

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C01F 7/56

C01F 7/00 C02F 1/52



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96197017.0

[43]公开日 1998年10月21日

[11] 公开号 CN 1196711A

[22]申请日 96.8.29

[30]优先权

[32]95.9.18 [33]US[31]60/007,084

[32]96.4.15 [33]US[31]60/015,407

[86]国际申请 PCT/US96/13977 96.8.29

[87]国际公布 WO97/11029 英 97.3.27

[85]进入国家阶段日期 98.3.17

[71]申请人 德尔塔化学有限公司

地址 美国马里兰州

[72]发明人 J·M·杜尔科

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨九昌

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 聚氯化铝和聚氯硫酸铝的制备方法及组合物

[57]摘要

本发明涉及一种在水处理中用作促凝剂的聚氯化铝和聚氯硫酸铝的制备方法,此外,本发明还涉及由所说的方法制得的产物。

权 利 要 求 书

1. 一种用于制备聚氯化铝的方法，它包括：

(a) 将包含铝酸钠的第一种溶液与包含碱性氯化铝的第二种溶液混合，其中：

(i) 在足够高的剪切条件下进行所说的混合以防止形成凝胶，

(ii) 反应温度保持在低于 50 ℃ 的温度下，以及

(b) 获得一种包括所说的聚氯化铝的透明的产物溶液。

2. 如权利要求 1 的方法，其中步骤 (b) 的透明产物溶液可以通过逐渐增加在步骤 (a) 中制得的悬浮液的温度，直到获得透明的包含所说的聚氯化铝的溶液而获得。

3. 如权利要求 1 的方法，其中步骤 (b) 的透明产物溶液可以通过使在步骤 (a) 中制得的悬浮液澄清而无需额外加热获得的。

4. 如权利要求 1 的方法，其中在步骤 (a) 中所说的混合物的温度保持在 40 ℃ 或 40 ℃ 以下。

5. 如权利要求 1 的方法，其中在至少 1000 秒⁻¹ 的粘度梯度下进行所说的混合。

6. 如权利要求 1 的方法，其中所说的由碱性氯化铝组成的第二种溶液是通过将一种氧化铝三水合物源与盐酸或盐酸与磷酸的混合物反应而形成的。

7. 如权利要求 1 的方法，其中在与所说的含铝酸钠的第一种溶液混合之前，向所说的含碱性氯化铝的第二种溶液中加入碳酸钙。

8. 如权利要求 1 的方法，它还包括：

(c) 将包含铝酸钠的第三种溶液与步骤 (b) 的聚氯化铝混合以产生第二种乳状悬浮液，其中所说的混合是在足以防止形成凝胶的高剪切条件下进行的，以及

(d) 由所说的第二种乳状悬浮液获得第二种透明产物溶液。

9. 如权利要求 8 的方法，其中步骤 (d) 的第二种透明产物溶液可以通过逐渐增加在步骤 (c) 中制得的所说的第二种乳状悬浮液的温度，直到获得透明的含所说的聚氯化铝的产物溶液而获得。

10. 如权利要求 8 的方法，其中步骤 (d) 的第二种透明产物溶液可以通过使在步骤 (a) 中制得的悬浮液澄清而无需额外加热获得的。

11. 如权利要求 8 的方法，其中在步骤 (a) 中所说的混合物的温

度保持在 40 ℃ 或 40 ℃ 以下。

12. 如权利要求 8 的方法，其中在至少 1000 秒⁻¹ 的粘度梯度下进行在步骤 (a) 和步骤 (c) 中所说的混合。

13. 由权利要求 1 的方法制得的产物。

5 14. 一种用于制备聚氯硫酸铝的方法，它包括：

(a) 将含铝酸钠的第一种溶液与含碱性氯硫酸铝的第二种溶液混合，其中：

(i) 在足够高的剪切条件下进行所说的混合以防止形成凝胶，

(ii) 反应温度保持在低于 50 ℃ 的温度下，以及

10 (b) 获得一种含所说的聚氯硫酸铝的透明的产物溶液。

15 15. 如权利要求 114 的方法，其中步骤 (b) 的透明产物溶液可以通过逐渐增加在步骤 (a) 中制得的悬浮液的温度，直到获得透明的含所说的聚氯硫酸铝的溶液而获得。

16. 如权利要求 14 的方法，其中步骤 (b) 的透明产物溶液可以通过使在步骤 (a) 中制得的悬浮液澄清而无需额外加热获得的。

17. 如权利要求 14 的方法，其中在步骤 (a) 中所说的混合物的温度保持在 40 ℃ 或 40 ℃ 以下。

18. 如权利要求 14 的方法，其中在至少 1000 秒⁻¹ 的粘度梯度下进行所说的混合。

20 19. 如权利要求 14 的方法，其中所说的含碱性氯硫酸铝的第二种溶液是通过将一种氧化铝三水合物源与盐酸或盐酸与磷酸的混合物反应而形成的。

20. 如权利要求 14 的方法，其中在与所说的含铝酸钠的第一种溶液混合之前，向所说的含碱性氯硫酸铝的第二种溶液中加入碳酸钙。

25 21. 如权利要求 14 的方法，它还包括：

(c) 将含铝酸钠的第三种溶液与步骤 (b) 的聚氯硫酸铝混合以产生第二种乳状悬浮液，其中所说的混合是在足以防止形成凝胶的高剪切条件下进行的，以及

(d) 由所说的第二种乳状悬浮液获得第二种透明产物溶液。

30 22. 如权利要求 21 的方法，其中步骤 (d) 的第二种透明产物溶液可以通过逐渐增加在步骤 (c) 中制得的所说的第二种乳状悬浮液的温度，直到获得透明的含所说的聚氯硫酸铝的产物溶液而获得。

23. 如权利要求 21 的方法, 其中步骤(d)的第二种透明产物溶液可以通过使在步骤(a)中制得的悬浮液澄清而无需额外加热获得的。

24. 如权利要求 21 的方法, 其中在步骤(a)中所说的混合物的温度保持在 40 ℃ 或 40 ℃ 以下。

5 25. 如权利要求 21 的方法, 其中在至少 1000 秒⁻¹的粘度梯度下进行在步骤(a)和步骤(c)中所说的混合。

26. 由权利要求 14 的方法制得的产物。

27. 一种用于增加聚氯化铝或聚氯硫酸铝碱度的方法, 它包括:

10 (a)将含铝酸钠的第一种溶液与含所说的聚氯化铝或聚氯硫酸铝的第二种溶液混合, 以形成一种乳白悬浮液, 其中在足够高的剪切条件下进行所说的混合以防止形成凝胶, 以及

(b)获得一种包括所说的具有高碱度的聚氯化铝或聚氯硫酸铝的透明的产物溶液。

15 28. 如权利要求 27 的方法, 其中步骤(b)的透明产物溶液可以通过逐渐增加在步骤(a)中制得的悬浮液的温度, 直到获得透明的含所说的聚氯化铝或聚氯硫酸铝的溶液而获得。

29. 如权利要求 27 的方法, 其中步骤(b)的透明产物溶液可以通过使在步骤(a)中制得的悬浮液澄清而无需额外加热获得的。

20 30. 一种包含聚氯硫酸铝的组合物, 其中所说的聚氯硫酸铝具有超过 75.3 % 的碱度。

31. 如权利要求 30 的组合物, 其中所说的聚氯硫酸铝具有约 80 % 或更高的碱度。

32. 一种由聚氯硫酸铝组成的组合物, 其中所说的聚氯硫酸铝具有约 70 % 或更高的碱度, 并且其中所说的组合物不含有碳酸钙。

25 33. 如权利要求 32 的组合物, 其中所说的组合物不含有碱土金属。

34. 一种包含聚氯化铝的组合物, 其中所说的聚氯化铝具有约 80 % 或更高的碱度, 并且其中所说的组合物:

a)其氧化铝浓度为 8 % 或更高, 并且

b)含有可以由 NMR 测定的 Al₁₃。

30 35. 一种包含聚氯硫酸铝的组合物, 其中所说的聚氯硫酸铝具有 80 % 或更高的碱度并且其中所说的组合物:

a)其氧化铝浓度约为 8 % 或更高, 并且

b)含有可以由 NMR 测定的 Al_{13} 。

36. 一种用于制备可以用于除去水中杂质的促凝剂组合物的方法，它包括：将聚氯化铝或聚氯硫酸铝与一种有机或无机盐混合，以形成所说的促凝剂组合物，并且其中所说的聚氯化铝或聚氯硫酸铝以这样一种量混合，它使得其在所说的促凝剂组合物中的浓度低于约 25 重量% 或高于约 75 重量%。

37. 如权利要求 38 的方法，其中所说的有机或无机盐选自氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸铝、氯化铝和氯化季铵。

38. 一种在水提纯工艺中用作促凝剂的组合物，它包括：

a)一种有机或无机盐，和

b)在该组合物中以约 25 % 重量或更低，或以约 75 % 重量或更高的浓度存在的聚氯化铝或聚氯硫酸铝。

39. 如权利要求 36 的组合物，其中所说的有机或无机盐选自氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸铝、氯化铝和氯化季铵。

40. 一种用于除去水中杂质的方法，它包括：

a)将权利要求 37 或 38 的组合物与含有杂质的水混合；

b)使在步骤 (a) 中形成的混合物絮凝；以及

c)除去在步骤 (b) 中形成的絮凝物，从而产生其中所说的杂质浓度被降低的水。

说明书

聚氯化铝和聚氯硫酸铝的制备方法及其组合物

发明领域

5 本发明涉及一种制备聚氯化铝和聚氯硫酸铝的方法。该方法可以制备具有较宽碱度的产物并且该产物适合用作水纯化试剂。

发明背景

10 聚氯化铝和聚氯硫酸铝是可以用作水和废水处理用絮凝剂和促凝剂的化合物。与其它的无机纯化剂相比，这些化合物通常可以更有效地工作，产生较少的副产物渣，在冷水中工作更好，沉降更快并将水的 pH 降低到一定程度。这些化合物还可以用于纸张、防汗剂、食品和药物的生产过程中。

