

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 248**

51 Int. Cl.:

C01F 11/18 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2010 E 10188840 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2447213**

54 Título: **Producción de carbonato de calcio precipitado de alta pureza**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.07.2015

73 Titular/es:

**OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**TAVAKKOLI, BAHMAN;
SÖTEMANN, JÖRG;
POHL, MICHAEL y
SCHMÖLZER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 540 248 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

Producción de carbonato de calcio precipitado de alta pureza

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de carbonato de calcio precipitado de alta pureza.

- 5 El carbonato de calcio es uno de los aditivos usados más comúnmente en las industrias del papel, la pintura y el plástico. Aunque habitualmente se usa carbonato de calcio triturado (GCC) que se produce de manera natural como carga en muchas aplicaciones, puede prepararse carbonato de calcio precipitado (PCC) producido de manera sintética a medida con respecto a su morfología y tamaño de partícula permitiendo que estos materiales satisfagan funciones adicionales.
- 10 Sin embargo, los procedimientos de producción de PCC conocidos comúnmente que incluyen las etapas de calcinar carbonato de calcio en bruto, apagarlo con agua y posteriormente precipitar carbonato de calcio haciendo pasar dióxido de carbono a través de la suspensión de hidróxido de calcio resultante, necesitan materiales de partida de alta calidad ya que no hay ningún método razonable para separar las impurezas de la materia prima durante este procedimiento.
- 15 Hay numerosos enfoques en la técnica anterior para producir carbonato de calcio que tiene determinadas propiedades tales como alta pureza, la mayoría de los cuales se centran, sin embargo, en esta única propiedad, mientras que los procedimientos no permiten controlar completamente también otras propiedades tales como forma cristalina, tamaño de partícula, etc., o se producen a menudo altas cantidades de desechos mediante tales procedimientos conocidos.
- 20 En la solicitud de patente china n.º 1757597, se describe un procedimiento para preparar carbonato de calcio superfino poroso. Esto se logra preparando una disolución acuosa de cloruro de calcio, así como, por separado, una disolución acuosa de hidrogenocarbonato de amonio y dióxido de carbono, y haciendo reaccionar estas disoluciones en una reacción de colisión, que es una reacción bastante compleja en la práctica, al mismo tiempo que se controla el flujo y la temperatura, dando como resultado la formación de carbonato de calcio precipitado superfino poroso que
- 25 tiene una alta área superficial específica. Las aguas madre que contienen cloruro de amonio se reutilizan para disolver cloruro de calcio en las mismas, pero el cloruro de amonio no se usa como reactante como tal. Por tanto, el procedimiento según el documento CN 1757597 comienza con un material de partida de alta calidad, en el que se logran particularmente una alta porosidad y alta finura mediante el tipo específico de reacción de colisión. Los desechos, entre otros disolución de cloruro de amonio, no se reutilizan como reactante, sino simplemente como
- 30 disolvente, lo que conducirá a un enriquecimiento de carbonato de amonio no sólo en la disolución, sino también en el producto final, hasta que se separa. No se hace mención en este documento a la obtención de carbonato de calcio precipitado que tiene una alta pureza y una estructura cristalina definida.

La solicitud de patente japonesa JP 2007-161515 se refiere a un método para producir carbonato de calcio, en el que se reduce el contenido de impurezas, particularmente, el contenido de estroncio. El método comprende las siguientes etapas: (A) una etapa de disolución, en la que se añade una disolución acuosa de ácido clorhídrico, ácido

35 nítrico, cloruro de amonio o nitrato de amonio a una suspensión acuosa, para disolver hidróxido de calcio; (B) una etapa de precipitación, en la que se añade amoníaco acuoso a la disolución de una sal de calcio obtenida en la fase de disolución y el pH del líquido se aumenta hasta más de 12, para precipitar las impurezas junto con la precipitación de hidróxido de calcio; (C) una etapa de separación sólido-líquido, en la que se separan las impurezas precipitadas y una disolución acuosa de sal de calcio; (E) una etapa de precipitación, en la que se sopla gas dióxido de carbono en la disolución acuosa separada de sal de calcio, para precipitar carbonato de calcio; y (F) una etapa de recuperación, en la que se recupera el carbonato de calcio precipitado. Por tanto, el procedimiento del documento JP 2007-161515 es bastante complicado y no es realmente respetuoso con el medio ambiente al usar compuestos tales como ácido

40 clorhídrico y nítrico, y nitratos, que no retornan al ciclo de reacción. Además la separación de hidróxidos de metal precipitados conjuntamente de hidróxido de calcio se realiza basándose en el diferente comportamiento de disolución de los hidróxidos a temperaturas elevadas, lo que no es muy preciso y requiere un alto consumo de energía. Además, no se da información sobre cómo obtener estructuras cristalinas específicas del carbonato de calcio precipitado.

El documento FR 1 603 527 se refiere al enriquecimiento de minerales que contienen fosfatos. Se describe que se tritura en primer lugar mineral que contiene carbonato y fosfato de calcio y se calcina, que la mezcla obtenida a partir de la etapa de calcinación se trata con cloruro de amonio y se disuelve dando como resultado la formación de cloruro de calcio, y que la disolución de cloruro de calcio se separa de los fosfatos insolubles, y se hace reaccionar con amoníaco y dióxido de carbono dando como resultado la precipitación de carbonato de calcio y la formación de cloruro de amonio dando como resultado un carbonato de calcio muy puro, que se separa mediante filtración,

55 mientras que el cloruro de amonio se recircula. Sin embargo, este documento no se refiere a la preparación de carbonato de calcio precipitado que implica la adición de cristales simiente a la disolución de cloruro de calcio antes de la carbonatación que conduce a la precipitación de cristales en una determinada forma e intervalo de tamaño de

partícula.

