

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 903**

51 Int. Cl.:
C01F 11/02 (2006.01)
C01F 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04766319 .0**
96 Fecha de presentación: **27.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1663869**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Suspensión acuosa calco-magnesiana y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:
28.07.2003 BE 200300426

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

73 Titular/es:
**S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
(100.0%)
RUE CHARLES DUBOIS, 28
1342 OTTIGNIES-LOUVAIN-LA-NEUVE, BE**

72 Inventor/es:
**DIAZ CHAVEZ, LUIS ALFREDO;
SALTER, TIMOTHY L.;
HABIB, ZIAD y
LANGELIN, HENRI-RENÉ**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 389 903 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Suspensión acuosa calco-magnesiana y su procedimiento de preparación.

La presente invención se refiere a una suspensión acuosa calco-magnesiana y a su procedimiento de preparación.

5 Un caso particular de suspensión acuosa calco-magnesiana es la lechada de cal, que es una suspensión fluida de cal apagada, denominada igualmente cal hidratada (hidróxido de calcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$) que evidentemente puede comprender impurezas, especialmente sílice, alúmina u óxido de magnesio a nivel de un pequeño porcentaje. Dicha suspensión se obtiene por extinción de cal viva (óxido de calcio - CaO) con un gran exceso de agua o por mezcla de cal apagada y una masa de agua varias veces superior. La suspensión resultante se caracteriza por la concentración de materia sólida y la distribución del tamaño de las partículas en suspensión. Estas dos características determinan las propiedades de la lechada, principalmente su viscosidad y su reactividad.

La viscosidad es una propiedad determinante en cuanto a la aplicación y manipulación (bombeo, transporte por conducto,...) de la suspensión. Con este fin, la experiencia ha permitido establecer que es deseable no sobrepasar una viscosidad dinámica de 1,2 Pa.s. De una manera general, la viscosidad aumenta cuando aumenta la concentración de materia sólida y cuando disminuye el tamaño de las partículas en suspensión.

15 La reactividad de una lechada de cal es una medida de la velocidad de disolución de las partículas durante la dilución de la lechada en un volumen importante de agua desmineralizada. Esta medida, basada en el registro de la evolución de la conductividad de la fase líquida resultante, se ha puesto a punto para el control de la reactividad de las lechadas de cal destinadas al ablandamiento de aguas potables (v. Van Eckeren et cons. Improved milk-of-lime for softening of drinking water : the answer to the carry-over problem, in Aqua, 1.994, 43 (1), pág. 1-10).

20 La reactividad de la lechada de cal es igualmente importante para toda operación de neutralización o floculación.

Se sabe que la velocidad de solubilización de las partículas de cal es tanto más rápida cuanto que el tamaño de las partículas es reducido. Además, una gran finura de las partículas reduce generalmente la sedimentación de la fase sólida de la suspensión.

25 De manera general, es económicamente ventajoso poder aumentar la concentración de lechada de cal para reducir los costes de transporte y el tamaño de los equipos (depósitos de almacenamiento, bombas,...).

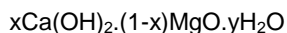
Se comprende la dificultad de conciliar viscosidad deficiente, concentración elevada y reducción del tamaño de las partículas en suspensión.

30 Se sabe mejorar la concentración de la lechada de cal por adición de un agente dispersante, en presencia de una cantidad deficiente de un hidróxido de metal alcalino [patente de EE.UU. 5 616 283, patente de EE.UU. 4 849 128, patente de EE.UU. 4 610 801]. Este modo de preparación permite alcanzar concentraciones superiores a 40% de materia seca, con una viscosidad dinámica inferior a 1,2 Pa.s. Sin embargo, la utilización de dispersante es costosa e incompatible con ciertas aplicaciones.