人们已经设计出了多种用于制备具有适用于水处理的聚氯化铝和聚氯硫酸铝的方法。例如，US5246686 中公开了一种方法，在该方法
15 中，将碱性氯硫酸铝与一种碱土金属化合物（如碳酸钙）反应以产生高碱性的聚氯硫酸铝。该反应的一个缺点是它会产生不可溶的碱土金属硫酸盐（如石膏），这种盐必须通过如过滤和离心法从产物溶液中除去。这就使得该反应不适合进行大规模工业操作。在采用硫酸铝与碳酸钙和氯化钙料浆起反应的工艺中也遇到形成沉淀物的类似问题（例如参见
20 US4981673 或 US5076940）。

在 US5348721 中描述了一种可以避免形成石膏类沉淀物的方法。所公开的方法需要在一开始产生相当高的碱度（40 - 50 %）的聚氯硫酸铝。然后将其与碱土金属化合物如碳酸钙和碱金属化合物（碳酸钠）在
25 50 - 70 °C 问题下起反应。在低温（40 °C）下进行的反应会导致一种凝结成凝胶的产物。该方法的一个问题是当大规模进行该反应时二氧化碳的产生会引起操作问题。不管怎么说，似乎这是唯一的具说可以产生碱度高于 67 % 的聚氯硫酸铝的方法并且在其专利说明书中公开了碱度为 75.3 % 的制剂。由于所涉及到的化学，所有的产物均采用基本数量的碳酸钙制备。

30 在 US3929666 中公开了另一种方法。在该专利中，将含有硫酸根离子的溶液与含有铝离子和卤素离子的溶液以及与含有铝酸钠或钾的溶液混合。在 40 °C 或更低的温度下进行该反应并且产生一种凝胶，随后

必须通过将其温度升高到 50 - 80 °C 将该凝胶溶解。由于很难将凝胶从一个地方泵送到另一个地方以及由于凝胶在混合和热传递方面存在的问题，该专利中所说的方法在大规模工业应用方面存在局限性。

5 本发明涉及一种可以避免与前面所说的方法有关的多种问题的方法。它可以用来制备碱性高于 70 % 的化合物，它采用碱度较低（25 % 或更低）的碱性氯化铝和碱性氯硫酸铝作为原料。所产生的聚氯化铝和聚氯硫酸铝保持流动状态，即它们不会凝结成凝胶，并且可以避免形成硫酸钙沉淀。此外，它们还可以无需加热来制备，从而避免形成无用的副产物。结果，该方法特别适用于大规模工业运用。

10 此外，该方法可以形成具有独特性能的产物，该产物也是本发明的一部分。无需采用大量的碳酸钙就可以制备碱度大于 75.3 % 的聚氯硫酸铝以及制备碱度高于 70 % 的制剂。另外，还可以获得高碱度的聚氯化铝和聚氯硫酸铝浓缩制剂，它含有 Al_{13} ， Al_{13} 通常被认为是从水中除去杂质最有效的一种铝。

15 发明概述

本发明涉及一种用于制备在水处理中适用作为促凝剂的聚氯化铝和聚氯硫酸铝的方法。该方法中的第一个步骤涉及将含铝酸钠的溶液与含碱性氯化铝（如果所需的产物是聚氯化铝）或碱性氯硫酸铝（如果所需的产物是聚氯硫酸铝）的溶液混合。其重点在于这些溶液在足够高的
20 剪切条件下混合以防止形成凝胶并且反应温度保持在低于 50 °C 的温度下。当反应在这些条件下进行时，可以形成一种随时间而变透明的非粘滞乳状悬浮液。在任选的第二个步骤中，逐渐增加该乳状悬浮液的温度直到获得透明的产物溶液。

在优选的实施方案中，铝酸钠与碱性氯化铝或碱性氯硫酸铝的反应
25 在 40 °C 或更低的温度下进行，并且在至少 1000 秒^{-1} 的粘度梯度下进行混合。对于产品碱度为 70 % 或更低的反应来说，优选地可以将少量如少于 1 % 的碳酸钙加入到碱性氯化铝或碱性氯硫酸铝的溶液中，而后再与铝酸钠进行混合。向形成碱度高于 70 % 的产物的反应中加入碳酸钙是完全任选的。如果需要可以将其加入，但加入它似乎不会明显改善产
30 品的稳定性。

在该方法中用作试剂的碱性氯化铝或碱性氯硫酸铝可以使用多种本领域内已知的方法来制备。优选的用于制备碱性氯化铝的方法是将氧

化铝三水合物源与盐酸或盐酸与磷酸的混合物反应。对于碱性氯硫酸铝来说，优选地可以将氧化铝三水合物源与盐酸和硫酸反应。

5 在该方法中还可以包括任选的第四个步骤，在该步骤中，将在上面制得的聚氯化铝或聚氯硫酸铝用于与铝酸钠的第二反应中。该步骤特别适用于需要非常高碱度的产物的情况下。如前所说，试剂的混合应在足够高的剪切力下进行以防止形成凝胶，优选地是在至少 1000 秒^{-1} 的速度梯度下进行。当制备碱度为 50 - 70 % 的聚氯化铝时，该制剂可以在低于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下混合。对于碱度大于 70 % 的产物来说，通常在大于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下进行混合以防止形成凝胶。但是，通过降低铝酸钠加入到反应中的速度以及通过增加剪切力，也可以在低于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行的反应中获得碱度高于 70 % 的产物。可以将所获得的乳状悬浮液加热以产生透明的产物或者无需进行加热而使其随时间而变成透明的。除了在本发明的方法中作为第四个步骤以外，聚氯化铝或聚氯硫酸铝与铝酸钠之间的反应还可以用来增加有其它工艺制得的聚氯化铝和聚氯硫酸铝的碱度。

15 除了上述方法以外，本发明还涉及有上述方法制得的聚氯化铝和聚氯硫酸铝。这包括具有碱度大于 75.3 % 的聚氯硫酸铝的组合物和不采用碳酸钙或其它碱土金属的碱度高于 70 % 的组合物。本发明还包括含有 Al_{13} 晶种的聚氯化铝和聚氯硫酸铝的浓缩组合物（8 % Al_2O_3 或更高）。这种晶种可以通过在对约 80 % 碱度或更高的制剂进行 NMR 而测定。

20 另一方面，本发明涉及一种用于制备一种促凝剂组合物的方法，该组合物可以通过将聚氯化铝或聚氯硫酸铝与一种有机或无机盐混合而从水中除去杂质。聚氯化铝或聚氯硫酸铝应该以这样一种数量混入，使其在促凝剂组合物中的最终浓度低于约 25 % 重量或超过约 75 % 重量。优选地盐是氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸铝、氯化铝和氯化铵。这些经过混合的组合物也包括在本发明中，还有采用这些组合物从水中除去杂质的方法。在后者中，将组合物与含有杂质的水混合，使该混合物絮凝，并且除去絮凝物以产生杂质浓度降低的水。

30 图 1 表示根据在 US3929666 中所说的方法制得的聚氯硫酸铝获得的 NMR 光谱（10.5% Al_2O_3 ，2.8% SO_4 ，50% 碱度）。其主峰在 0.210ppm 处。

图 2 表示根据在实施例 6 中所说的方法制得的聚氯硫酸铝获得的 NMR 光谱（10.5% Al_2O_3 ，2.9% SO_4 ，50% 碱度），该方法采用高剪

切混合以防止形成凝胶。其主峰在 0.193ppm 处。

图 3 表示根据在实施例 3 中所说的方法制得的聚氯硫酸铝获得的 NMR 光谱(13.4%Al₂O₃ , 3.8%SO₄ , 18.0%碱度)。其主峰在 0.93ppm 处。

5 图 4 表示采用可以从市场上买到的 Stern-PAC 聚氯硫酸铝获得的 NMR 光谱。其主峰在 0.488ppm 处。

图 5 表示采用可以从市场上买到的 Westwood 700S 聚氯硫酸铝获得的 NMR 光谱。其主峰在 0.477ppm 处。

10 图 6 表示根据在实施例 9 中所说的方法制得的聚氯化铝获得的 NMR 光谱(10.5%Al₂O₃ , 90%碱度)。该方法采用高剪切混合以防止形成凝胶。注意其峰在 63ppm 处。

图 7 表示根据在实施例 10 中所说的方法制得的聚氯硫酸铝获得的 NMR 光谱(10.5%Al₂O₃ , 0.2 % SO₄ , 88%碱度)。该方法采用高剪切混合以防止形成凝胶。注意其峰在 63ppm 处。

15 图 8 表示采用可以从市场上买到的氯化铝水合物(Summit Chemical Co.) 获得的 NMR 光谱。注意其峰在 63ppm 处。

定 义

20 聚氯化铝：聚氯化铝是氯化铝氢氧化物，AlCl(OH)₂，AlCl₂(OH) 和 Al₂Cl(OH)₅ 的产物。其代表性的通式为：Al₂Cl_{6-n}(OH)_n，对于通过本发明中所说的方法制得的产物来说，式中 n = 2.7 - 5。可以认为当将这些产物稀释时，可以形成聚合物晶种如：
Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂+7Cl。

25 聚氯硫酸铝：这些化合物可以用下列通式来更好地表示：
Al₂(OH)_nCl_(6-n-2k)(SO₄)_k，式中 n = 2.7 - 5 并且 k 大于 0 且小于 4.3。
碱性氯硫酸铝与聚氯硫酸铝的主要区别在于羟基取代基的量；前者的 n 小于或等于 1.5，而后者的 n 为 2.7 - 5。稀释时形成的聚合物晶种可以表示成：
Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂+5Cl+SO₄。

30 碱性氯化铝：这些化合物具有下列通式：Al₂(OH)_n(Cl)_{6-n}，式中 n 大于 0 且小于或等于 1.5。可以认为这些化合物的溶液含有：
Al(H₂O)₆+3Cl；Al₂(OH)₂(H₂O)₈+4Cl 和 Al(OH)(H₂O)₃+2Cl。