5 El documento US 5.695.733 describe la preparación de partículas de PCC novedosas mediante un procedimiento que comprende una primera etapa de formar una mezcla de reacción que contiene un material simiente compuesto por partículas de PCC escalenoédricas diferenciadas que resultan de la introducción de dióxido de carbono en una suspensión acuosa de hidróxido de calcio, y una segunda etapa que comprende añadir una cantidad adicional de cal (Ca(OH)₂) esencialmente al mismo tiempo que un flujo de dióxido de carbono, es decir esencialmente de manera simultánea, a la mezcla de reacción de la etapa uno que contiene el material simiente escalenoédrico. Por tanto, según el documento US 5.695.733, se prepara carbonato de calcio mediante la introducción de dióxido de carbono en una disolución de hidróxido de calcio en dos etapas, una fase de simiente, en la que se precipita carbonato de calcio en condiciones controladas con el fin de formar cristales simiente, y una fase de crecimiento, en la que se continúa la reacción en presencia de los cristales simiente.

15 Por tanto, hay una necesidad continua de procedimientos que proporcionen PCC de alta pureza con estructuras definidas, y que permitan un control de varias propiedades deseadas de PCC, en los que el material de partida pueda ser un material de baja calidad, que de otro modo se depositaría debido a su baja calidad, que sea ventajoso especialmente desde un punto de vista medioambiental y con respecto a las demandas crecientes de procedimientos sostenibles.

Además un objeto de la presente invención es por una parte producir la menor cantidad posible de desechos, por otra parte reutilizar la mayor cantidad posible de desechos, que pueden recircularse o alimentarse a otras aplicaciones.

20 Se encontró sorprendentemente que mediante el procedimiento de la presente invención pueden transformarse carbonatos de baja calidad en carbonatos de calcio precipitados muy puros con un brillo excelente y una estructura definida.

Por tanto, según el procedimiento de la presente invención, es posible separar esencialmente todas las impurezas del material de partida independientemente de la calidad o los tipos de materia prima.

25 Por consiguiente, el objeto anterior se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de carbonato de calcio precipitado que comprende las etapas de:

a) proporcionar y calcinar material que comprende carbonato de calcio;

b) apagar el producto de reacción obtenido a partir de la etapa a) con una disolución acuosa de cloruro de amonio;

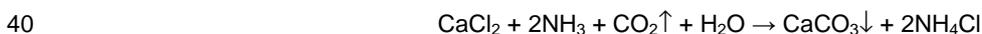
c) separar los componentes insolubles de la disolución de cloruro de calcio obtenida a partir de la etapa b);

30 d) carbonatar la disolución de cloruro de calcio obtenida a partir de la etapa c);

e) separar el carbonato de calcio precipitado obtenido a partir de la etapa d), en el que se añaden cristales simiente a la disolución de cloruro de calcio obtenida a partir de la etapa c) antes de la etapa d).

35 El procedimiento según la presente invención proporciona un carbonato de calcio precipitado de alta pureza, en el que las impurezas minerales presentes en el material de alimentación se separan fácilmente, y en el que no se producen esencialmente subproductos o residuos no deseados.

Las reacciones químicas que subyacen al procedimiento anterior pueden resumirse de la siguiente forma, en las que "Imp" significa la cantidad de impurezas no deseadas, principalmente coloreadas:



En la etapa a), se proporciona un material de alimentación, que comprende carbonato de calcio, y se calcina. La calcinación es un procedimiento de tratamiento térmico aplicado a materiales que contienen carbonato de calcio con el fin de producir una descomposición térmica dando como resultado la formación de óxido de calcio y dióxido de carbono gaseoso.

Una ventaja especial de la presente invención es que para este fin también pueden usarse materiales que comprenden carbonato de calcio de baja calidad, que habitualmente no son adecuados para la producción de cargas y pigmentos de alta calidad, y por tanto se depositan como material residual.

5 Los materiales que comprenden carbonato de calcio que pueden usarse como materiales de alimentación en el presente procedimiento pueden ser cualquier material que comprenda carbonato de calcio tales como los seleccionados del grupo que comprende carbonatos de calcio precipitados; minerales naturales que contienen carbonato de calcio tales como mármol, piedra caliza y creta, y minerales de carbonato alcalinotérreo mixtos que comprenden carbonato de calcio tales como dolomita, o fracciones ricas en carbonato de calcio de otras fuentes, cualquiera de los cuales puede comprender diversas impurezas, por ejemplo de manera que pueden quemarse hasta obtener dióxido de carbono, por ejemplo grafito u otras impurezas orgánicas, o, especialmente, impurezas que son insolubles en un entorno alcalino amoniacal, tales como silicatos, óxidos de hierro o hidróxidos de hierro.

Generalmente, en el contexto de la presente invención el término "impureza" se refiere a cualquier componente que no sea carbonato de calcio.

15 Por motivos de eficacia, se prefiere que el material de alimentación tenga un contenido mínimo en carbonato de calcio de al menos el 15% en peso, más preferiblemente de al menos el 50% en peso, especialmente de al menos el 75% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 90% en peso, por ejemplo el 98% en peso basado en el peso total del material de alimentación.

20 El carbonato de calcio se descompone a aproximadamente 1000°C en óxido de calcio (conocido comúnmente como cal viva). La etapa de calcinación etapa puede llevarse a cabo en condiciones y usando equipo bien conocidos por el experto en la técnica. Generalmente, la calcinación puede llevarse a cabo en hornos o reactores (en ocasiones denominados hornos de secado) de diversos diseños incluyendo hornos de cuba, hornos de secado rotatorios, hornos de múltiples fogones y reactores de lecho fluidizado.