35 Se sabe igualmente aumentar la concentración en fase sólida en la suspensión, mientras se limita el aumento de viscosidad, por incorporación de cal apagada que presenta un tamaño de partículas más grueso o por extinción de la cal viva en condiciones favorables para el crecimiento de los granos, por ejemplo, por limitación del aumento de temperatura durante la extinción, por adición de aditivos tales como sulfatos, etc. [patente de Berna BE-1006655, patente de EE.UU. 4.464.353]. Dichas lechadas de cal son menos reactivas, lo que limita las utilidades. Por otro lado, estas suspensiones sedimentan más rápidamente, si no se adiciona ningún dispersante.

40 La presente invención tiene por objeto poner a punto una suspensión acuosa a base de cal o un compuesto de cal de viscosidad controlada, preferentemente baja, para poder aumentar la concentración de materia sólida y/o reducir el tamaño de las partículas en suspensión.

45 Este problema se resuelve, siguiendo la invención, por una suspensión acuosa calco-magnesiana que presenta partículas de materia sólida que tienen, antes de ponerlas en suspensión, una superficie específica, calculada según el método BET, que es inferior o igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, respondiendo las partículas de materia sólida de la suspensión acuosa calco-magnesiana a la fórmula siguiente:



donde

$$0 < x \leq 1 \text{ e}$$

$$y \leq (1-x),$$

50 siendo x e y fracciones molares, teniendo esta suspensión una viscosidad dinámica inferior o igual a 1,2 Pa.s y

presentando una proporción de materia sólida superior a 25% en peso, presentando dichas partículas de materia sólida de esta suspensión acuosa:

a) una superficie específica calculada según el método BET, que es inferior o igual a $8 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ o

5 b) una dimensión granulométrica d_{98} inferior a 20 micrómetros, preferentemente inferior o igual a 5 micrómetros.

Preferentemente x tiene un valor de 0,8 a 1, completamente ventajoso de 1.

10 Dicha suspensión se puede preparar poniendo en suspensión una materia sólida calco-magnesiana que presenta partículas que tienen una superficie específica baja, inferior o igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, según la medida de adsorción de nitrógeno (método BET). Se ha encontrado sorprendentemente que una suspensión acuosa de dicho tipo de materia sólida calco-magnesiana podía alcanzar una viscosidad muy baja y entonces de colorario permitía aumentar mucho la concentración de materia sólida de la suspensión, lo que no era posible antes, o incluso reducir el tamaño de las partículas en suspensión y obtener pues una lechada concentrada y reactiva. De hecho ha sido posible por la invención poner de manifiesto una relación directa entre la superficie específica de las partículas en suspensión y la viscosidad de estas suspensiones, en condiciones idénticas de concentración y de tamaño de las partículas.

15 Se puede observar que una cal hidratada que presenta dicha superficie específica no se ha conocido hasta hace poco. Se puede obtener especialmente por extinción de cal viva en presencia de CaCl_2 (v. Holmberg, J., Slaking of lime, documento consultado en el sitio de internet <<http://server1.chemeng.lth.se/exjobb/009.pdf>> en junio de 2.003) o un dispersante (v. patente japonesa JP 11 -139850).

20 Se puede prever también una extinción de CaO en presencia de MgCl_2 , seguido de deshidratación y secado (patente de EE.UU. A -5.422.092).

En la patente europea EP-A-1077199 se describe un polvo de hidróxido de calcio tratado superficialmente por un tensioactivo aniónico que presenta una superficie específica BET de 7 a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Siguiendo una forma de realización de la invención, las partículas de materia sólida tienen una superficie específica según el método BET inferior o igual a $8 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 La suspensión presenta ventajosamente una viscosidad dinámica inferior o igual a 1,2 Pa.s, preferentemente inferior o igual a 1,0 Pa.s.

En estas condiciones es posible obtener una suspensión siguiendo la invención que presente proporciones de materia sólida superiores a 25% y ventajosamente superiores a 40% y/o dimensiones granulométricas d_{98} inferiores a 20 micrómetros, preferentemente iguales o inferiores a 5 micrómetros.

