

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 130**

51 Int. Cl.:

C01F 11/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2013** **E 13181073 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016** **EP 2840065**

54 Título: **Proceso para la obtención de carbonato de calcio precipitado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
09.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MAURER, MARC;
SCHLOTTERBACH, THOMAS;
SKRZYPCZAK, MATHIEU y
PIRKER, ROBERT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 616 130 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

Proceso para la obtención de carbonato de calcio precipitado

Campo de la invención

5 La presente invención consta de un método para producir carbonato de calcio precipitado que tiene un porcentaje en peso incrementado del polimorfo de cristal de aragonita.

Antecedentes de la invención

10 En los últimos años el carbonato de calcio ha encontrado una amplia gama de usos en muchos campos. Por ejemplo, el carbonato de calcio es uno de los minerales más ampliamente usados en las industrias del papel, plástico, pinturas y recubrimientos tanto como un relleno y debido a su color blanco, como un pigmento de recubrimiento. En la industria del papel el carbonato de calcio es valorado por su alto brillo, opacidad y lustre y es comúnmente utilizado como relleno para fabricar papel opaco brillante. Además, el carbonato de calcio se utiliza frecuentemente como un extensor en pinturas y también es utilizado como un relleno en adhesivos y selladores. El carbonato de calcio de alta calidad también ha encontrado aplicaciones en las formulaciones de productos farmacéuticos.

15 Se sabe que el carbonato de calcio existe como tres tipos de cristal polimorfo: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el cristal polimorfo más común, se considera como la forma cristalina más estable del carbonato de calcio. Menos común es la aragonita, la cual tiene una estructura cristalina ortorrómbica en forma de aguja individual o agrupada. La vaterita es el polimorfo más raro del carbonato de calcio y es generalmente inestable.

20 Entre estas tres formas, la aragonita es particularmente útil en una serie de aplicaciones, tales como relleno inorgánico o recubrimiento de papel y debido a su estructura cristalina en forma de aguja ofrece una mejora en el grosor del papel y en su opacidad. Como resultado, la demanda de carbonato de calcio con un contenido alto de cristal de aragonita ha aumentado sustancialmente.

25 Generalmente, una manera de producir comercialmente el carbonato de calcio es mediante la calcinación del carbonato de calcio en bruto para obtener cal viva. A continuación se adiciona agua para producir una suspensión acuosa de hidróxido de calcio ("lechada de cal") y el dióxido de carbono se reintroduce en esta suspensión para precipitar el carbonato de calcio. El producto de este proceso es conocido como carbonato de calcio precipitado ("CCP"). La suspensión acuosa resultante, o suspensión, de carbonato de calcio se puede usar como esta o ser adicionalmente procesada (es decir, deshidratada, molida, etc.) para formar un producto seco. La reacción de precipitación es capaz de producir cada uno de los tres polimorfos (calcita, aragonita y vaterita) dependiendo de las

30 condiciones exactas de reacción utilizadas.

Los procesos del arte previo más cercano para producir un producto de CCP con un mayor contenido de cristales aragoníticos generalmente han adoptado una serie de enfoques. En un primer enfoque, se han desarrollado procedimientos que utilizan aditivos, tales como las sales de estroncio, para promover la producción del cristal aragonítico durante la carbonatación que resulta con la formación de CCP. Por ejemplo, la GB 2145074A divulga un

35 procedimiento para producir un producto de carbonato de calcio precipitado de aragonita mediante la adición de cloruro de estroncio (SrCl_2) durante la carbonatación para actuar como un agente en la formación de los cristales de aragonita.

El uso de compuestos de estroncio como aditivos en el proceso de carbonatación para la preparación de CCP se divulga también en los procesos de producción de CCP de las siguientes publicaciones de patentes japonesas:

40 JP63260815, JP59223225, JP5116936 y JP1018911.

En un segundo enfoque, en los procesos se han utilizado cristales de siembra de aragonita para aumentar la formación de cristales de aragonita. Por ejemplo, la GB 941900A enseña un procedimiento para producir carbonato de calcio aragonítico mediante la introducción de una solución de carbonato de sodio durante la carbonatación. La referencia sugiere que la adición de cristales de siembra de aragonita, con el procedimiento descrito, puede acelerar

45 la producción de cristales de aragonita.