25 El final de la reacción de calcinación puede determinarse, por ejemplo, monitorizando el cambio de densidad, el contenido en carbonato residual, por ejemplo mediante difracción de rayos x, o la reactividad de apagado mediante métodos comunes.

30 Posteriormente, al contrario de los procedimientos de producción de PCC habituales que usan sólo agua para apagar el óxido de calcio dando como resultado la formación de hidróxido de calcio insoluble, según el procedimiento de la presente invención, la etapa b) se lleva a cabo combinando el óxido de calcio obtenido a partir de la etapa a) con una disolución acuosa de cloruro de amonio, dando como resultado la formación de cloruro de calcio altamente soluble, mientras que las impurezas no deseadas contenidas inicialmente en el material de alimentación de carbonato de calcio permanecen insolubles o al menos son menos solubles que el cloruro de calcio en el medio alcalino amoniacal resultante, lo que permite una separación.

El cloruro de amonio usado en el procedimiento de la presente invención puede ser cualquier producto disponible comercialmente.

35 La concentración de disolución de cloruro de amonio es esencialmente no crítica. Sin embargo, por motivos de eficacia, se prefiere que sea bastante alta, por ejemplo 200 g de cloruro de amonio por litro de agua.

Con respecto a la cantidad de óxido de calcio, la razón molar de cloruro de amonio con respecto a óxido de calcio es preferiblemente de desde 1 : 1 hasta 8 : 1, más preferiblemente desde 1,5 : 1 hasta 4 : 1, por ejemplo desde 2 : 1 hasta 3 : 1.

40 El avance de la reacción puede observarse midiendo la conductividad de la mezcla de reacción, que inicialmente disminuye rápidamente y alcanza un nivel esencialmente constante en cuanto se ha completado la reacción. Además, puede monitorizarse mediante el control de la temperatura y la turbidez.

En la etapa c), las impurezas se separan como componentes insolubles en la disolución alcalina de cloruro de calcio formada en la etapa b), lo que puede lograrse mediante tamizado o sedimentación y decantación, y/o filtración.

45 Puede ser especialmente preferible llevar a cabo microfiltración (separación de partículas > 0,6 µm) o incluso nanofiltración (separación de partículas > 0,01 µm) posteriormente a cualquiera de estas etapas de separación, especialmente tras la sedimentación y decantación, con el fin de separar las impurezas coloreadas coloidales y los cristales simiente no deseados, y obtener productos de un brillo incluso superior. Las técnicas mencionadas pueden llevarse a cabo por medio de cualquier equipo conocido para tales fines.

50 Los componentes insolubles pueden flocularse antes de eliminarlos, mediante la adición de floculantes de alto peso molecular conocidos en la técnica para tales fines, pudiendo usarse floculantes catiónicos, aniónicos y/o floculantes

no iónicos, preferiblemente copolímeros a base de poli(ácido acrílico). Sin embargo, se prefiere el uso de floculantes aniónicos que proporcionan una floculación de impurezas tales como hidróxido de hierro preferiblemente en el plazo de segundos.

5 Los floculantes pueden añadirse en una cantidad de desde 1 hasta 50 ppm, preferiblemente de desde 2 hasta 40 ppm, más preferiblemente de desde 3 hasta 25 ppm y lo más preferiblemente de desde 5 hasta 15 ppm, basado en CaO seco.

Tras la separación, se obtiene un concentrado transparente y casi incoloro de cloruro de calcio fácilmente soluble.

10 Las impurezas que pueden separarse en la etapa c), por ejemplo, son impurezas que son insolubles o escasamente solubles en un entorno alcalino amoniacal, tales como silicatos, óxidos de hierro, hidróxidos de hierro, cloruro de magnesio, etc., e incluso los desechos pueden estar enriquecidos en iones manganeso o estroncio.

15 Una ventaja adicional del procedimiento de la presente invención es que estas impurezas, que se separan del ciclo de reacción como desechos, pueden usarse en otras aplicaciones, por ejemplo como material de base para fertilizantes o acondicionadores de suelo, ya que contienen altas cantidades de compuestos de cloruro de amonio. Otras aplicaciones podrían ser catalizadores, por ejemplo en aplicaciones de tierra de batán, o en cualquier otro uso, donde se use ventajosamente por ejemplo (óxido de) hierro finalmente dispersado como catalizador.

En la etapa d), la carbonatación de la disolución de cloruro de calcio obtenida a partir de la etapa c) da como resultado precipitación de carbonato de calcio puro.

20 La carbonatación puede llevarse a cabo alimentando dióxido de carbono gaseoso puro o gases técnicos que contienen al menos el 10% en vol. de dióxido de carbono en la disolución alcalina de cloruro de calcio. A este respecto, es posible usar cualquier gas de combustión técnico, siempre que no contenga ningún componente que produzca una reacción secundaria no deseada, o que introduzca nuevas impurezas en el procedimiento de la presente invención, tal como metales pesados o componentes sulfurosos.

La carbonatación se lleva a cabo por medios y en condiciones bien conocidos por el experto en la técnica.

25 La introducción de dióxido de carbono en la disolución alcalina de cloruro de calcio aumenta rápidamente la concentración de ión carbonato (CO_3^{2-}) y se forma carbonato de calcio.