碱性氯硫酸铝：这些化合物具有下列通式：Al₂(OH)_nCl_(6-n-2k)(SO₄)_k，式中 n 大于 0 但小于或等于 1.5 并且 k 大于 0 且小于 0.5。可

以认为这些化合物的溶含有所有在碱性氯化铝中存在的化合物以及 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6+\text{Cl}+(\text{SO}_4)$ 和 $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8+2\text{Cl}+(\text{SO}_4)$ 。

碱度百分比：正如典型地用于本领域内的那样，碱度百分比定义为 $(\% \text{ OH}) / (\% \text{ Al})$ 。用摩尔量表示，它可以表达成 $(\text{ OH}) / (\text{ Al}) \times 100$ 。因此 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5+2\text{Cl}$ 的碱度为 33 %。在本文中针对由本发明的方法制得的产品如在实施例中所说的产品所说的碱度反映了基于羟基含量的通式碱度。已经发现这些产物会水解成高度碱性的物质而后再配成该产物。水解的程度与浓度成反比而与通式碱度成正比。因此实施例 7 的产物当配制成 70 % 碱度时会水解成 79 % 碱度。

高剪切混合：用于本文时，术语“高剪切混合”是指在产生足以防止形成凝胶的剪切力条件下混合溶液。剪切力可以通过一个或多个均化器、混合器、离心泵或设计用来强制混合溶液的加压喷嘴产生。通常，混合应当在足以产生 1000 秒^{-1} 或更大速度梯度的条件下进行。

反应产物的铝盐浓度：存在于反应产物中的铝盐的浓度是指制备该产物所必需的氧化铝的量。因此尽管氧化铝实际上不存在于产物中，但该产物仍被描述成含有一定比例的氧化铝。这是本领域内的常规做法并且可以基于其化学性能对产品进行对比。

湿滤饼：湿滤饼是铝土矿的纯化产物。它是通过将铝土矿在氢氧化钠中浸提然后析出氧化铝三水合物（也称为三铝氧）。通常，滤饼含有 5 - 10 % 游离水。

发明详述

1. 该方法的一般性概述

本发明涉及制备聚氯化铝或聚氯硫酸铝的方法。通常，它涉及制备碱性氯化铝或碱性氯硫酸铝，而后再将该化合物与铝酸钠溶液起反应。其新特征在于在高剪切条件下将铝酸钠与碱性氯化钠或碱性氯硫酸铝起反应，以防止形成凝胶。该产物溶液是一种乳白悬浮液，该悬浮液容易通过为大规模生产而设计的机械来泵送。任选地，可以将这种溶液加热以消除其乳白性并且产生一种透明的含有适用于水处理的聚氯化铝或聚氯硫酸铝的流体。另外，可以简单地将乳白产物溶液放置到透明，而无需进行加热。

通常，可以采用本发明所说的方法用来制备具有 40 % - 80 % 以上碱度的聚氯硫酸铝，该产物可以立即使用，也可以存放 7 个月以上，而

不会形成明显的沉淀物。当聚氯硫酸铝具有 30 - 70 % 碱度时，它们就会不稳定，也就是说，它们会随时间而形成沉淀。因此，要求聚氯硫酸铝促凝剂具有 20 - 45 % 碱度，则应该加入磷酸。对于 45 % 或更高的碱度，通常优选地应采用制备聚氯硫酸铝的方法。

5 任选地，本发明可以包括将透明的含有聚氯化铝或聚氯硫酸铝的产物溶液用于另一个与铝酸钠的反应中的步骤。该反应提供了一种进一步增加反应产物碱度的手段并且还可以独立于该方法的其它步骤而使用。因此，聚氯化铝和聚氯硫酸铝的碱度可以与制备这些化合物的特定工艺无关地得到增加。

10 II. 制备适用于本发明的方法的碱性聚氯化铝或碱性聚氯硫酸铝

通过多种不同的方法可以制备碱性聚氯化铝或碱性聚氯硫酸铝。典型的用于制备这些化合物的方法包括： a) 用盐酸分解金属铝； b) 通过使氯化铝溶液流过离子交换器将氢氧根离子置换成氯离子； c) 将盐酸或盐酸与硫酸的混合物与氢氧化铝反应； d) 用一种碱中和氯化铝的溶液； 以及 e) 在加压下将氧化铝三水合物与盐酸起反应。

A：优选的制备碱性氯化铝的方法

虽然上述任何一种方法均可以用来制备适用于本发明的方法的原料，但是优选的用来制备碱性氯化铝的方法是将一种氧化铝三水合物源与盐酸起反应。该反应的目的在于制备碱度在约 5 - 25 % 的产物。较为合适的是使该化合物在经济允许的情况下尽可能地呈碱性，这是因为低碱度的碱性聚氯化铝和碱性聚氯硫酸铝需要较多的铝酸钠来制备所需的聚氯化铝或聚氯硫酸铝产物。由于具有铝酸钠与氢氧化钠有关，增加其含量意味着在中和溶液时会产生更多的盐，并且总的工艺会更费钱。通过增加在该反应中所用的过量氧化铝三水合物的量，降低反应的水量。保持较高的反应温度或者命名配合料反应更长的时间，可以制备高碱度的碱性聚氯化铝或碱性聚氯硫酸铝。可以加入 4 % 以下的磷酸以防止结晶出低碱度或高浓度的产物。还可以将少量磷酸加入到高碱性的产物中，从而在采用聚氯化铝作为絮凝剂时增加絮凝物的颗粒尺寸。通常，磷酸的加入量在碱度大于 75 % 的产物中应不超过 0.5 %，否则产物将会太粘以至于无法操作。

30 可以采用 50 - 65 % 氧化铝湿滤饼进行该优选的反应以制备碱度为 5 - 25 % 的碱性氯化铝。将该滤饼与 30 - 35 % 盐酸起反应，同时将反

应温度保持在 60 - 115 ℃ 下。典型地，每摩尔氧化铝加入 5 摩尔盐酸以制备碱性氯化铝。为了制备碱性聚氯硫酸铝，典型地，每摩尔氧化铝可以采用 4 - 5 摩尔盐酸和 0.02-0.5 摩尔硫酸。增加反应的时间可以增加产物的碱度。通常，已经发现反应 4 - 24 小时可以产生合适的产物。
5 通过将滤饼磨碎成较小的颗粒，增加盐酸的浓度或采用较高的压力和温度，可以加快该反应。但是这些用来加快反应的方法均会明显地增加产生成本，因此最好是避免使用。

B. 优选的用于制备碱性氯硫酸铝的方法

优选的用于制备碱性氯硫酸铝的方法与上述用于制备碱性氯化铝方法相似，其不同之处在于用硫酸化学计量地取代部分盐酸。硫酸的用量取决于硫酸盐在最终的聚氯硫酸铝产物中所需的量。特别是，产物中硫酸盐的量不超过下列等式中的量： $\% \text{硫酸盐} = 10.5 - ((0.125 \times \% \text{碱度} \times \% \text{Al}_2\text{O}_3) / 10.5)$ 。
10

如果上述等式中的硫酸盐百分比超出，聚氯硫酸铝将变成凝胶状并且难以操作。硫酸盐在作为水处理中絮凝剂而获得最佳效果的聚氯硫酸铝中存在的最佳百分比将根据特定的水的特性而变化。只要不超过上述等式中所说的百分比，就可以对硫酸盐浓度进行调整，从而对于一种给定的运用产生最佳的产物。通常，在碱性氯硫酸铝中的硫酸盐百分比应在 0 - 8 % 之间，以产生 0 - 6 % 聚氯硫酸铝。典型的配方在实施例 2、
15 3 和 4 中给出。
20

III. 碱性聚氯化铝或聚氯硫酸铝与铝酸钠的反应

将上述碱性聚氯化铝或聚氯硫酸铝与铝酸钠溶液起反应。对于碱度为 70 % 或更低的产物的反应来说，优选地，在加入铝酸钠之前，将少量碱土金属化合物（如 0 - 1 % 碳酸钙）作为稳定剂加入到碱性聚氯化铝或聚氯硫酸铝溶液中。不加入稳定剂会使产物溶液呈轻微雾状或者形成少量沉淀。通常，产物的碱度越低，更需加入稳定剂。对于碱度超过
25 70 % 的产物来说，碳酸钙不能明显改进稳定性。但是，它不会对产物造成不利影响，如果需要，则可以加入。

与碱性聚氯化铝或聚氯硫酸铝组合加入的铝酸钠的量将取决于最终产物所需的碱度并且可以根据下列等式来确定，在该等式中，所有百分比均未除以 100（例如 15 % 表示成 15，而不是 0.15）：
30

$$\% \text{BAC 或 BACS} = (\text{SAA} \times \text{PA} \times \text{PB} - \text{SAOH} \times 100 \times \text{PA} - \text{SAA}$$

$\times CC \times 33.98) / (BB \times BA \times SAA/100 - BB \times SAOH)$

式中：

BAC = 碱性氯化铝

BACS = 碱性氯硫酸铝

5 SAA = 在铝酸钠中的 Al_2O_3 的百分比

SAN = 在铝酸钠中的 Na_2O 的百分比

SAOH = 在铝酸钠中的氢氧化物的百分比

= $SAA + (SAN \times 0.54865)$

PA = 在聚氯化铝或聚氯硫酸铝中所需的 Al_2O_3 百分比

10 PB = 在聚氯化铝或聚氯硫酸铝中所需的碱度

CC = 在聚氯化铝或聚氯硫酸铝中所需的碳酸钙的百分比

BB = 在碱性聚氯化铝或聚氯硫酸铝中的碱度百分比

BA = 在碱性聚氯化铝或聚氯硫酸铝中的 Al_2O_3 的百分比

类似地，产生合适的配方所需的铝酸钠的量可以由下列等式确定：

15 % 铝酸钠 = $(PA \times PB - B \times BB \times BA/100 - CC \times 0.3398) / SAOH$