Los procesos de producción descritos anteriormente han mostrado el incrementar marginalmente el contenido total de cristales de aragonita en el producto de CCP. Sin embargo, estos procesos han sido generalmente incapaces de producir CCP con un contenido total de aragonítico mayor del 60%.

50 En la hoja de producto "Prensa de tubo " publicada por Metso Corp. en su página web se divulga la función de una prensa de tubo. Más precisamente, se divulga que una prensa de tubo es una prensa de filtro tipo membrana diseñada en formato cilíndrico y capaz de funcionar a altas presiones de filtración hasta 100 bar.

En el documento US 5,833,747 se divulga un método para la preparación de un carbonato de calcio precipitado (CCP) para uso como pigmento en composiciones de recubrimiento de papel. El método comprende las etapas de (a) carbonatar un medio acuoso que contiene cal, para producir una suspensión acuosa de un CCP predominantemente en una forma cristalina seleccionada, (b) deshidratar al menos parcialmente la suspensión que contiene CCP; y (c) someter la suspensión que contiene CCP a trituración mediante molienda de abrasión de alto cizallamiento con un medio de molienda de abrasión.

En el documento WO 2012/175490 se divulga un proceso para la producción de carbonato de calcio precipitado. El proceso comprende las siguientes etapas: a) proporcionar un recipiente de reacción que contiene una fase acuosa a una temperatura inicial; b) inyectar un compuesto generador de dióxido de carbono en la fase acuosa hasta que el pH de la fase acuosa esté en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 7; y c) añadir posteriormente una suspensión de hidróxido de calcio a una temperatura inicial al recipiente de reacción mientras se continúa la inyección del compuesto generador de dióxido de carbono, con el fin de obtener una suspensión acuosa del carbonato de calcio precipitado.

Finalmente, el solicitante atrae la atención hacia su propia solicitud de patente WO 2011/121065 que también describe el uso de cristales de siembra de aragonita para incrementar la formación de cristales de aragonita. Después de la formación de los cristales de siembra de aragonita, la suspensión acuosa de cristales de siembra se somete a un tratamiento posterior que consiste en una etapa de deshidratación y de molienda antes de que los cristales de siembra sean utilizados para la formación del producto final de CCP aragonítico. Sin embargo, el uso de una etapa de molienda es alta en el consumo de energía y por lo tanto hace que la producción del producto de CCP aragonítico sea cara.

Por lo tanto, todavía existe la necesidad de un proceso de bajo costo para la producción de CCP que contenga cantidades aumentadas del polimorfo aragonítico.

Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona un proceso para producir a un bajo costo un material que contenga CCP, donde en un porcentaje mayor del 60% y preferiblemente mayor del 70%, relativo al CCP en el material que comprende CCP, es del polimorfo aragonítico. En su forma general, la presente invención cumple estos requisitos mediante la utilización de un proceso de fabricación de tres etapas. En la primera etapa, una suspensión acuosa de cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado puede formarse mediante la carbonatación de una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de 0.005 a 0.030, o más preferiblemente, de 0.01 a 0.02 moles de estroncio, en la forma de $\text{Sr}(\text{OH})_2$, por mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes de la carbonatación. En la segunda etapa, los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado preparados en la etapa (a) se deshidratan y se dispersan para obtener una suspensión acuosa de cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado con un d_{50} de menos de o igual a 0.1 a $0.3 \mu\text{m}$ y con un área superficial específica BET de 10 a $30 \text{ m}^2/\text{g}$. La deshidratación se lleva a cabo mediante el uso de una prensa de tubo. En la tercera etapa, una suspensión acuosa de producto de carbonato de calcio precipitado puede formarse mediante la carbonatación de una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia del 0.5 a 5% en peso seco de los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado obtenidos en la etapa (b). Los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado tienen un d_{50} que es menor que el d_{50} del producto de carbonato de calcio precipitado y los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado pueden tener un contenido de polimorfo aragonítico igual o mayor que el producto de carbonato de calcio precipitado. Como se discutirá en los ejemplos siguientes, el producto de este proceso de tres etapas supera las deficiencias de los procesos de producción de CCP anteriores y logra el deseado aumento en el porcentaje en peso total del polimorfo aragonítico en el producto final.

Objetos adicionales de la invención serán evidentes a partir de la descripción siguiente.