30 Particularmente, la reacción de carbonatación puede controlarse fácilmente considerando las reacciones implicadas en el procedimiento de carbonatación. El dióxido de carbono se disuelve según su presión parcial formando iones carbonato a través de la formación de ácido carbónico (H_2CO_3) e iones hidrogenocarbonato (HCO_3^-) que son inestables en la disolución alcalina. Con la disolución continuada de dióxido de carbono, se consumen los iones hidróxido y aumenta la concentración de iones carbonato hasta que la concentración de carbonato de calcio disuelto supera el producto de solubilidad y precipita carbonato de calcio sólido.

35 Ocasionalmente podría haber una sobresaturación que retarda la precipitación, que se debe a una disminución de la concentración del ion carbonato, mientras que la concentración del ion hidrogenocarbonato aumenta y posteriormente se forman cationes de hidrogenocarbonato de calcio (CaHCO_3^+) que son más solubles que el carbonato de calcio.

40 Por consiguiente, el rendimiento de carbonato de calcio precipitado podría no ser el 100% del valor teórico. El rendimiento podría elevarse hasta el 100% mediante un exceso de amoníaco que conduce a una concentración superior de anión carbonato. Sin embargo, se prefiere que el procedimiento según la presente invención se realice como un procedimiento cerrado en el que uno cualquiera de los reactantes puede recircularse al procedimiento, por ejemplo el cloruro de calcio y/o el cloruro de amonio sin reaccionar pueden devolverse directamente a la etapa b) del procedimiento.

Los cristales simiente se añaden a la disolución de cloruro de calcio obtenida a partir de la etapa c) antes de la precipitación con el fin de garantizar que los productos de la precipitación cristalizan en una forma y un intervalo de tamaño de partícula determinados.

45 Los cristales simiente pueden añadirse en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 10% en peso, preferiblemente en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 8% en peso, más preferiblemente en una cantidad de desde el 0,2 hasta el 5% en peso, lo más preferiblemente en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 2% en peso, por ejemplo el 1% en peso, basado en el peso de CaO.

50 Se prefiere especialmente que las aguas madres obtenidas tras la precipitación se recirculen completamente lo que, tal como se ha mencionado, puede lograrse ventajosamente mediante un sistema cerrado que reduce las emisiones

casi completamente.

El avance de la reacción de carbonatación puede observarse fácilmente midiendo la densidad de conductividad, la turbidez y/o el pH.

5 A este respecto, el pH de la disolución de cloruro de calcio antes de la adición de dióxido de carbono será de más de 10 y disminuirá constantemente hasta que se alcance un pH de aproximadamente 7. En este punto puede detenerse la reacción.

La conductividad disminuye lentamente durante la reacción de carbonatación y disminuye rápidamente hasta niveles bajos, cuando se ha completado la precipitación.

10 El carbonato de calcio precipitado obtenido a partir de la etapa d) puede separarse de las aguas madres mediante cualquier medio de separación convencional tal como filtración, por ejemplo por medio de filtros de tambor, filtro prensa, etc.

Tras la separación, el carbonato de calcio precipitado puede contener todavía algo de agua, así como iones disueltos que proceden del cloruro de amonio y el cloruro de calcio.

15 El cloruro de amonio y el cloruro de calcio residuales, o sus iones respectivos deben eliminarse ventajosamente del carbonato de calcio precipitado debido a su potencial corrosivo, olor y sus efectos posiblemente negativos en aplicaciones tales como, por ejemplo, aplicaciones de papel, pintura o plástico.

20 Sin embargo, la eliminación del cloruro de amonio y el cloruro de calcio fácilmente solubles se realiza fácilmente lavando simplemente el precipitado con agua, preferiblemente agua calentada hasta el punto de ebullición, y opcionalmente con agitación, y la posterior separación del carbonato de calcio precipitado de la fase acuosa mediante métodos de separación adecuados conocidos por el experto en la técnica, tales como filtración, en la que la etapa de lavado puede repetirse hasta que se alcance el nivel de pureza deseado.

25 Tras el lavado, el carbonato de calcio precipitado puede sobreconcentrarse para obtener una suspensión, que puede usarse, por ejemplo en aplicaciones de papel, o secarse, por ejemplo en un horno a 100°C sin descomposición ni cambio de la forma cristalina y el producto, siendo el producto seco especialmente útil, por ejemplo en aplicaciones de plástico.

El carbonato de calcio precipitado puede procesarse adicionalmente, por ejemplo desaglomerarse o someterse a una etapa de molienda en seco. En cualquier caso, también puede molerse en húmedo en forma de una suspensión.

Tal como se mencionó anteriormente, el procedimiento según la presente invención es preferiblemente un procedimiento cerrado, que puede realizarse de manera continua o discontinua.

30 Por tanto, uno cualquiera de los reactantes puede recircularse al procedimiento. En una realización ventajosa, incluso el dióxido de carbono producido en la etapa a) puede recircularse al ciclo de reacción cerrado en la etapa d). Además, el amoniaco de escape también puede recircularse al procedimiento, en el que uno cualquiera de los componentes gaseosos se conduce ventajosamente á través de lavadores químicos convencionales por motivos de purificación, cuando se recirculan.

35 El carbonato de calcio precipitado obtenido mediante el procedimiento de la presente invención contiene preferiblemente menos del 0,5% en peso de impurezas (es decir, componentes distintos al carbonato de calcio), más preferiblemente menos del 0,3% en peso, especialmente menos del 0,1% en peso y lo más preferiblemente menos del 0,05% en peso de impurezas.

40 El carbonato de calcio precipitado puede tener una estructura cristalina aragonítica, calcítica o vaterítica, o mezclas de las mismas. Una ventaja adicional de la presente invención es que la estructura cristalina y la morfología del carbonato de calcio precipitado pueden controlarse, por ejemplo mediante la adición de cristales simiente u otros productos químicos de modificación de la estructura.