式中：B = 由上述等式确定的碱性聚氯化铝或聚氯硫酸铝的百分比。

可以将水加入到反应中，其加入量由最终所需的氧化铝的百分比确定。例如，如果该反应中的氧化铝的百分比为 20 % 并且需要最终产物的氧化铝浓度为 10 %，则水的加入量应等于反应试剂的总量。为了降低在反应过程中产生的热量，优选地是将冷水加入到铝酸钠中并将所得到的溶液与含有碱性聚氯化铝或聚氯硫酸铝的溶液混合。反应的温度必须保持在 50 ℃ 以下，优选地应低于 40 ℃。如果在混合时采用高于 50 ℃ 的温度，则将会形成不适合水处理的物质。另外，产物的存放时间将缩短。

25 上述反应的一个基本方面在于在高速剪切混合条件下将铝酸钠溶液与含有碱性聚氯化铝或聚氯硫酸铝的溶液混合。高速剪切混合是一种用多种装置实现的过程。例如可以采用混合机或均化器（参见 US5149400），用离心泵，或采用强迫液流高压混合在一起的机械均能实现这种混合。从数学上来说，高速剪切混合可以根据流体剪切速度来表示，流体剪切速度可以用速度梯度来定义：

$dv/dy = (\text{周边速度, 英尺/秒}) / (\text{推进器, 英尺})$

并且其单位是时间的倒数，即 秒^{-1} （参见 Oldshue, Fluid Mixing

Technology, McGraw-Hill, P24 (1983)。通常认为 1000 秒^{-1} 或更大的速度梯度构成高速剪切混合条件。

5 优选的混合手段是采用离心泵。例如实施本发明的一种手段是采用直径为 2 英寸(5.1 厘米)、15hp 离心泵,它带有 10 英寸(25.4 厘米)的推进器,其转速为 1200 转/分钟(参见由 Goulds Pumps Inc., Seneca Falls New York 制造的型号 3196 MTX)。由这种泵产生的速度梯度为:

$$\begin{aligned} dv/dy &= (52.4 \text{ 英尺/秒}) \times (12 \text{ 英寸/英尺}) / (0.375 \text{ 英寸}) \\ &= (1597 \text{ 厘米/秒}) / (0.9525 \text{ 厘米}) = 1676.8 \text{ 秒}^{-1} \end{aligned}$$

10 典型地,原料流过泵的流速应为 50 - 250 加仑(189 - 946 升)/分钟。混合物流过泵越快,该混合物将受到较小的总剪切。因此通过部分关闭流动阀可以增加总的剪切,从而降低流速。

也可以采用一个或多个附加的离心泵来循环混合物并且向该过程增加附加的剪切。例如,采用可以从市场上买到的直径为 2 英寸(5.1 厘米)、15hp 的离心泵可以产生高剪切条件,该离心泵带有 5.25 英寸(13.3 厘米)推进器,其旋转速度为 3500 转/分钟。这将产生 2500 秒^{-1} 以上的速度梯度:

$$\begin{aligned} dv/dy &= (80.0 \text{ 英尺/秒}) \times (12 \text{ 英寸/英尺}) / (0.375 \text{ 英寸}) \\ &= (2438.4 \text{ 厘米/秒}) / (0.9525 \text{ 厘米}) = 2560 \text{ 秒}^{-1} \end{aligned}$$

20 通过对比,如果采用优质搅拌器和 US3929666 中所说的方法、在常规反应器中制备配合料,则将产生非常小的剪切。例如,如果我们假定下列典型的参数:在常规的 1000 加仑(3785 升)反应器中加 900 加仑(3407 升)原料,直径为 29.5"(74.9 厘米)的混合刀片,刀片与挡板之间的间隙为 5.25"(13.3 厘米),转速为 100 转/分钟,则搅拌器的周边速度这 13 英尺/秒(396.2 厘米/秒)并且速度梯度如下所示:

$$\begin{aligned} dv/dy &= (13.0 \text{ 英尺/秒}) \times (12 \text{ 英寸/英尺}) / (5.25 \text{ 英寸}) \\ &= (396.2 \text{ 厘米/秒}) / (13.3 \text{ 厘米}) = 29.7 \text{ 秒}^{-1} \end{aligned}$$

30 通常,本发明方法中的溶液可以在采用可以获得设备并且考虑所需的反应温度实际上所能达到的尽可能高的速度梯度下混合。对于小规模制备过程来说,可以利用混合器或均化器来进行混合。对于大规模制备过程来说,可以采用离心泵或在线均化机来实现高剪切混合。

在上述条件下对溶液进行混合必须防止形成凝胶并且产生非粘性悬浮液。可以认为高剪切混合的优点是由于消除了混合溶液时产生的

局部浓度不均以及由于在凝胶颗粒凝结之前就使之破碎而形成的。与凝胶不同的是，以本发明的方法中形成的悬浮液可以很容易地进行加热、搅拌、泵送或冷却。

任何一种可以从市场上买到的铝酸钠均可以用于制备聚氯化铝或聚氯硫酸铝。通常，高摩尔比的铝酸钠可以产生较多的副产物盐，而低摩尔比的铝酸钠较难处理。已经发现采用摩尔比，即 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 1.15 - 2.0 的铝酸钠可以形成令人满意的产品。其它掺杂铝酸钠也可以采用。硅酸钠可以存在最多达 10 % 的 SiO_2 。铝酸钾可以以等摩尔量取代任意数量的铝酸钠。

采用上述方法，可以以 17 % 或更高的氧化铝浓度制备聚氯化铝或聚氯硫酸铝。在 17 % 以上浓度时，可以通过过滤将副产物氯化钠除去。用来制备聚氯化铝的典型反应在实施例 5 和 8 中给出，而两种典型的用来制备聚氯硫酸铝的反应中实施例 6 和 7 中给出。

IV. 聚氯化铝或聚氯硫酸铝溶液的澄清

铝酸钠与碱性氯化铝或氯硫酸铝的反应形成了一种乳状、非粘性悬浮液。任选地，在第二个步骤中，可以将该溶液加热，直到乳白液变成透明的。通过降低碱性氯化铝或氯硫酸铝与铝酸钠进行反应的温度、降低产物中氧化铝的浓度，或者通过增加混合过程中剪切量可以缩短达到澄清所需的时间。加热太快会产生性能较差或不稳定的产物。因此，加热过程应使溶液中的温度以尽可能均匀的方式逐渐增加。

通常，高碱度产物比低碱度产物需要较长的时间来澄清。当碱度高于 80 % 时，典型地，需要将产物溶液加热到 85 °C 以下。65 - 80 % 的碱度通常需要 30 - 80 °C 温度。

V. 通过与铝酸钠进行第二种反应来增加聚氯化铝或聚氯硫酸铝的碱度

任选地，可以采用铝酸钠来进行第二种反应以进一步提高产物的碱度。如果在制备高碱度和/或高硫酸盐产物过程中出现操作问题，通常可以采用上述方法制备碱度至少为 45 % 的聚氯化铝或聚氯硫酸铝而后在高剪切混合条件下加入铝酸钠溶液来避免这些问题。对于碱度高于 70 % 的产物来说，为了防止形成凝胶，通常应将反应温度保持在 60 °C 以上，尽管也可以通过降低铝酸钠加入到反应中的速度和增加混合剪切力来避免。对于碱度低于 70 % 的产物来说，可以采用低于 75 °C 的任何一个方便温度。如前所述，铝酸钠的加入量根据最终产品所需的碱度来确

定并且可以如前面的等式所说来确定。在该反应中可以包含水以调节氧化铝的最终浓度。优选地，在铝酸钠与含有聚氯化铝或聚氯硫酸铝的溶液混合之前将水加入到铝酸钠中。在该反应之后，应将产物溶液放置足够长的一段时间以使其澄清，通常短于约 1 天。任选地，可以进行加热以缩短使溶液澄清的时间。典型的证明该反应的过程在实施例 9 和 10 中给出。

与铝酸钠的反应还可以用来增加通过与在 III 和 IV 中所说的方法不同的方法制得的聚氯化铝和聚氯硫酸铝的碱度。因此通过任何一种方法制得的聚氯化铝和聚氯硫酸铝均可以用作反应物并在高剪切条件下与铝酸钠混合。然后可以以与上述方法完全相同的方法进行反应。

VI. 由本发明的制得的聚氯化铝和聚氯硫酸铝的性能

由本发明的方法制得的聚氯化铝和聚氯硫酸铝具有几个不同寻常的特点，这些特点使得它们不同于其它类似的产品。首先，可以制备碱度大于 75.3 % 的独特的聚氯硫酸铝。此外，可以制备不含有碳酸钙或其它碱土金属成分的碱度大于 70 % 的聚氯硫酸铝的制剂。虽然所说的制备碱度大于 70 % 的聚氯硫酸铝的方法有时需要加入碳酸钙，但这完全是任选的并且在其不存在的情况下可以制得稳定的适用于水处理的最终产物。

此外，由所说的方法制得的高碱度聚氯化铝和聚氯硫酸铝其浓缩状态含有在类似制剂中不存在的聚合物成分。更进一步地说，含有 8 % 或更多的氧化铝并且碱度为 80 % 或更高的聚氯化铝制剂含有 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}+7\text{Cl}$ 。如实施例 12 中所说， Al_{13} 通过 NMR 可以在高碱度产品中检测到。类似地，含有 8 % 或更多的氧化铝的聚氯硫酸铝制剂含有 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}+5\text{Cl} + \text{SO}_4$ 。含有 Al_{13} 的聚合物成分被认为是使水中杂质沉淀最有效的一种成分。虽然这种成分以稀溶液形式存在，但人们以前没有报导说浓制剂形式的聚氯化铝或聚氯硫酸铝。

VII. 由本发明的方法制备的聚氯化铝和聚氯硫酸铝的使用

由本文所说的方法制得的聚氯化铝和聚氯硫酸铝可以有效地除去水中的杂质。如实施例 13 中所说，这些产物在性能上优于用其它方法制得的产物。这些产物可以存放较长时间而不会失去效果，可以泵送到水处理工厂而后直接使用或稀释后使用。