Dibujos

La Figura 1 es un diagrama que muestra brevemente la ruta del proceso del arte previo para la producción de un producto de CCP-A. Según el procedimiento del arte previo, después de la producción de cristales de siembra de CCP-A estos se deshidratan a través de una centrifuga y luego se someten a una etapa de molienda y desaglomeración. Luego, en un paso adicional, los cristales de siembra de CCP-A molidos y desaglomerados son usados para la precipitación del producto CCP-A.

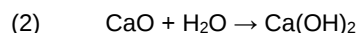
La Figura 2 es un diagrama que muestra brevemente la ruta del proceso de la presente invención para la producción de un producto de CCP-A. De acuerdo con el procedimiento de la invención, los cristales de siembra de CCP-A solamente se someten a una etapa de deshidratación por una prensa de tubo. Luego, en un paso adicional, los cristales de siembra de CCP-A deshidratados se utilizan para la precipitación del producto de CCP-A mediante la carbonatación de una suspensión de hidróxido de calcio con CO_2 gaseoso en presencia de los cristales de siembra de CCP-A.

Descripción detallada de la invención

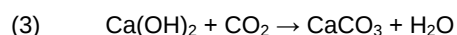
Como se discutió anteriormente, el CCP típicamente se fabrica a través de la carbonatación de la cal hidratada. En este proceso, el carbonato de calcio triturado es calcinado primero (calentado) para formar cal (CaO) y dióxido de carbono gaseoso (CO₂). Esta reacción se muestra en la reacción (1):



Después la cal es apagada con agua para formar hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), o lechada de cal, lo que se muestra en la reacción (2):



10 Finalmente, el hidróxido de calcio se combina con el dióxido de carbono (usualmente capturado durante la etapa de calcinación) para precipitar carbonato de calcio. Esta etapa de carbonatación se muestra en la reacción (3):



15 De acuerdo con la presente invención, un producto de carbonato de calcio precipitado se prepara en un proceso de tres etapas. En la primera etapa, una suspensión acuosa (o suspensión) de cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado es preparada mediante la carbonatación de una suspensión de Ca(OH)₂ en presencia de 0.005 a 0.030, o preferiblemente de 0.01 a 0.02 moles de estroncio, en la forma de Sr(OH)₂, basado en las moles de Ca(OH)₂ antes de la carbonatación. El Sr(OH)₂ se puede introducir a través de la cal de la suspensión de Ca(OH)₂ o preferiblemente se puede formar in situ mediante la adición de minerales compuestos de SrO durante el apagado y/o la carbonatación. Donde el Sr(OH)₂ se forma in situ por la adición de minerales compuestos de SrO, estos minerales pueden obtenerse, preferiblemente, mediante la calcinación de minerales compuestos de SrCO₃ o de piedras en bruto de estroncianita cruda.

20 Los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado obtenidos de acuerdo con el proceso de la presente invención se caracterizan por un contenido de polimorfo aragonítico mayor o igual que el contenido de polimorfo aragonítico del producto de carbonato de calcio precipitado producido en la segunda etapa. Específicamente, en el proceso de la presente invención, la solución acuosa de cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado puede tener un contenido de polimorfo aragonítico mayor del 85%, preferiblemente del 90% o lo más preferiblemente, del 95% en peso seco. El porcentaje en peso seco, tal como se describe en el presente documento, se determina mediante un análisis de difracción de rayos x (XRD).

25 Los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado producidos durante la primera etapa del proceso de fabricación se caracterizan además por un tamaño medio de partícula d_{50} que es menor que el tamaño medio de partícula d_{50} del producto de carbonato de calcio precipitado. A través del presente documento, el "tamaño de partícula" de un producto de carbonato de calcio es descrito por su distribución de tamaño de partícula. El valor d_x representa el diámetro relativo al cual x% en peso de las partículas tienen diámetros menores que d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula en el que 20% en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor de d_{75} es el tamaño de partícula en el que 75% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{50} es, pues, el tamaño medio de partícula en peso, es decir, 50% en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para determinar el valor d_{50} medio en peso del tamaño de partícula, se puede utilizar un dispositivo de Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU.