La pureza de la fase de mineral deseada puede ser superior al 90% en peso e incluso superior al 95% en peso, especialmente si se usan cristales simiente correspondientes.

45 Por tanto, puede obtenerse PCC especialmente aragonítico en una pureza muy alta usando cristales simiente correspondientes, tales como, por ejemplo productos de carbonato de calcio aragonítico molidos ultrafinos.

Sin cristales simiente, la formación de estructuras vateríticas se favorecería recristalizando en ausencia de cualquier

agente de estabilización para dar estructuras calcíticas.

5 La alta pureza del carbonato de calcio precipitado obtenido a partir del procedimiento de la presente invención conduce a excelentes propiedades ópticas, especialmente alto brillo y bajo índice de amarilleamiento, medidos por medio de un espectrómetro Elrepho disponible de Datacolor calibrado con un patrón de sulfato de bario según procedimientos convencionales.

Por tanto, los productos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención pueden tener un brillo TAPPI (R457) de al menos 88, preferiblemente de al menos 90, más preferiblemente de al menos 92, por ejemplo de desde 95 hasta 99 tal como de 97.

10 El factor de reflectancia luminosa R_y del carbonato de calcio precipitado obtenido mediante el procedimiento de la presente invención tiene preferiblemente un valor de al menos 90, preferiblemente de al menos 92, más preferiblemente de al menos 95, por ejemplo de desde 96 hasta 99, tal como de 98.

El índice de amarilleamiento (calculado mediante la fórmula $I = 100 \cdot (R_x - R_z) / R_y$) del carbonato de calcio precipitado obtenido mediante el procedimiento de la presente invención tiene preferiblemente un valor de desde 0,5 hasta 6, más preferiblemente de desde 0,7 hasta 3, lo más preferiblemente de desde 1 hasta 2.

15 Además, puede lograrse un tamaño de partícula pequeño mediante el procedimiento de la presente invención. Por tanto, el carbonato de calcio precipitado obtenido mediante el procedimiento de la presente invención puede tener una mediana ponderada del diámetro d_{50} de no más de 20 μm , preferiblemente no más de 10 μm , más preferiblemente de no más de 5 μm , lo más preferiblemente de no más de 2 μm , por ejemplo no más de 1 μm .

20 Para la determinación de la mediana ponderada del tamaño de partícula d_{50} se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU. La medición se realizó en una disolución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

25 La posibilidad de obtener tales tamaños de partícula pequeños según la invención se debe a la alta pureza del material. Además puede controlarse aplicando una alta presión parcial de dióxido de carbono durante la precipitación del carbonato de calcio, así como mediante alta cizalladura mecánica durante la etapa de precipitación o después mediante altas velocidades de agitación.

Por tanto, incluso es posible obtener partículas estructuradas que tienen una mediana ponderada de diámetro de partícula en el intervalo de nanómetros.

30 A este respecto, también es posible obtener carbonato de calcio precipitado que tiene una distribución de tamaño de partícula muy estrecha, lo que puede mejorarse adicionalmente mediante el uso de determinados aditivos que bloquean la cristalización tales como productos químicos a base de aceite o azúcar, o la desaglomeración cuidadosa por medio de molienda, ultrasonidos y similares.

35 El área superficial específica BET del carbonato de calcio precipitado obtenido mediante el procedimiento de la presente invención puede controlarse mediante el uso de aditivos, por ejemplo, agentes tensioactivos, sometiendo a cizalladura durante la etapa de precipitación o después a altas velocidades de cizalladura mecánica conduciendo no sólo a un bajo tamaño de partícula, sino también a una alta área superficial específica BET.

El área superficial específica BET del carbonato de calcio precipitado obtenido mediante el procedimiento según la presente invención puede ser de desde 1 hasta 100 m^2/g , preferiblemente desde 5 hasta 70 m^2/g , más preferiblemente desde 10 hasta 50 m^2/g , especialmente desde 15 hasta 30 m^2/g , por ejemplo desde 18 hasta 20 m^2/g , medida usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277.

40 Debido a las propiedades descritas anteriormente del carbonato de calcio precipitado obtenido mediante el procedimiento según la presente invención, que pueden controlarse fácilmente según se desee, estos carbonatos de calcio precipitados pueden usarse en aplicaciones tales como aplicaciones de pintura o plástico, así como en aplicaciones de papel.

45 El carbonato de calcio precipitado obtenido mediante el procedimiento según la presente invención puede usarse ventajosamente como cargas y/o pigmentos en plásticos, tales como en papeles, pinturas y películas respirables.

Las figuras descritas a continuación y los ejemplos y experimentos siguientes sirven para ilustrar la presente invención y no deben limitarla en modo alguno.

Descripción de las figuras:

La figura 1 muestra un diagrama de flujo principal de una configuración para el procedimiento de la presente invención.

Ejemplos:

5 En los ejemplos siguientes, se facilita a modo de ejemplo el procedimiento según la presente invención y se describen las propiedades de producto de los carbonatos de calcio precipitados obtenidos mediante este procedimiento:

1. Configuración básica para llevar a cabo la presente invención

10 En la figura 1, se facilita una ilustración esquemática de una realización ventajosa de cómo puede realizarse el procedimiento de la presente invención en principio mediante un diagrama de flujo, que también comprende etapas opcionales tales como recirculación de amoníaco al procedimiento incluyendo lavado químico y lavado con el fin de purificar los gases de escape y el producto de carbonato de calcio precipitado.

15 Para los ejemplos siguientes se eligieron calidades de bajo grado de creta y piedra caliza de diferentes canteras como material de alimentación, que habitualmente no son adecuadas para la preparación de calidades comunes de PCC. Entre estos materiales, se seleccionó un material residual procedente de una etapa de tamizado de una piedra de alimentación de mármol (denominada "Riesel").