30 Las partículas de la suspensión siguiendo la invención pueden estar formadas pues por cal hidratada únicamente, pero también por un compuesto mixto formado por cal hidratada y magnesita, que puede estar totalmente o parcialmente hidratada o incluso no hidratada. Esta materia calco-magnesiana puede contener evidentemente además impurezas, como se mencionó anteriormente a propósito de la cal hidratada.

35 Otras formas de realización del producto y del procedimiento siguiendo la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

La invención se va a describir ahora de manera más detallada con ayuda de ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

40 Se prepararon tres lechadas de cal concentradas por mezcla a 20°C de 10 l de agua y 5 kg de cal hidratada. Una de estas cales presenta una superficie específica de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ y las otras dos, conforme a la presente invención, una superficie específica respectivamente de 10 y $5 \text{ m}^2/\text{g}$. La superficie específica se mide por adsorción de nitrógeno, según el método BET. La mezcla se mantiene bajo agitación mecánica durante 30 minutos.

45 Para obtener lechadas de cal de distribución granulométrica comparable, se tamizan a $200 \mu\text{m}$; el filtrado experimenta eventualmente una molienda húmeda, en un molino de bolas de vidrio de diámetro comprendido entre 0,5 y 0,8 mm. La distribución de tamaños de partícula se mide por medio de un granulómetro láser; estas distribuciones se caracterizan en términos de d_{50} , d_{90} y d_{98} , valores interpolados de la curva de distribución de tamaños de partícula. Las dimensiones d_{50} , d_{90} y d_{98} , corresponden a las dimensiones para las que respectivamente el 50%, 90% y 98% de las partículas son inferiores a dichas dimensiones.

50 El porcentaje de materia sólida en las suspensiones se ajusta por dilución, de manera que se obtienen al principio de cada cal hidratada 3 lechadas, conteniendo respectivamente 20%, 25% y 30% de materia sólida. La viscosidad de esta lechadas de cal se mide por un viscosímetro «Brookfield DV III Rheometer», con aguja $n^\circ 3$ a 100 vueltas/min.

Los valores de superficie específica de 3 cales hidratadas utilizadas para la preparación de las lechadas de cal así como las características granulométricas y viscosidades de las suspensiones correspondientes se recogen en la tabla 1

Lechada	Superficie específica [m ² /g]	Caracterización Granulométrica [μm]			Viscosidad a diferente % de sólidos [Pa.s]		
		d ₅₀	d ₉₀	d ₉₈	20% sólidos	25% sólidos	30% sólidos
1	20	3	10	18	1,00	> 1,5	>2
2	10	3	9	17	0,16	0,35	0,60
3	5	3	10	18	0,08	0,18	0,30

5

Tabla 1. Superficie específica de 3 cales hidratadas utilizadas para la preparación de lechadas de cal así como las características granulométricas y las viscosidades de las suspensiones correspondientes. Caso de suspensiones de partículas que tienen un d₉₈ de 17 a 18 μm.

10 De manera previsible, se constata que a granulometría comparable y a superficie específica idéntica, la viscosidad aumenta en función de la concentración. Por el contrario, cualquiera que sea la proporción de materia sólida, la viscosidad disminuye mucho en función de la superficie específica de la cal hidratada. En particular, cuando la concentración de sólidos de la suspensión es de 20%, la viscosidad disminuye de 1 a 0,08 Pa.s cuando la superficie específica de la cal hidratada de base disminuye de 20 a 5 m²/g, a granulometría comparable.

15 Por otra parte, cuando la superficie específica es de 20 m²/g, la concentración de materia sólida debe ser inferior a 25% para conservar una viscosidad aceptable (1,2 Pa.s). Por el contrario, se obtienen fácilmente lechadas de cal al 30% de materia sólida y viscosidad reducida (0,6 Pa.s), cuando la superficie específica de la cal hidratada es igual o inferior a 10 m²/g, según la presente invención.