30 En la segunda etapa, los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado preparados en la etapa (a) son deshidratados y dispersados para obtener una suspensión acuosa de cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado con un d_{50} menor o igual al rango de 0.1 a 0.3 μm y un área superficial específica BET de 10 a 30 m^2/g . El área superficial específica BET (también designada como ASE) se determinó según la norma ISO 9277 utilizando un Tristar II 3020 vendido por la empresa MICROMERITICSTM y midiendo la absorción de nitrógeno según el procedimiento BET en una muestra seca.

35 La deshidratación en este paso se lleva a cabo mediante una prensa de tubo. Una prensa de tubo es un filtro prensa de tipo membrana que es capaz de funcionar a presiones altas de filtración de hasta 100 bar o superiores. El uso de estas altas presiones permite un mayor grado de separación de las fases líquidas y sólidas. Los principios de funcionamiento de una prensa de tubo son los siguientes:

40 La filtración se lleva a cabo entre dos cilindros concéntricos. El cilindro exterior es la carcasa y el interior, la vela. La suspensión en proceso se bombea dentro del espacio anular que queda entre el medio filtrante y la vejiga. El fluido hidráulico, por lo general agua, se bombea a continuación, entre la vejiga y la carcasa poniendo presión sobre la suspensión y provocando la filtración. Cuando la filtración se ha completado el fluido hidráulico es retirado de la unidad de tubo utilizando vacío hasta que la vejiga se dilata contra la carcasa. A continuación se baja la vela a la

posición de descarga y se sopla un chorro de aire entre la vela y el medio filtrante. Esto provoca que la tela del filtro se expanda, rompiendo la torta de filtrado que se descarga por gravedad. Una vez descargada, la vela se cierra a la posición de llenado de suspensión para repetir el ciclo.

- 5 Comparado con el proceso descrito en el documento WO 2011/121065 y usando una etapa de deshidratación en combinación con una etapa de molienda, el presente proceso que utiliza sólo una etapa de deshidratación mediante el uso de una prensa de tubo tiene las siguientes ventajas:

En primer lugar hay un ahorro en los costos debido a que el proceso propuesto no hace uso de una etapa de molienda de alto consumo de energía.

- 10 Otra razón es que la etapa de molienda en el documento WO 2011/121065 se utiliza para desaglomerar los cristales de CCP aragonítico obtenidos, que se obtuvieron después de la reacción de carbonatación en forma de aglomerados. Sin embargo, la molienda de los cristales de CCP tiende a liberar la cal que está atrapada dentro del aglomerado como una parte del CCP lo que conduce a un aumento de la viscosidad de la suspensión de CCP y a un aumento en el pH. Este último, es decir, el aumento del pH, es en particular no deseado cuando el producto final va a ser utilizado en la industria de fabricación de papel. Los inventores de la presente invención han sorprendentemente encontrado que el inconveniente que está asociado con el uso de una etapa de molienda puede ser eliminado mediante el uso de una prensa de tubo y al mismo tiempo obtener cristales de CCP aragoníticos desaglomerados.

La deshidratación de la etapa (b) se lleva a cabo bajo una presión en el rango de 50 a 150 bar, preferiblemente bajo una presión en el rango de 60 a 120 bar, y más preferiblemente bajo una presión en el rango de 80 a 100 bar.

- 20 La temperatura inicial de la deshidratación está en el rango de 15 a 80°C, preferiblemente a una temperatura inicial en el rango de 20 a 70°C, y más preferiblemente a una temperatura inicial en el rango de 30 a 60°C.

El producto obtenido después de la deshidratación, usualmente una torta, tiene preferiblemente un contenido de sólidos en el rango de 60 a 85%, basado en el peso de la torta.

- 25 Después de la deshidratación, la torta obtenida de CCP aragonítico se dispersa utilizando agentes dispersantes comunes para obtener una suspensión acuosa de cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado con un d_{50} menor o igual a 0.1 a 0.3 μm y un área superficial específica BET de 10 a 30 m^2/g , la cual se utiliza en la tercera etapa del presente procedimiento. Los agentes dispersantes preferidos se basan en el ácido poliacrílico. La dispersión se puede realizar mediante el uso de cualquier medio adecuado y preferiblemente se lleva a cabo mediante el uso de un dispersor de alto corte.

- 30 La suspensión acuosa de los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado obtenida después de la etapa (b), es decir, después de la deshidratación y la dispersión tiene un pH menor o igual a 9, y preferiblemente en el rango de 8.5 a 9.