Mientras que los materiales de alimentación de creta y piedra caliza se trituraron para obtener un tamaño de alimentación adecuado de 1 a 8 mm para el procedimiento de la presente invención, el material de Riesel se tamizó a 1 mm para eliminar los minerales de arcilla.

2. Preparación y caracterización de productos comparativos y productos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención.

Para determinar la pureza del producto obtenido mediante el procedimiento y por tanto la eficacia del procedimiento de la presente invención, se preparó el carbonato de calcio precipitado tal como sigue y se determinaron su composición química así como las del material de alimentación y los desechos y se resumen en la tabla más adelante.

2.1. Preparación de PCC de alta pureza a partir de diferentes materiales y caracterización con respecto al brillo y al índice de amarilleamiento (comparativo)

2.1.1. Preparación

Para los siguientes ensayos de laboratorio se usaron diferentes materiales de alimentación en el procedimiento de la presente invención y posteriormente se analizaron con respecto a sus propiedades ópticas:

30 Material de alimentación

Muestra n.º 1: Riesel, 1-4 mm, Gummern (Austria)

Muestra n.º 2: Creta, Harmignies (Bélgica)

Muestra n.º 3: Creta ordinaria, Omey (Francia)

Muestra n.º 4: Creta. Mjelnik (Polonia)

35 Muestra n.º 5: Riesel, 1-4 mm, Gummern (Austria)

Muestra n.º 6: Mármol rico en Fe, Gummern (Austria)

Muestra n.º 7: Piedra caliza, Burgberg (Alemania)

Muestra n.º 8: Piedra caliza, Vollmer (Alemania)

40 a) Se calcinaron 5000 g del material de alimentación respectivo en un horno de laboratorio a una temperatura de 1000°C durante 2 horas.

b) Se alimentaron 400 g de la piedra caliza quemada obtenida a partir de la etapa de calcinación a un reactor 81, que se había alimentado previamente con 800 g de cloruro de amonio disueltos en agua 41. Se apagó la mezcla de reacción con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, mientras disminuía la temperatura de la disolución.

5 c) Posteriormente, se separaron los componentes insolubles de la disolución de cloruro de calcio resultante mediante tamizado a 100 μm . Se analizaron los desechos separados tal como se menciona a continuación.

10 d) Se alimentó la disolución de cloruro de calcio obtenida a un reactor de precipitación, al que se había alimentado dióxido de carbono gaseoso puro desde un tanque de almacenamiento con agitación a una temperatura de partida de 40°C. Cuando se completó la reacción, lo que se determinó mediante el control del pH, se separó el carbonato de calcio precipitado mediante filtración, se lavó el filtrado con agua, se filtró de nuevo y finalmente se secó en una cabina de secado a 105°C.

2.1.2. Caracterización

15 Se comparó la muestra n.º 1 con el carbonato de calcio precipitado producido mediante un procedimiento de la técnica anterior, lo que significa que el apagado de la cal quemada se realizó en agua en lugar de en una disolución de cloruro de amonio dando como resultado la formación de hidróxido de calcio.

Los resultados se resumen en la tabla 1 siguiente, en los que se midió el brillo del material de alimentación para un tamaño de partícula de $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, mientras que los productos finales se miden tal como se reciben.

Tabla 1

Muestra	Brillo Tappi	R _x	R _y	R _z	Índice
Muestra 1, material de alimentación	65,8	80,1	72,2	65,4	19,1
PCC (técnica anterior)	91,7	95,6	94,8	91,6	4,3
Muestra 1, producto final (invención)	96-98	96-98,8	96-98,7	96-98,1	0,6-1,5

20 Considerando estos resultados, es evidente que el carbonato de calcio precipitado producido a partir de un material natural de carbonato de calcio de baja calidad tiene un brillo excelente, que es incluso mejor que el del carbonato de calcio precipitado producido según un procedimiento de la técnica anterior.

25 Estos resultados se confirmaron mediante pruebas adicionales con las muestras 2 a 8, que se procesaron tal como se describió anteriormente y se compararon con el carbonato de calcio precipitado obtenido tal como se resume en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Muestra	Brillo Tappi	R _x	R _y	R _z	Índice
Muestra n.º 2 (alimentación)	81,9	89,3	87,8	81,7	8,8
Muestra n.º 2 (producto final), $d_{50} = 4,8 \mu\text{m}$	97,5	98,6	98,5	97,5	1,2
Muestra n.º 3 (alimentación)	80,4	86,6	85,2	80,1	7,6
Muestra n.º 3 (producto final), $d_{50} = 2,2 \mu\text{m}$	96,7	98	97,8	96,6	1,4
Muestra n.º 4 (alimentación)	70,7	79,4	77,6	70,4	11,7
Muestra n.º 4 (producto final), $d_{50} = 4,8 \mu\text{m}$	97,8	96,5	98,4	97,7	0,9
Muestra n.º 5 (alimentación)	86,9	91,6	90,7	86,8	5,3

ES 2 540 248 T3

Muestra	Brillo Tappi	R _x	R _y	R _z	Índice
Muestra n.º 5 (producto final), d ₅₀ = 6 µm	96,4	98,2	97,9	96,3	2
Muestra n.º 6 (alimentación)	85,9	93	91,5	85,7	8
Muestra n.º 6 (producto final), d ₅₀ = 14 µm	95,7	97,7	97,3	95,6	2,2
Muestra n.º 7 (alimentación)	75,2	86,1	83,8	74,9	13,4
Muestra n.º 7 (producto final), d ₅₀ = 12,4 µm	94,5	95,5	95,4	94,4	1,2
Muestra n.º 8 (alimentación)	79,9	88,7	87	79,6	10,4
Muestra n.º 8 (producto final), d ₅₀ = 2 µm	97,8	98,5	98,4	97,7	0,8

2.1.3. Análisis químico

5 Se realizó el análisis elemental del producto seco, así como del material de alimentación y los desechos de la muestra 3 mediante fluorescencia de rayos X (XRF ARL-9400, de Thermo-ARL). Para la determinación de la pérdida por ignición y el área superficial específica (medida usando y el método BET según la norma ISO 9277) se usaron métodos de laboratorio convencionales (véase la tabla 3).