Ejemplo 2

20 Se han preparado tres lechadas de cal concentradas según el modo de operación presentado en el ejemplo 1, una partiendo de una cal hidratada cuya superficie específica es de 15 m²/g y las otras dos conforme a la presente invención, partiendo de 2 cales hidratadas, cuya superficie específica es respectivamente 10 y 5 m²/g. Como en el ejemplo 1, las partículas en suspensión son de granulometrías comparables pero más finas. En el ejemplo 2, la concentración de materia seca se ha ajustado igualmente por dilución pero de manera que se obtuviera 15%, 20% y 25% de materia seca. Los resultados se presentan en la tabla 2.

25

Lechada	Superficie específica [m ² /g]	Caracterización granulométrica [μm]			Viscosidad a diferente % de sólidos [Pa.s]		
		d ₅₀	d ₉₀	d ₉₈	15% sólidos	20% sólidos	25% sólidos
1	15	1,5	3	5	1,00	>2	-
2	10	1,5	3,1	5	0,18	0,30	0,50
3	5	1,6	3	5	0,05	0,12	0,25

Tabla 2. Superficie específica de 3 cales hidratadas utilizadas para la preparación de lechadas de cal así como las características granulométricas y las viscosidades de las suspensiones

correspondientes. Caso de suspensiones de partículas que tienen un d_{98} de 5 μm .

Los resultados de la tabla 2 concuerdan con los del ejemplo 1 : a igual proporción de sólidos y granulometría comparable ($d_{98} = 5 \mu\text{m}$), la viscosidad de la lechada de cal disminuye cuando la superficie específica de la cal hidratada utilizada disminuye. Por otro lado y como se esperaba, resulta de la comparación de las tablas 1 y 2 para las cales hidratadas a 5 y 10 m^2/g y con un contenido en materia sólida de 20% y 25%, que la viscosidad de las lechadas de cal aumenta con la disminución del tamaño de las partículas.

En este ejemplo 2, se constata que la obtención de una lechada de viscosidad inferior a 1,2 Pa.s con un contenido en materia sólida igual o superior al 20% no es posible partiendo de una cal hidratada de gran finura ($d_{98}=5 \mu\text{m}$) que si posee una superficie específica inferior o igual a 10 m^2/g , según la presente invención.

Ejemplo 3

Partiendo de tres lechadas de cal concentradas del ejemplo 1, se procede a una dilución para ajustar la viscosidad a un valor comprendido entre 1 y 1,2 Pa.s. Se determinó a continuación la concentración de materia seca correspondiente. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Lechada	Superficie específica [m^2/g]	Caracterización granulométrica [μm]			Viscosidad [Pa.s]	Proporción de sólidos
		d_{50}	d_{90}	d_{98}		
1	20	3	10	18	1,00	20%
2	10	3	9	17	1,00	32%
3	5	3	10	18	1,10	40%

Tabla 3. Comparación de proporciones de sólido para las lechadas de cal con una viscosidad comprendida entre 1 y 1,2 Pa.s. Caso de suspensión que presenta un d_{98} de 17 a 18 micrómetros.

A distribución de tamaños de partícula y viscosidad comparables, el contenido en materia seca es tanto más elevado cuanto que la superficie específica de la cal hidratada es reducida. Así, es posible, sin dispersante, doblar la proporción de materia sólida de 20% a 40%, si se reduce la superficie específica de la cal hidratada de 20 a 5 m^2/g , según la presente invención.

Ejemplo 4

De manera análoga al ejemplo 3, las tres lechadas de cal concentradas del ejemplo 2 se diluyeron para ajustar la viscosidad a un valor comprendido entre 1 y 1,2 Pa.s. Se determinó a continuación la concentración de materia seca correspondiente. Los resultados se presentan en la tabla 4.