- 35 En la tercera etapa del proceso de la presente invención, una suspensión acuosa del producto de carbonato de calcio precipitado se forma mediante la carbonatación de una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de 0.5 a 5% en peso seco de los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado obtenidos de la primera etapa del proceso de producción. A este respecto, los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado se pueden añadir a la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes de la carbonatación del producto de carbonato de calcio precipitado. Alternativamente, los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado se pueden añadir a la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dentro de la primera cuarta parte del tiempo total de carbonatación. En el sentido de la presente invención, el tiempo total de carbonatación pretende abarcar el período comprendido desde el inicio del proceso de carbonatación hasta el punto en la reacción de carbonatación, donde la medida de la conductividad eléctrica de la mezcla de reacción alcanza un mínimo.

- 45 El proceso descrito en este documento es capaz de producir un producto de carbonato de calcio precipitado que tiene un contenido de polimorfo aragonítico mayor del 60% en peso seco y preferiblemente, mayor del 70% en peso seco tal como se determina mediante un análisis de XRD. Además, el producto de carbonato de calcio precipitado producido en la segunda etapa, preferiblemente tiene una cantidad de estroncio total de 1 a 5 moles/tonelada métrica seca.

- 50 También está dentro de los límites de la presente invención que el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la tercera etapa puede ser sometido a etapas de deshidratación y dispersión adicionales para obtener un producto de carbonato de calcio precipitado que tenga las características deseadas. Preferiblemente, el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la tercera etapa puede ser sometido a un procesamiento adicional para obtener un tamaño de partícula medio en peso d_{50} de entre 0.30 y 0.45 μm y una ASE BET de entre 8 y 20 m^2/g .

Por último, el producto de carbonato de calcio precipitado aragonítico producido de acuerdo con la presente invención se puede utilizar en diversos materiales en los cuales es deseable el uso de carbonato de calcio como relleno o como un pigmento de recubrimiento. Por ejemplo, el producto de carbonato de calcio precipitado aragonítico puede ser usado en el campo farmacéutico en productos tales como medicamentos, en los productos alimenticios para humanos o para animales, en el campo de la fabricación de papel como un relleno o recubrimiento de papel, en pinturas base-agua o no base-agua, en plásticos o polímeros, o en las tintas para impresión (por ejemplo, impresión offset, impresión flexográfica y de rotograbado).

La Tabla 1 muestra una comparación de las propiedades de los productos obtenidos por la presente invención con los obtenidos utilizando el procedimiento de la técnica anterior.

Tabla 1

Ejemplo			Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
IN = Invención/ AP = arte previo			AP	AP	IN	IN	IN
Cristales de siembra de CCP-A	Carbonatación	Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O [% en peso]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		ASE [m ² /g]	15.6	13.7	14.9	13.7	17.3
		d ₅₀ [μm]	1.17	0.99	0.91	0.99	1.02
		Aragonita [%]	97.4	98.2	98.5	98.2	98.7
	Post-procesamiento	ASE [m ² /g]	26.6	22.3	20.5	18.2	23.3
		d ₅₀ [μm]	0.22	0.21	0.21	0.21	0.21
Producto de CCP-A	Carbonatación	Cristales de siembra de CCP-A [% en peso]	1.5	1.0	1.5	1.0	1.0
		ASE [m ² /g]	9.2	8.0	9.2	9.4	9.5
		d ₅₀ [μm]	1.37	1.37	1.21	1.22	1.12
		Aragonita [%]	86.1	88.1	87.3	83.8	92.0
	Post-procesamiento	ASE [m ² /g]	13.1	11.6	12.4	9.6	14.1
		d ₅₀ [μm]	0.36	0.34	0.37	0.42	0.31

Ejemplos

Métodos de medición:

Medición del pH

El pH se mide a 25 °C utilizando un medidor de pH Mettler Toledo Seven Easy y un electrodo de pH Mettler Toledo InLab® Expert Pro. Una calibración de tres puntos (de acuerdo con el método del segmento) del instrumento se hizo usando primero las soluciones tampón disponibles comercialmente, que tienen valores de pH de 4, 7 y 10 a 20 °C (de Aldrich). Los valores de pH reportados son los valores de punto final detectado por el instrumento (el punto final es cuando la señal medida difiere en menos de 0.1 mV del promedio de los últimos 6 segundos).