Tabla 3

	Material de alimentación [% en peso]	Producto [% en peso]	Desechos [% en peso]
SiO₂	1,05	< 0,1	14,14
Al₂O₃	0,47	< 0,1	5,94
Fe₂O₃	0,13	< 0,04	1,76
MgO	0,31	< 0,1	4,34
CaO	96,42	55,45	37,87
Na₂O	< 0,1	< 0,1	< 0,1
K₂O	0,05	< 0,01	0,04
TiO₂	0,02	< 0,01	0,21
P₂O₅	0,15	< 0,01	2,00
Pérdida por ignición	1,29	44,63	24,56
ppm:			
Y	16	7	140
Ba	24	23	64

	Material de alimentación [% en peso]	Producto [% en peso]	Desechos [% en peso]
Sr	1096	112	5615
Pb	7	5	23
Ni	22	19	53
Cr	20	8	146
Mn	92	< 10	3090

A partir de la tabla anterior puede observarse que el producto tiene una alta pureza química con respecto a su contenido en carbonato de calcio (CaO + pérdida por ignición) del 99 al 100% en peso.

- 5 Particularmente, comparando los contenidos en SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, P₂O₅ de la materia prima, el producto y los desechos, puede encontrarse que puede lograrse la separación de las impurezas correspondientes casi completamente.

Además, puede reducirse significativamente la cantidad de metales pesados como Y, Sr, Mn y Cr en el producto.

2.2. Preparación y caracterización de PCC de alta pureza usando cristales simiente

2.2.1. Preparación

- 10 En 7 ensayos técnicamente a escala, se evaluó el método de la presente invención con respecto a diferentes materiales de alimentación y parámetros de procedimiento tal como se menciona en la tabla a continuación.

Material de alimentación

Muestras n.º 9 - 13: Washing-Riesel 1-4 mm (mármol), Gummern (Austria)

Muestras n.º 14 - 15: Creta ordinaria, Omev (Francia)

- 15 a) Se calcinaron 2 toneladas de las muestras respectivas en un horno de secado rotatorio a una temperatura de 1000°C durante 2 horas, para obtener material de alimentación comparable para el proceso de apagado.

- 20 b) Se alimentaron 180 kg de la cal quemada obtenida a partir de la etapa de calcinación a un reactor de apagado (volumen: 2,3 m³; diámetro: 1,2 m; altura: 2 m), que se había alimentado previamente con 360 kg de cloruro de amonio y 1800 kg de agua. Se apagó la mezcla de reacción agitando a una temperatura de 40°C durante media hora. Se completó la reacción, luego se disolvió la cal quemada hasta dar una disolución transparente.

c) Posteriormente, se añadieron 15 ppm (a base de CaO) de un floculante aniónico (Superfloc A-130 de Kemira) a la mezcla de reacción resultante con el fin de mejorar la separación de los componentes insolubles de la disolución resultante. Finalmente se llevó a cabo la separación mediante sedimentación y decantación de la disolución transparente.

- 25 d) Se alimentaron 600 l de la disolución resultante de cloruro de calcio a un dispositivo Ultramill (volumen: 700 l) y se añadió al mismo una cantidad definida de cristales simiente aragoníticos, tal como se facilita en la tabla más adelante.

- 30 Posteriormente, se calentó la disolución de cloruro de calcio hasta la temperatura de partida correspondiente y se alimentó un gas técnico que contenía el 20% en volumen de dióxido de carbono desde un tanque de almacenamiento a una potencia de agitación definida tal como se menciona en la tabla más adelante y a una velocidad de flujo de 100 m³/h. Cuando se completó la reacción, lo que se determinó mediante un pH final de 7, se separó la suspensión de carbonato de calcio precipitado mediante filtración en un filtro de tambor a vacío de Metso, se lavó la torta de filtración con agua y finalmente se sobreconcentró mediante una centrifuga para dar una suspensión final.

El contenido en sólidos en la suspensión de carbonato de calcio precipitado se refiere a lo recuperado, mientras que el contenido en sólidos en la torta de filtración indica la finura del producto final.

5 El procedimiento anterior produjo PCC que tenían una superficie BET de entre aproximadamente 4 y aproximadamente 12 y tenían excelentes propiedades ópticas tal como se menciona en la tabla más adelante. Se determinaron el brillo Tappi R457 y el índice de amarilleamiento mediante mediciones de Datacolor tal como se mencionó anteriormente.

Una comparación indica que los mejores resultados en relación con la finura y el brillo podían lograrse con un 2% en peso de simientes aragoníticas, baja temperatura de partida de precipitación y alta potencia de agitador.

10 Puede concluirse, que concentraciones de cristales simiente demasiado bajas aumentan el tamaño resultante de los cristales precipitados, mientras que concentraciones demasiado altas reducen la viscosidad y alteran el transporte de gas en el reactor. Además, una potencia de agitación superior y temperaturas de partida inferiores promueven la formación de más partículas y más finas.