另外，已经发现本发明的聚氯化铝和聚氯硫酸铝产物可以与其它市售促凝剂一起使用以改进其总效果。更进一步地说，可以将聚氯化铝或聚氯硫酸铝与氯化铁、硫酸铁、硫酸铁、硫酸铝、氯化铝、 eppiamine 或氯化铵一起使用。

5 聚氯化铝和聚氯硫酸铝可以与上述促凝剂一起混合并且至少保持一个月的效果和稳定性。虽然这些有机聚合物可以以任意比例进行混合，但这些有机盐仅仅可以与最多达 25 % 重量的聚氯化铝或聚氯硫酸铝混合，或者与 75 % 重量以上的聚氯化铝或聚氯硫酸铝混合。

10 将这些聚氯化铝或聚氯硫酸铝加入到促凝剂如上述促凝剂中可以增加在凝结过程中形成的絮凝颗粒的尺寸。该加入可以降低促凝剂达到所需凝结水平的剂量(参见实施例 14)，从而减小 pH 的降低范围并且减少在该工艺过程中形成的促凝剂渣。

下列实施例仅用来说明本发明而不是要对本发明的范围进行限制。

15 实施例 1：制备碱度氯化铝(第一实施例)

将 10762 公斤湿滤饼(59 % 氧化铝)与 34599 公斤盐酸(31.5 %)混合，将混合物在 115 °C 下反应 20 小时。这样可以产生 45081 公斤碱性氯化铝(13.6 % 氧化铝，20.6 % 碱度)。由该反应产生的碱性氯化铝可以用于该方法的后续步骤中，以制得具有 10.5 % 氧化铝和 83 % 碱度的聚氯化铝。

20 实施例 2：制备碱度氯硫酸铝(第一实施例)

25 将 10762 公斤湿滤饼(50 % 氧化铝)与 27433 公斤盐酸(31.5 %)、2377 公斤硫酸(93.5 %)和 2972 公斤水混合，将混合物在 115 °C 下反应 12 小时，以产生 44941 公斤碱性氯硫酸铝(13.4 % 氧化铝，18.0 % 碱度，4.9 % SO₄)。碱性氯硫酸铝的制备过程可以用于该方法的后续步骤中，以制得具有 10.5 % 氧化铝，2.9 % SO₄ 和 50 % 碱度的聚氯硫酸铝。

实施例 3：制备碱度氯硫酸铝(第二实施例)

30 将 10762 公斤湿滤饼(59 % 氧化铝)与 30449 公斤盐酸(31.5 %)、1843 公斤硫酸(93.5 %)和 2303 公斤水混合，在 115 °C 下反应 12 小时，以产生 44941 公斤碱性氯硫酸铝(13.4 % 氧化铝，18.0 % 碱度，3.8 % SO₄)。该制备过程可以用来制备具有 10.5 % 氧化铝，1.7 % SO₄

和 70 % 碱度的聚氯硫酸铝。

实施例 4：制备碱度氯硫酸铝(第三实施例)

5 将 10762 公斤湿滤饼(59 % 氧化铝)与 34057 公斤盐酸(31.5 %)、
243 公斤硫酸(93.5 %) 和 297 公斤水混合，在 115 ℃ 下反应 12 小时，
以产生 44941 公斤碱性氯硫酸铝(13.4 % 氧化铝， 18.0 % 碱度， 0.5 %
SO₄)。该制备过程可以用来制备具有 10.5 % 氧化铝， 0.2 % SO₄ 和 80
% 碱度的聚氯硫酸铝。另外还可以制备具有 10.5 % 氧化铝， 0.3 % SO₄
和 50 % 碱度的产物。

实施例 5：铝酸钠与碱性氯化铝的反应

10 将 7598 公斤铝酸钠(25.5 % 氧化铝， 20.0 % 氧化钠，摩尔比为
1.29) 与 24164 公斤水混合并在高剪切混合条件下与 45081 公斤碱性氯
化铝(13.6 % 氧化铝， 20.6 % 碱度)混合。反应温度保持在 40 ℃ 以下。
该反应形成了 76843 公斤聚氯化铝(10.5 % 氧化铝， 51 % 碱度)。

实施例 6：铝酸钠与碱性氯硫酸铝的反应(第一实施例)

15 将 44941 公斤碱性氯硫酸铝(13.4 % 氧化铝， 18.0 % 碱度， 4.9 %
SO₄) 与 285 公斤碳酸钙混合。将 7751 公斤铝酸钠(25.5 % 氧化铝，
20.0 % 氧化钠，摩尔比为 1.29) 与 23274 公斤水单独混合。在高剪切条
件下将稀释的铝酸钠溶液与碱性氯硫酸铝/碳酸钙溶液混合，以形成
76089 公斤聚氯硫酸铝(10.5 % 氧化铝， 50 % 碱度， 2.9 % SO₄)。反
20 应温度保持在 40 ℃ 以下。

实施例 7：铝酸钠与碱性氯硫酸铝的反应(第二实施例)

25 将 44941 公斤碱性氯硫酸铝(13.4 % 氧化铝， 18.0 % 碱度， 3.8 %
SO₄) 与 362 公斤碳酸钙混合。将 16155 公斤铝酸钠(25.5 % 氧化铝，
20.0 % 氧化钠，摩尔比为 1.29) 与 35288 公斤水单独混合。在高剪切条
件下将稀释的铝酸钠溶液与碱性氯硫酸铝/碳酸钙溶液混合，以形成
96586 公斤聚氯硫酸铝(10.5 % 氧化铝， 79 % 碱度， 1.7 % SO₄)。

实施例 8：铝酸钠与碱性氯化铝的反应

30 将 45081 公斤在实施例 1 中制得的碱性氯化铝与 9465 公斤 41 % 铝
酸钠溶液(25.5 % 氧化铝， 19.7 % 氧化钠，摩尔比为 1.27) 和 2824 公
斤水在 30 ℃ 下通过高剪切混合泵混合。通过在热交接器中的循环物质
将溶液逐渐加热。在该混合物达到 65 ℃ 以后，可以获得一种透明的溶
液。此时，向该混合物中慢慢加入 13428 公斤铝酸钠溶液(25.5 % 氧化

铝， 19.7 % 氧化钠，摩尔比为 1.27) 和 4006 公斤水。利用高剪切混合泵再次混合并且在约 2 小时时间内进行加料。在这段时间里，该溶液逐渐加热到 80 ℃。在该温度下再保持小时，以产生含有 74801 公斤聚氯化铝(16 % 氧化铝， 83 % 碱度) 的透明溶液。

5 实施例 9：聚氯化铝与铝酸钠的反应

采用上述方法来制备用作反应物的聚氯化铝(10.5 % 氧化铝， 51 % 碱度)。将 17394 公斤铝酸钠溶液(25.5 % 氧化铝， 20 % 氧化钠，摩尔比为 1.29) 与 24848 公斤水混合并且将所形成的溶液在高剪切混合条件下与 76843 公斤聚氯化铝反应，形成 119085 公斤聚氯化铝产物
10 (10.5 % 氧化铝， 90 % 碱度)。在形成碱性聚氯化铝产物溶液以后，可以通过将其温度逐渐升高到约 95 ℃ 而使其澄清。

实施例 10：聚氯硫酸铝与铝酸钠的反应

采用上述方法，制备用作反应物的聚氯硫酸铝(10.5 % 氧化铝， 51 % 碱度， 0.3 % SO₄)。将 14940 公斤铝酸钠(25.5 % 氧化铝， 20 %
15 氧化钠，摩尔比为 1.29) 与 21344 公斤水混合。然后将铝酸钠溶液在高剪切混合条件下与 76233 公斤聚氯硫酸铝反应，形成 112517 公斤聚氯硫酸铝产物(10.5 % 氧化铝， 88 % 碱度， 0.2 % SO₄)。通过将其温度在约 30 分钟时间内逐渐升高而使产品溶液澄清。

实施例 11：制备聚氯硫酸铝的方法的详细实施例

20 将 15903 公斤盐酸、 1352 公斤水和 1761 公斤 93.5 % 硫酸加入到 10000 加仑(37850 升) 带砖衬、用橡胶涂覆的钢质反应器中，该反应器配有搅拌器和气体清洗器。在对该溶液进行搅拌的同时，加入 9869 公斤氧化铝湿滤饼(59 % 氧化铝) 以保持水浆。将该混合物循环通过一种热交换器以将其温度升高到 60 ℃。虽然在此时停止外部加热，形
25 成氯硫酸铝的放热反应仍将持续，从而升高配合料的温度。然后向该配合料中加入 15903 公斤 31.5 % 盐酸，从而使温度不超过 90 ℃ 或降到 60 ℃ 以下。如果此时温度超过 90 ℃，就会发生配合料沸腾到反应器外部的危险。

30 在加入盐酸期间的某个时候，配合料的温度会下降。这是由于氯硫酸铝与氧化铝三水合物的形成碱性氯化铝或碱性氯硫酸铝的吸热的反应开始由该反应器吸收热量。当该现象发生时，热交换器的操作就恢复，从而将配合料的温度刚好保持在沸点 115 ℃ 以下。将该反应器保持

在该温度下达 8 小时，以产生具有下列分析结果的碱性氯硫酸铝：12.5 % 氧化铝，3.6 % SO_4 ，1.0 % OH ，8.0 % 碱度，21.8 % 氯。

通过热交换器将碱性氯硫酸铝溶液冷却，直到温度达到 30 °C。此时，向该反应器中加入 364 公斤碳酸钙。将未反应的氧化铝三水合物沉降到反应器底部达约 1 小时。在该过程结束时，将滗析出的溶液泵送到贮放罐中，将 41 % 铝酸钠溶液以大约每分钟 2.6 加仑（9.8 升）的速度喷射到含有水的流速约为每分钟 8.9 加仑（33.7 升）的管子中。然后将该混合物喷射到碱性氯硫酸铝以约每分钟 280 加仑（1060 升）的流速循环的管子中。而后立即将混合在一起的混合物泵送通过直径为 6 英寸（15.3 厘米）的 20hp 离子泵以对其进行剪切，该泵上带有转速为 3500 转/分钟的六又十六分之一英寸（15.4 厘米）推进器。在离开泵以后，混合物流动通过冷却热交换器而后再回到贮放罐中。当该过程完成时，将下列物质加入到贮放罐中：44788 公斤碱性氯硫酸铝，17755 公斤 41 % 铝酸钠（25.9 % 氧化铝，20.2 % 氧化钠）和 34368 公斤水。