Lechada	Superficie específica [m^2/g]	Caracterización granulométrica [μm]			Viscosidad [Pa.s]	Proporción de sólidos
		d_{50}	d_{90}	d_{98}		
1	15	1,5	3	5	1,00	15%
2	10	1,5	3,1	5	1,00	28%
3	5	1,6	3	5.	1,20	35%

Tabla 4. Comparación de las proporciones de sólidos para las lechadas de cal con una viscosidad comprendida entre 1 y 1,2 Pa.s. Caso de suspensiones de partículas que presentan un d_{98} de 5

micrómetros.

Las conclusiones del ejemplo 3 se aplican igualmente para las lechadas de cal de más grande finura granulométrica ($d_{98} = 5 \mu\text{m}$). El contenido en materia sólida, de 15% para una cal apagada de $15 \text{ m}^2/\text{g}$, alcanza el 35% para una cal hidratada de $5 \text{ m}^2/\text{g}$, según la presente invención.

5

Ejemplo 5

El objeto de este ejemplo es validar la presente invención con respecto a una lechada de cal concentrada, obtenida industrialmente según un procedimiento conocido de fabricación (adición de agente dispersante). La lechada de cal industrial se prepara partiendo de una cal hidratada de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie específica y presenta una viscosidad de 1,2 Pa.s. Esta suspensión se compara con una lechada de cal preparada según la presente invención con una cal hidratada de superficie específica igual a $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Las características de dos lechadas de cal se presentan en la tabla 5.

Lechada	Superficie específica [m^2/g]	Caracterización granulométrica [μm]			Viscosidad [Pa.s]	Proporción de sólidos
		d_{50}	d_{90}	d_{98}		
industrial (+dispersante)	20	12	80	150	1,20	45%
según la invención	5	4	50	130	1,20	45%

Tabla 5. Comparación de las características de dos lechadas con alta proporción de materia sólida.

Es pues posible obtener sin dispersante, según la presente invención, una lechada de cal de igual viscosidad (1,2 Pa.s) e igual proporción de materia sólida (45%) que una lechada industrial a muy alta concentración obtenida por adición de dispersante. Se observa además que la lechada de cal según la invención presenta una finura más grande para igual valor de la viscosidad. Además, no contiene ningún dispersante, lo que reduce el coste de producción y hace compatible la utilización en un número más grande de aplicaciones.

20

Ejemplo 6

Se prepararon tres lechadas de cal según el modo de operación del ejemplo 1, partiendo de una cal hidratada con una superficie específica de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ pero una distribución de tamaños de partícula diferente y con un contenido en materia sólida de 34% a 45%. Se midió la viscosidad de estas lechadas de cal, justo después de su preparación (viscosidad inicial) y después de 7 días, durante los cuales se mantienen con agitación. Las características de las tres lechadas de cal se presentan en la tabla 6.

25

Lechada	Superficie específica [m^2/g]	Caracterización Granulométrica [μm]			Viscosidad inicial	Viscosidad después de 7 días	Proporción de sólidos
		d_{50}	d_{90}	d_{98}	[Pa.s]	[Pa.s]	
1	5	4	50	130	1,15	1,15	45%
2	5	3	10	18	1,00	1,10	39%
3	5	1,6	3	5	1,20	1,15	34%

Tabla 6. Estabilidad en el tiempo de las lechadas a base de cal hidratada con superficie específica reducida.

5 No se observa ninguna evolución significativa de la viscosidad en el intervalo de tiempo considerado. Las lechadas de cal, preparadas según la presente invención, pueden ser objeto de un almacenamiento temporal antes de su utilización, sin perjuicio de su facilidad de aplicación.

Ejemplo 7

Se prepararon tres lechadas de cal según el modo de operación del ejemplo 1, partiendo de una cal hidratada de superficie específica 5, 10 y 15 m²/g para obtener lechadas de cal muy finas, consideradas por tanto muy reactivas.