Tabla 4

N.º de ensayo	9	10	11	12	13	14	15
Material de alimentación	Riesel	Riesel	Riesel	Riesel	Riesel	Creta	Creta
Cristales simiente [% en peso (a base de CaO)]	0	1	2	2	5	0	5
Temperatura de partida [°C]	55	55	40	53	55	55	55
Agitador [% de potencia]	75	75	75	50	70	75	70
Contenido en sólidos, suspensión de CaCO ₃ (antes de la filtración)[% en peso]	7,1	8,1	8,9	6,0	12,4	9,3	9,2
Contenido en sólidos, torta de filtración de CaCO ₃ [% en peso]	60,6	57,0	53,0	52,4	47,0	72,0	50,2
Superficie de BET [m ² /g]	4,2	4,8	11,8	6,4	6,5	3,5	12,5
Datacolor R457 / Índice	92,3 / 3,6	95,5 / 1,7	96,4 / 1,1	93,3 / 3,0	95,9 / 1,2	92,9 / 3,1	81,2 / 9,5

15 El brillo (R457) de la muestra 15 fue bastante puro. Esto se debió, sin embargo, a una floculación incompleta de las impurezas en esta muestra. El brillo de esta muestra pudo mejorarse significativamente mediante la adición de algo más de floculante. En este caso, sin embargo, la muestra 15 se usó para los experimentos siguientes, con el fin de verificar la eficacia de una microfiltración posterior, que proporcionó también muy buenos resultados.

20 2.3. Preparación de PCC de alta pureza a partir de diferentes materiales y caracterización con respecto a la filtración mejorada

Con el fin de evaluar la influencia de una etapa de filtración mejorada tras el apagado de la cal quemada, se filtraron de nuevo muestras de los ensayos 13 y 15 mencionados anteriormente mediante el uso de una unidad de microfiltración con membranas de PP de 0,2 µm de Microdyn-Nadir.

Posteriormente, se precipitó el filtrado en una unidad de laboratorio tal como se mencionó anteriormente con

respecto al ejemplo 1.

Mediante la separación de las moléculas orgánicas residuales y las impurezas de hidróxido de hierro coloidales, pudo verificarse un aumento de brillo y una reducción de índice adicionales (véase la tabla 5).

5 Mediante la aplicación de la etapa de microfiltración también pudieron obtenerse productos aragoníticos de alta pureza. La pureza se controló mediante difracción de rayos X usando un dispositivo D8 XRD de Bruker en combinación con el software Topas de Rietveld (véase la tabla 5).

Tabla 5

	Brillo tras microfiltración			XRD
	Tappi R457	R _y	Índice	Aragonita [%]
Muestra n.º 13	97,6	97,9	0,5	99,4
Muestra n.º 15	97,5	97,9	0,6	99,5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbonato de calcio precipitado que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar y calcinar material que comprende carbonato de calcio;
 - b) apagar el producto de reacción obtenido a partir de la etapa a) con una disolución acuosa de cloruro de amonio;
 - 5 c) separar los componentes insolubles de la disolución de cloruro de calcio obtenida a partir de la etapa b);
 - d) carbonatar la disolución de cloruro de calcio obtenida a partir de la etapa c);
 - e) separar el carbonato de calcio precipitado obtenido a partir de la etapa d),
caracterizado porque se añaden cristales simiente a la disolución de cloruro de calcio obtenida a partir de la etapa c) antes de la etapa d).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material que comprende carbonato de calcio de la etapa a) se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado; minerales naturales de carbonato de calcio tales como mármol, piedra caliza y creta, y minerales de carbonato alcalinotérreo mixtos que comprenden carbonato de calcio tales como dolomita.
- 15 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la materia prima de carbonato de calcio de la etapa a) tiene un contenido mínimo en carbonato de calcio de al menos el 15% en peso, más preferiblemente de al menos el 50% en peso, especialmente de al menos el 75% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 90% en peso, por ejemplo el 98% en peso basado en el peso total del material de alimentación.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la razón molar de cloruro de amonio con respecto a óxido de calcio es de desde 1 : 1 hasta 8 : 1, más preferiblemente desde 1,5 : 1 hasta 4 : 1, por ejemplo desde 2 : 1 hasta 3 : 1.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, en la etapa c), se lleva a cabo la separación de componentes insolubles mediante tamizado, sedimentación y decantación, y/o filtración.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque, en la etapa c), los componentes insolubles pueden flocularse antes de eliminarlos, mediante la adición de floculantes de alto peso molecular, en el que pueden usarse floculantes catiónicos, aniónicos y/o floculantes no iónicos, preferiblemente copolímeros a base de poli(ácido acrílico).
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque, en la etapa c), se añade el floculante en una cantidad de desde 1 hasta 50 ppm, preferiblemente de desde 2 hasta 40 ppm, más preferiblemente de desde 3 hasta 25 ppm y lo más preferiblemente de desde 5 hasta 15 ppm, basado en CaO seco.
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque, en la etapa d), se lleva a cabo la carbonatación alimentando dióxido de carbono gaseoso puro o gases técnicos que contienen al menos el 10% en vol. de dióxido de carbono en la disolución alcalina de cloruro de calcio.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque, en la etapa e), el carbonato de calcio precipitado obtenido a partir de la etapa d) se separa de las aguas madres mediante filtración.
- 35 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque, tras la etapa e), el carbonato de calcio precipitado se lava con agua.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque, tras la etapa e), el carbonato de calcio precipitado se sobreconcentra o se seca.
- 40 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se realiza como procedimiento cerrado, en el que se recirculan los reactantes.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se realiza como procedimiento continuo o discontinuo.

Fig. 1