上述过程产生非粘性乳白悬浮液，该悬浮液在一天内可以逐渐呈透明。所制得的产物是聚氯硫酸铝，它具有 79 % 碱度，10.5 % 氧化铝和 1.7 % SO_4 。

实施例 12：聚氯化铝和聚氯硫酸铝制剂的 NMR 分析结果

从由本发明中所说的方法制得的制剂获得 NMR 光谱并且与类似的市售产品进行比较。这些结果指出当产品的碱度增加时，铝质子向上移动频率。举例来说，已经发现根据在实施例 3 中所说的方法制得的碱性氯化铝（13.4 % 氧化铝，18.0 % 碱度和 3.8 % SO_4 ）在 0.93ppm 处具有峰值（图 3），而根据实施例 6 制得的聚氯硫酸铝（50 % 碱度）在 0.193 处具有峰值（图 2）。

根据在 US3929666 中所说的方法制得的聚氯硫酸铝（10.5 % 氧化铝，2.8 % SO_4 ，50 % 碱度）产生一个与根据上述实施例 6 制得的产物的光谱基本上相同（聚氯硫酸铝：10.5 % 氧化铝，50 % 碱度，2.9 % SO_4 ）。但是，实施例 6 的产物的光谱明显不同于两种具有相似碱度和硫酸含量的产物。更进一步地说，Stern-PAC 聚氯硫酸铝在 0.488ppm 处具有峰值（图 4），而 Westwood 700S 聚氯硫酸铝在 0.477ppm 处具有峰值（图 5）。

当对高碱度制剂进行检测时，可以看到明显不同的结果。图 6 和 7

中分别表示了实施例 9 的产物(聚氯化铝: 10.5 % 氧化铝, 805 碱度) 的 NMR 光谱和实施例 10 的产物(聚氯硫酸铝: 10.5 % 氧化铝, 80 % 碱度, 0.2 % SO₄)。这些光谱表明在约 63ppm 处具有一个清楚的峰, 这表明存在 Al₁₃ 聚物质, 这种物质不会存在于任何低碱度产物中并且不会存在于市售氯化铝水合物(Summit Chemical Co.) 中, 图 8。因此, 由本发明的方法制得的聚氯化铝和聚氯硫酸铝的浓制剂含有被认为是从水中除去杂质最有效的特定铝物。虽然可以认为这种物质可以形成稀溶液, 但至今尚未发现稳定的浓(大于 8 % 氧化铝) 聚氯化铝或聚氯硫酸铝溶液。

10 实施例 13 : 比较絮凝剂

对由本发明所说的方法制得的聚氯化铝和聚氯硫酸铝用作水提纯试剂的能力进行检测并且将它们与市售制剂进行比较。采用由四种不同的河流和一种湖获得的水进行试验。采用收集水的地方所常用的试验方法来进行试验评价。以相同的氧化铝剂量, 采用在 Phipps & Bird Stirrer 中的 1000ml 原水用产物进行试验。在进行由合适的地方所说的方法以后, 用 Hach 混浊测定仪对悬浮物进行评价。混浊结果示于图 1 中。该表中的缩写“ PAC ”是指聚氯化铝, “ PACS ”是指聚氯硫酸铝。百分比是指碱度百分比并且由本发明所说的方法制得的絮凝剂用特定的描述其制备方法的实施例来识别。对该表中所示出的结果进行查看, 结果表明由本发明所说的方法制得的产物是有效的水提纯试剂。对于每一种测试水样品来说, 它们的性能超过所试验的对比产物。

	Monongahela 河 ¹	Potomac 河 ²	Swimming 河 ³	Delaware 河 ⁴	Erie 湖 ⁵
原水	5.7	25	2.99	1.9	0.96
50 % PACS (例 6)	1.2		1.86		
70 % PACS (例 7)	0.2	4.4	0.86		0.39
83 % PAC (例 9)				0.86	0.36
80 % PACS (例 10)				0.13	0.31
Stern-PAC	1.1				0.42
Ultra-Floc		7.6			
Westwood 700S			2.05		
氯化铝水合物				1.39	

¹Monongahela 研究:每一种絮凝剂为 3.1ppm 氧化铝: pH = 6.9 ;
工艺:以 100rpm 快速混合 1 分钟,以 50rpm 絮凝-混合 5 分钟,以 40rpm
絮凝-混合 2 分钟,以 20rpm 絮凝-混合 5 分钟。

5 ²Potomac 河研究:每一种絮凝剂为 5ppm 氧化铝: pH = 7.8 ; 工
艺:以 100rpm 快速混合 30 秒钟,以 50rpm 絮凝-混合 2 分钟,以 20rpm
絮凝-混合 2 分钟,沉降 5 分钟。

³Swimming 河研究:每一种絮凝剂为 1.4ppm 氧化铝: pH = 6.9 ;
工艺:以 100rpm 快速混合 15 秒钟,以 20rpm 絮凝-混合 20 分钟。

10 ⁴Delaware 河研究:每一种絮凝剂为 2.2ppm 氧化铝: pH = 6.9 ;
工艺:以 100rpm 快速混合 15 秒钟,以 5rpm 絮凝-混合 30 秒钟。

⁵Erie 湖研究:每一种絮凝剂为 2ppm 氧化铝: pH = 8.0 ; 工艺:
以 100rpm 快速混合 1 分钟,以 30rpm 絮凝-混合 10 分钟,沉降 10 分
钟。

实施例 14 : 采用混合聚氯硫酸铝/硫酸铝进行凝结

15 将 15 克实施例 7 的产物与 85 克液体硫酸铝(8 % 氧化铝)和 5 克
水混合。对所获得的产物测试其作为凝结剂的效果并且将其结果与单独
用硫酸铝(8 % 氧化铝)进行的凝结进行比较。发现混合的产物仅仅需
要大约 50 % 硫酸铝剂量就可以达到与单独采用硫酸铝相同的混浊性。

实施例 15 : 制备碱性氯化铝(第二实施例)

20 将 2557 公斤湿滤饼(61 % 氧化铝)与 8549 公斤盐酸(32.7 %)、
160 公斤磷酸(83.8 %)和 1731 公斤水混合,将混合物在 110 ℃ 下反
应 8 小时。这样可以产生 12793 公斤碱性氯化铝(11.0 % 氧化铝, 9.8
% 碱度)。由该反应产生的碱性氯化铝可以用于该方法的后续步骤中,
以制得具有 12.0 % 氧化铝和 33 % 碱度的聚氯化铝。

25 在本文中引用的所有文献均作为参考而引入本文。现在已经全面描
述了本发明,熟悉本领域内的人员应当明白本发明还可以在较宽的等同
条件、参数等等情况下实施本发明,但它们不超出本发明的精神或范围
或其任何实施方案。