10 Se determinó la reactividad por medida de la velocidad de disolución de una cantidad conocida de granos de cal en suspensión, en condiciones muy diluidas. Más precisamente, se trata de medir el tiempo « t₉₀ » necesario para alcanzar un valor de conductividad, que corresponde al 90% de la conductividad máxima, que corresponde al valor de equilibrio de disolución.

15 El ensayo se realiza como sigue: se añaden instantáneamente 5 cm³ de lechada de cal, diluida al 2% de materia seca, a 700 cm³ de agua desmineralizada, termostatzada a 25°C y mantenida con agitación a 400 vueltas/min. La evolución de la conductividad se midió cada 0,3 s, hasta la obtención de un valor estable de la conductividad. El valor de t₉₀ se interpola del registro de la curva de conductividad.

Las lechadas de cal poco reactivas tienen un valor de t₉₀ de varias decenas de segundos; por el contrario, una lechada de cal se puede considerar como muy reactiva, cuando t₉₀ es inferior a 3 s.

20 Los resultados de los ensayos de reactividad, aplicados a las tres lechadas de cal, descritas anteriormente, figuran en la tabla 7.

Lechada	Superficie específica [m ² /g]	Caracterización granulométrica [μm]			t ₉₀
		d ₅₀	d ₉₀	d ₉₈	[s]
1	15	1,5	3	5	2,1
2	10	1,5	3,1	5	2,2
3	5	1,6	3	5	2,3

Tabla 7. Resultados del ensayo de reactividad en función de la superficie específica de la cal hidratada. Caso de una cal de gran finura (d₉₈ = 5 μm).

25 Se observa que el valor de la reactividad (t₉₀) es independiente de la superficie específica de la cal hidratada aplicada para la preparación de lechada.

Se debe entender que la presente invención no está limitada de ninguna manera a los modos de realización descritos anteriormente y que se pueden aportar modificaciones sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

30

REIVINDICACIONES

1. Suspensión acuosa calco-magnesiana que presenta partículas de materia sólida que, antes de ser suspendidas, presentan una superficie específica, calculada según el método BET, que es inferior o igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, respondiendo las partículas de materia sólida a la fórmula:



donde

$0 < x \leq 1$ e

$y \leq (1-x)$,

10 siendo x e y fracciones molares, teniendo esta suspensión una viscosidad dinámica inferior o igual a $1,2 \text{ Pa.s}$ y presentando una proporción de materia sólida superior a 25% en peso, caracterizada por que dichas partículas de materia sólida de esta suspensión acuosa presentan:

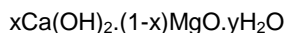
a) una superficie específica calculada según el método BET, que es inferior o igual a $8 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ o

b) una dimensión granulométrica d_{98} inferior a 20 micrómetros, preferentemente igual o inferior a 5 micrómetros.

15 2. Suspensión según la reivindicación 1, caracterizada por que posee una viscosidad dinámica inferior o igual a $1,0 \text{ Pa.s}$.

3. Suspensión según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada por que presenta una proporción de materia sólida superior a 40%.

20 4. Procedimiento de preparación de suspensión acuosa calco-magnesiana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que comprende poner en suspensión en un medio acuoso una materia sólida calco-magnesiana que presenta partículas que tienen una superficie específica, calculada según el método BET, que es inferior o igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, respondiendo las partículas de materia sólida a la fórmula:



donde

25 $0 < x \leq 1$ e

$y \leq (1-x)$,

siendo x e y fracciones molares, para obtener una proporción de materia sólida superior a 25% en peso, presentando las partículas de la suspensión acuosa formadas:

30 a) una superficie específica calculada según el método BET, que es inferior o igual a $8 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ o

b) una dimensión granulométrica d_{98} inferior a 20 micrómetros, preferentemente igual o inferior a 5 micrómetros.