavere Al.ekvivalent doser.
- SPR var tilsvarende for tilsetninger av 0.05 og 0.5 % PASS ved både pH 4.0 og 5.0.
- Selv om økning i skjærnivå påvirket retensjonen omvendt proporsjonalt, ble koaguleringen og fnok-

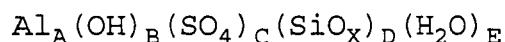
35

kuleringen som et resultat av bruk av PASS mere skjær-resistent enn for alun.

- Et kationisk retensjonsmiddel forbedret SPR når det ble brukt sammen med alun og PASS. Retensjonen ved bruk av PASS var høyere enn for alun.

## P a t e n t k r a v

1. Basisk polynukleær aluminiumhydroksysilikatsulfatfor-  
5 bindelse,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en midlere  
sammensetning motsvarende formelen:



hvor

10 A er 1.0,

B er 0.75 - 2.0,

C er 0.30 - 1.12,

D er 0.005 - 0.1,

X er større enn 2.0 men mindre eller lik 4.0

15 slik at

$3 = B + 2C + 2D (X - 2)$ , og

E er større enn 4 når produktet er i vandig  
form,

idet forbindelsen kan inneholde opptil 10 mol%, i forhold  
20 til Al, av ytterligere flerverdige kationer og opptil 10  
mol%, i forhold til sulfat, av ytterligere anioner.

2. Forbindelse i henhold til krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at

25 B er 1.2 - 1.8,

C er 0.53 - 0.90,

D er 0.033 - 0.070,

X er større enn 2.0 men mindre eller lik 3.0.

30 3. Forbindelse i henhold til krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at

B = 1.5,

C = 0.735,

D = 0.050,

35 E = 2.311.

4. Forbindelse i henhold til krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den basiske poly-  
nukleære aluminiumhydroksysilikat-sulfatforbindelse er i  
vandig form og er 7 - 10 vekt% i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

5

5. Forbindelse i henhold til krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen er i  
vandig form og basisiteten til den vandige formen, defi-  
nert ved  $\text{B}/3\text{A} \times 100$ , er 25 - 65 %.

10

6. Forbindelse i henhold til krav 5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at basiteten er  
40 - 60 %.

15

7. Forbindelse i henhold til krav 1 - 6,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at de multivalente  
kationene er valgt fra gruppen bestående av jern, mag-  
nesium, kalsium, sink og zirkonium.

20

8. Forbindelse i henhold til krav 1 - 7,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at anionene er valgt fra  
gruppen bestående av fosfat, klorid, acetat, borat og  
karbonat anioner.

25

9. Fremgangsmåte ved fremstilling av en forbindelse  
ifølge kravene 1 - 8 ved å omsette et alkalimetallsilikat,  
aluminiumsulfat og et alkalimetallaluminat,  
k a r a k t e r i s e r t v e d å blande en alkali-  
metallsilikatoppløsning med en aluminiumsulfatoppløsning i  
et første trinn til å gi en blanding til hvilken det  
tilsettes og omsettes en alkalimetallaluminatoppløsning  
under høye skjærblandebetingelser.

30

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at som alkalimetall-  
silikat anvendes natriumsilikat og som alkalimetall-  
aluminat anvendes natriumaluminat.

35

11. Fremgangsmåte ifølge krav 9,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at alkalimetallsilikat-  
oppløsningen blandes med aluminiumsulfatoppløsningen ved  
5 en temperatur i området 10 - 35°C, og at alkalimetallalu-  
minatoppløsningen deretter tilsettes til blandingen ved en  
temperatur i området 10 - 35°C, hvorefter blandingen  
underkastes en modningsperiode ved en temperatur fra omgi-  
velsestemperaturen til 90°C.
- 10 12. Fremgangsmåte ifølge krav 11,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som alkali-  
metallsilikat anvendes natriumsilikat og som alkalimetall-  
aluminat anvendes natriumaluminat.
- 15 13. Fremgangsmåte ifølge krav 10,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilsettes  
vesentlige mengder ytterligere flervalente kationer.
- 20 14. Fremgangsmåte ifølge krav 13,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en  
oppløsning inneholdende flerverdige kationer slik som  
jern, magnesium, kalsium, sink eller zirkonium.
- 25 15. Fremgangsmåte ifølge krav 10,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en  
alkalimetallsilikatoppløsning, en aluminiumsulfatoppløs-  
ning eller en alkalimetallaluminatoppløsning som innehol-  
der ytterligere anioner, slik at forholdet C/A ligger i  
30 området 0,30-1,12.
16. Fremgangsmåte ifølge krav 15,  
k a r a k t e r i s e r t v e d å anvende en oppløs-  
ning inneholdende anioner valgt fra fosfat-, acetat-,  
35 borat-, klorat- og karbonationer.

17. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 9-16, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes utgangsmaterialer slik at basisiteten for den basiske polynukleære aluminiumhydroksysilikatsulfatoppløsning, 5 definert som  $B/3A \times 100 = 25 - 66 \%$ .

18. Fremgangsmåte ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d at basisiteten er 40 - 60 %.

10

19. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 9 - 17, k a r a k t e r i s e r t v e d at alkali-metallaluminatoppløsningen og aluminiumsulfat/alkali-metallsilikatoppløsningen initialt blandes under høye 15 skjærblandebetingelser.

20

20. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 9 - 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at det basiske polynukleære aluminiumhydroksysilikatsulfat fore- 20 ligger i form av en oppløsning inneholdende 7 - 10 vekt%  $Al_2O_3$ .

25

21. Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonstrinnet utføres under høyskjærblandebetingelser med en hastighets- 25 gradient som overstiger  $1000 s^{-1}$ .

30

22. Anvendelse av forbindelsen ifølge kravene 1 - 8 for utfelling av suspenderte eller oppløste faste stoffer i et vandig system, eksempelvis ved rensing av vann, såsom 30 bakvann fra en papirfabrikk, ved avvanning av et plante-materiale, slik som en roemasse, eller ved papirfremstilling, hvor forbindelsen anvendes som retensjonsmiddel for en surt limet papirfremstillingsmasse.

35