4001

说明书附图

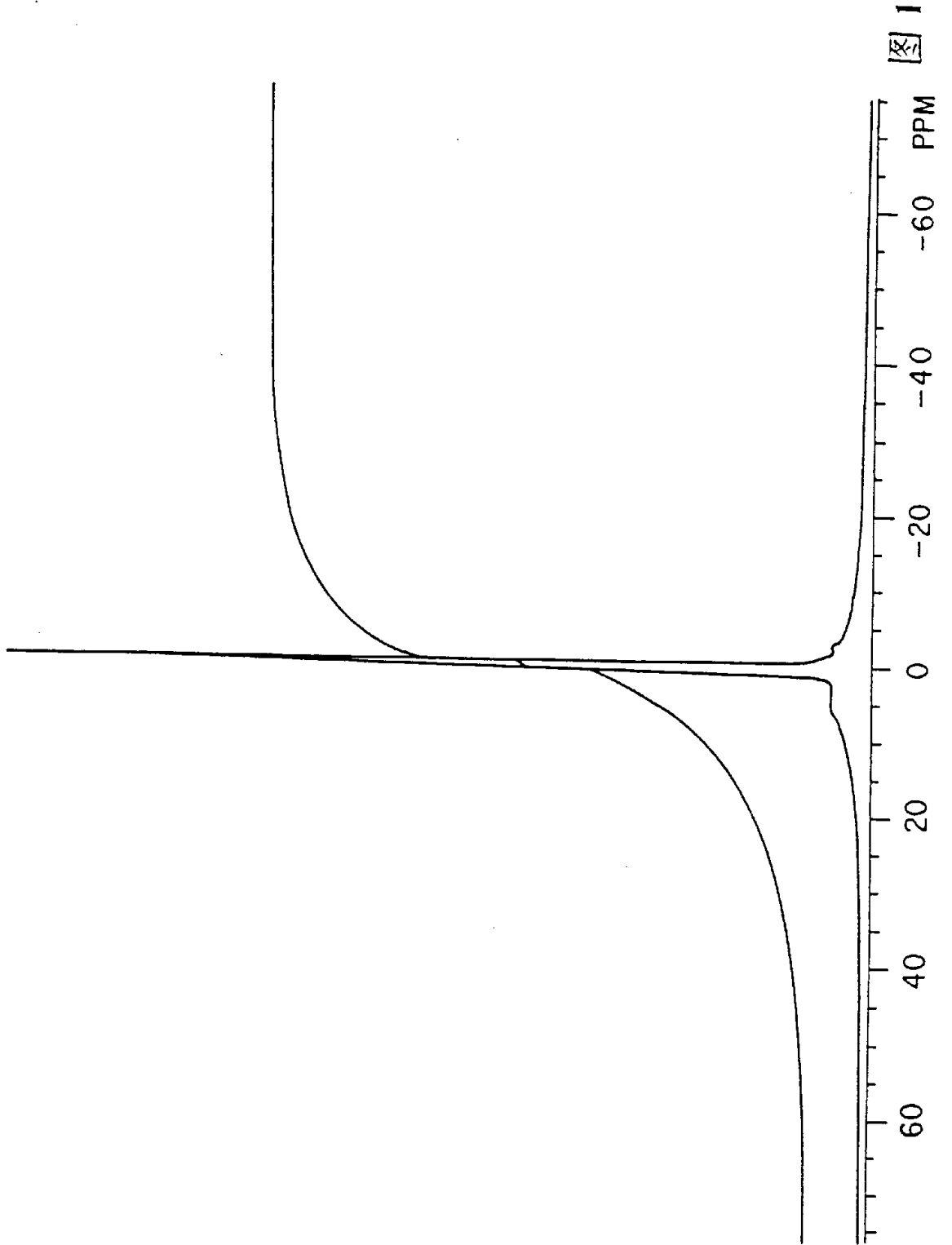


图 1

1000000

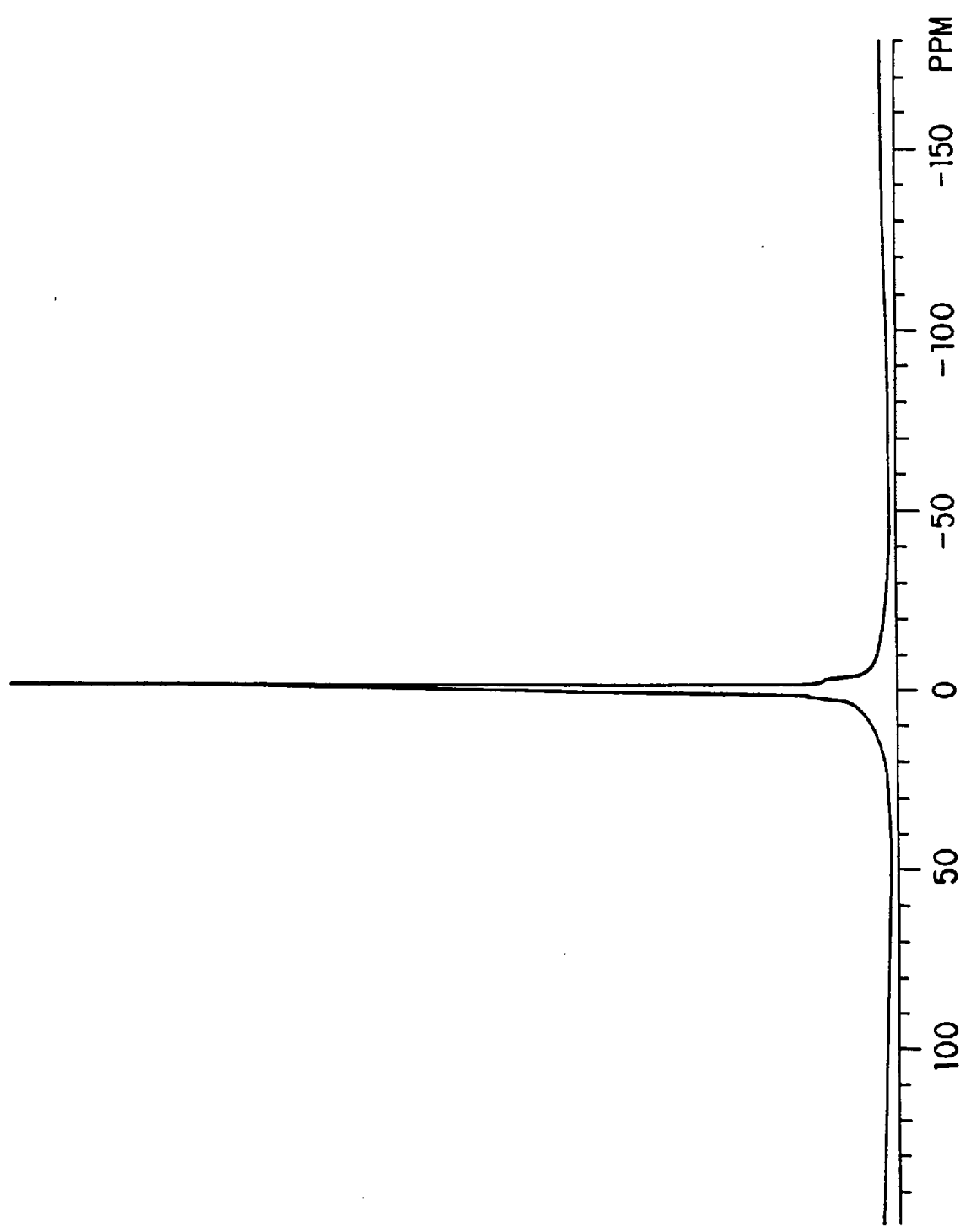


图 3

Figure 5

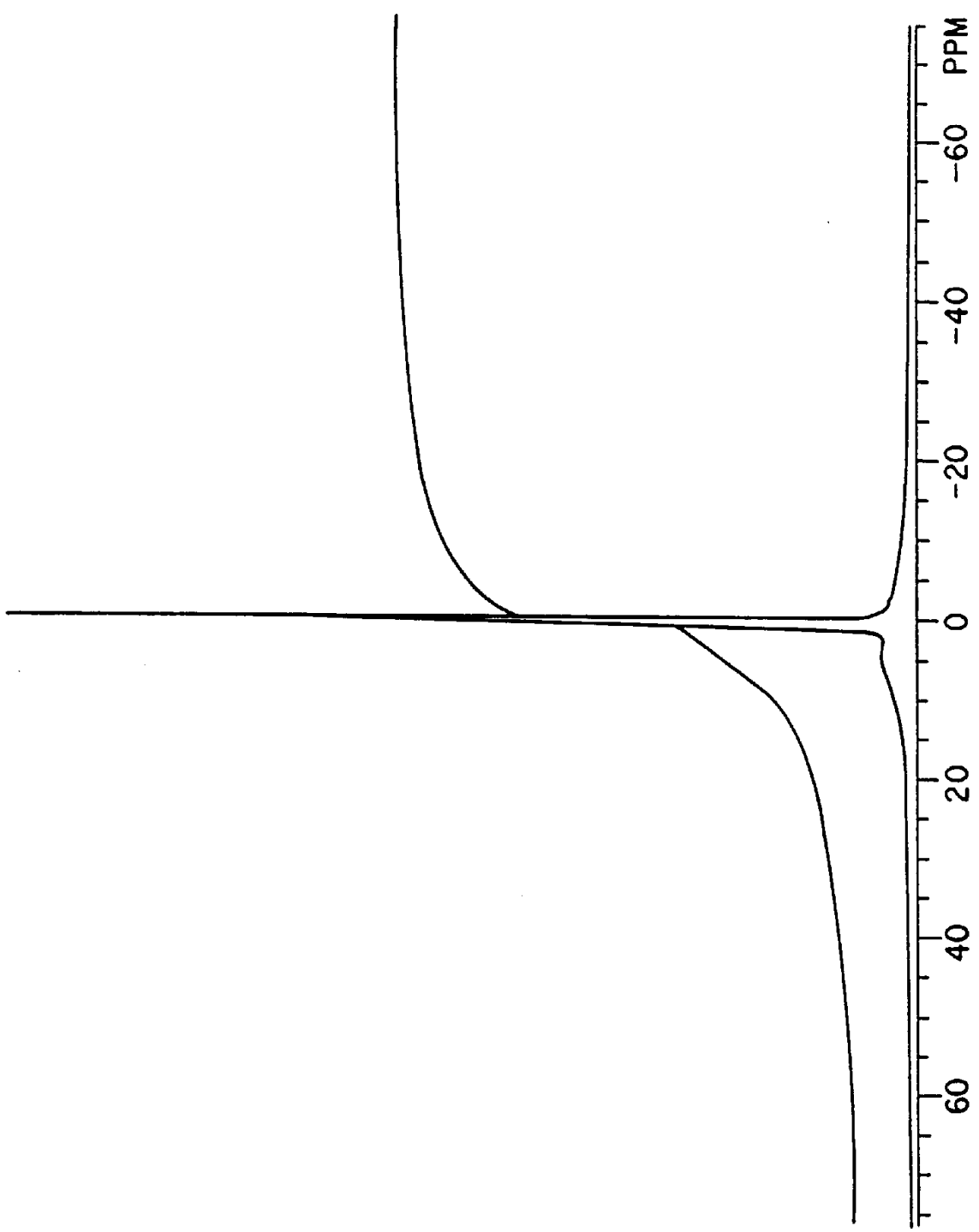


图 5

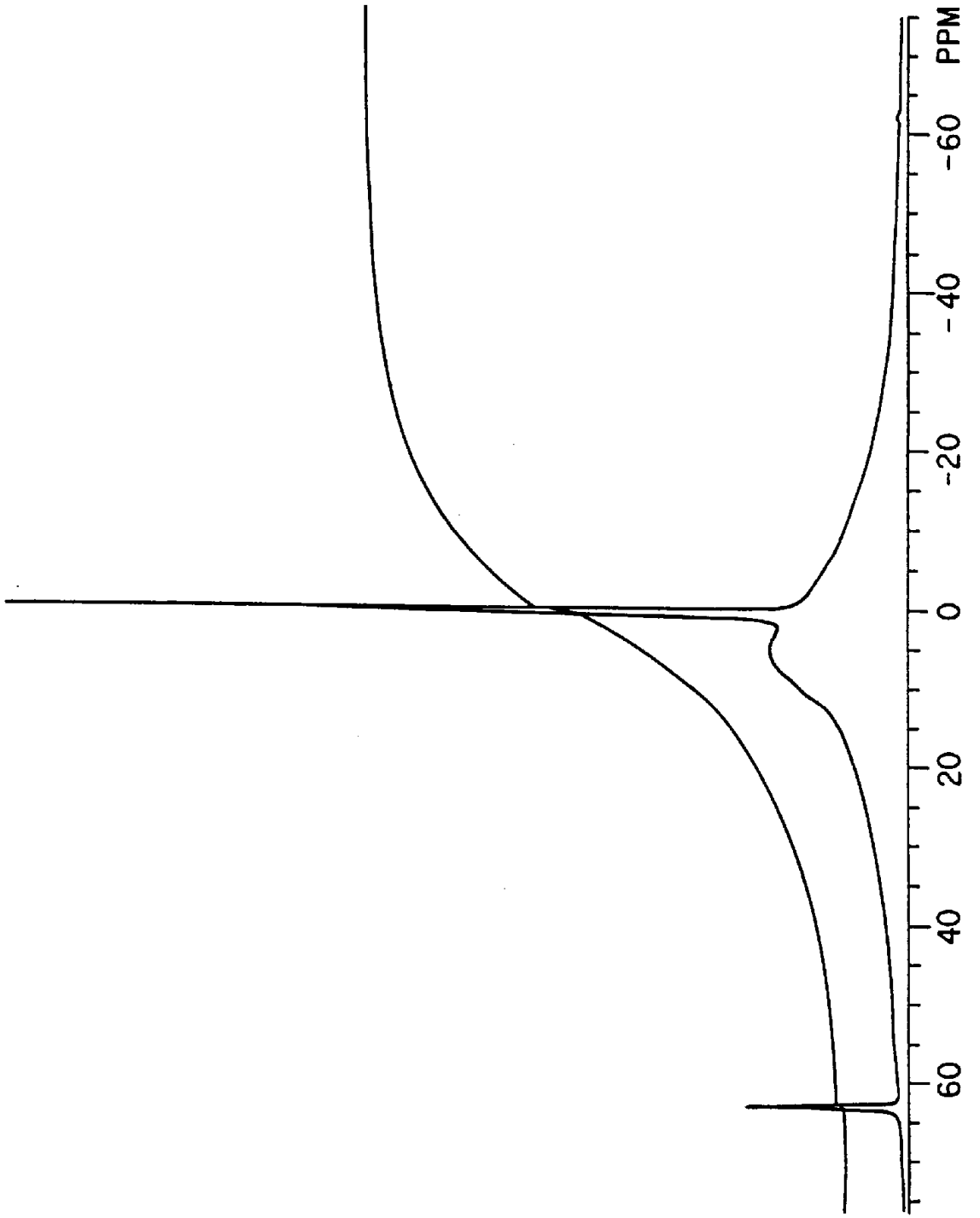


图 6

Figure 7

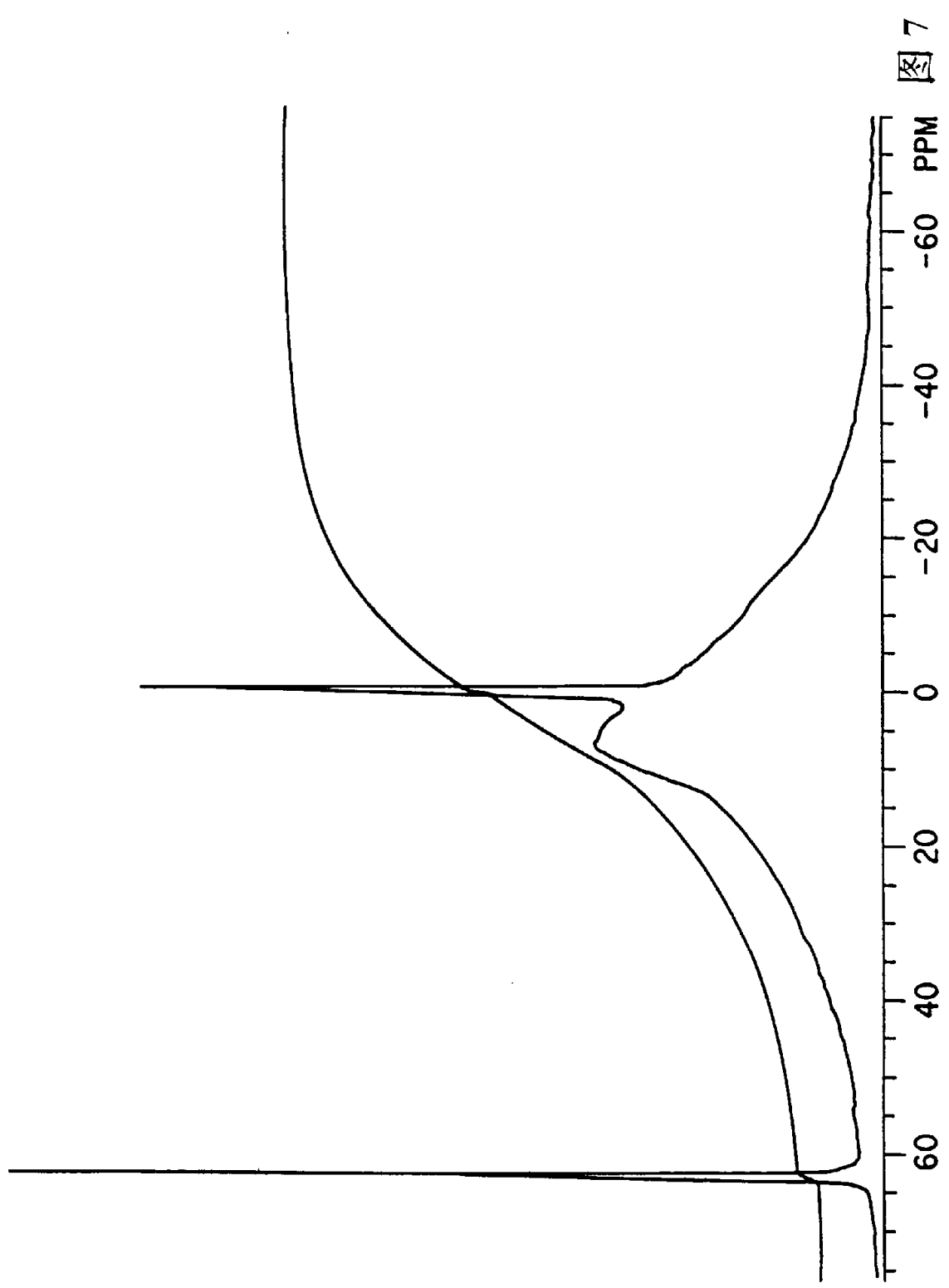
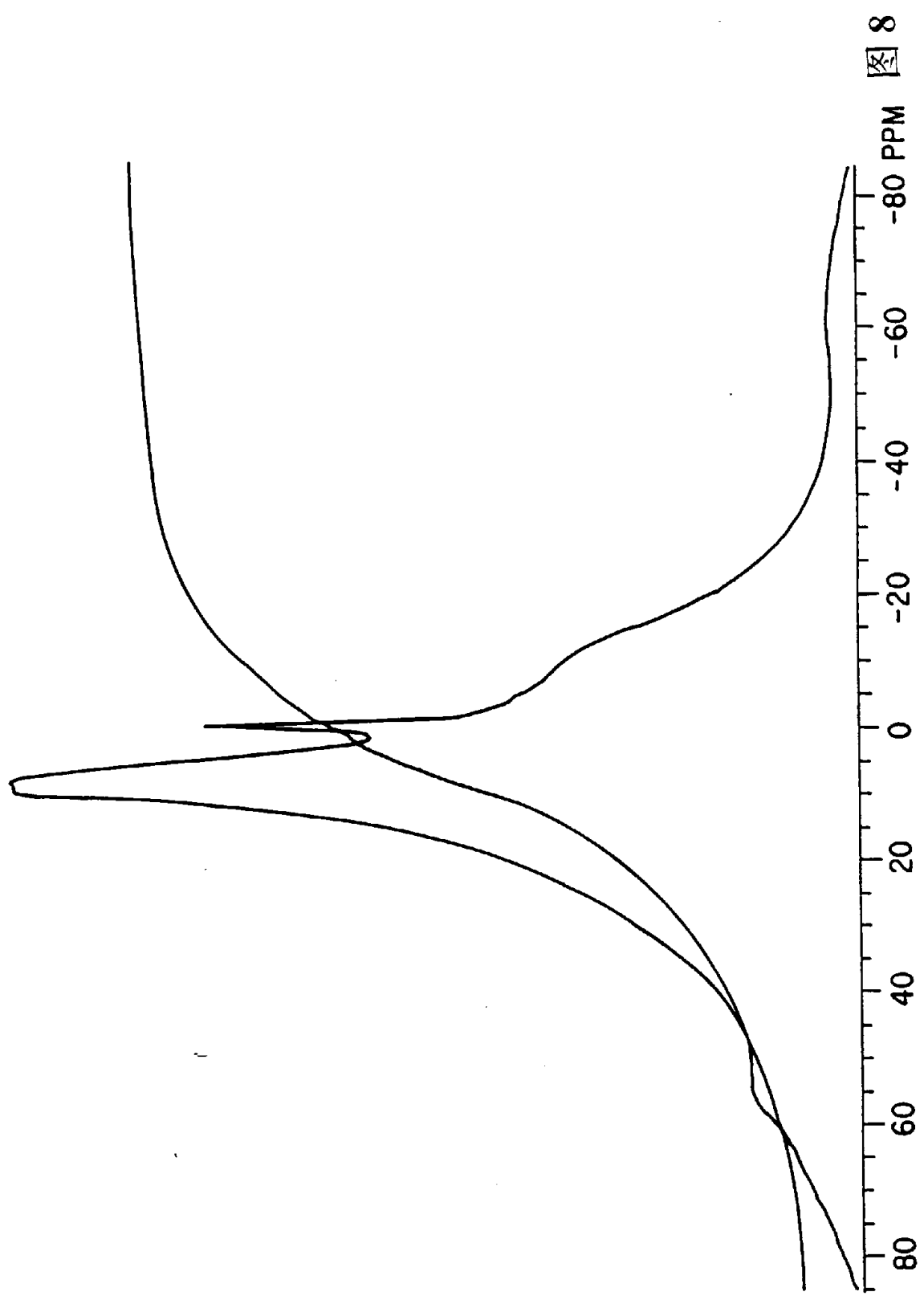


图 7

Figure 1



8