Área superficial específica BET (ASE)

El área superficial específica BET (también designada como ASE) se determinó según la norma ISO 9277 utilizando un Tristar II 3020 comercializado por la compañía MICROMERITICS™.

La distribución del tamaño de partícula (% de masa de las partículas con un diámetro $\leq x$ μm) y el diámetro medio de partícula en peso (d_{50}) del material en partículas (d_{50} (μm))

5 Sedigraph™ 5100

El diámetro medio de partícula en peso y la distribución de masa del diámetro de partícula de un material en partículas se determinaron mediante el método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realizó utilizando un Sedigraph™ 5120 comercializado por la compañía MICROMERITICS™.

- 10 El método y el instrumento son conocidos por el experto en la materia y son comúnmente utilizados para determinar el tamaño de partícula de rellenos y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0.1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras fueron dispersadas usando un agitador de alta velocidad y ultrasonido.

Peso de los sólidos (% en peso) de un material en suspensión

- 15 El peso de los sólidos (también llamado contenido de sólidos de un material) se determinó dividiendo el peso del material sólido entre el peso total de la suspensión acuosa. El contenido de sólidos en peso se determinó a 160°C usando un analizador de humedad MJ 33 de Mettler Toledo.

El peso del material sólido se determinó pesando el material sólido obtenido por medio de la evaporación de la fase acuosa de la suspensión y secando el material obtenido hasta un peso constante.

Ejemplos comparativos

20 Ejemplo comparativo 1

Etapas 1: cristales de siembra de CCP-A

- 25 200 kg de cal viva CaO (suministrados por Tagger Lime, Golling, Austria) fueron apagados añadiendo tal compuesto a 1400 litros [seguramente no 1.4 (00) litros.] de agua corriente a 50°C en un reactor con agitación. La cal viva fue apagada durante 30 minutos bajo una agitación continua y la suspensión resultante de hidróxido de calcio ("lechada de cal") se ajustó al 14% de contenido de sólidos diluyéndola con agua a 60°C y luego se tamizó en una malla de 100 μm .

- 30 La precipitación de los cristales de siembra de CCP-A se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de acero inoxidable de 2000 litros equipado con baffles, un agitador, un tubo de carbonatación de acero inoxidable para dirigir una corriente gaseosa de dióxido de carbono/aire hacia el impulsor y sondas para monitorear el pH y la conductividad de la suspensión. Los 1600 litros de la suspensión de hidróxido de calcio obtenida anteriormente en la etapa de apagado, se ajustaron a una temperatura de 60°C y se añadieron al reactor de carbonatación. A continuación, 5.0% en peso de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (basado en el peso seco del hidróxido de calcio) se añadió a la lechada de cal antes de la carbonatación. Después, una corriente de gas de 20% en volumen de CO_2 en aire se burbujeó hacia arriba a través de la suspensión a una velocidad de 200 m^3/h bajo una agitación de 240 rpm. La fracción de volumen de CO_2 y la tasa del flujo de gas se mantuvieron a esta velocidad hasta el final de la reacción. Durante la carbonatación, la temperatura de la mezcla de reacción no fue controlada y se permitió que aumentara debido al calor generado en la reacción exotérmica de precipitación. Después de que la conductividad alcanza un mínimo, que corresponde con la conversión total de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en CCP, la gasificación se continuó por otros 10 minutos antes de que se detuviera la introducción del gas. El tiempo de carbonatación, calculado desde el inicio de la introducción del gas hasta el tiempo de conductividad mínima, fue de 84 minutos. Después, la suspensión de cristales de siembra de CCP-A se tamizó en una malla de 45 μm , y el producto filtrado se recuperó como una suspensión acuosa de cristales de siembra de CCP-A. La carbonatación de los cristales de siembra de CCP-A con la adición de 5.0% en peso de $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ produjo una suspensión de cristales de siembra de CCP-A teniendo un 97.4% de aragonita y un pH de 10.

- 45 Se realizó un procesamiento posterior de la suspensión de cristales de siembra de CCP-A. En particular, el material fue deshidratado y molido para producir partículas que tienen un ASE de 26.6 m^2/g y un diámetro medio d_{50} de 0.22 μm .

Etapas 2: producto de CCP-A

El apagado y la carbonatación se realizaron en la misma manera que se describió en la Etapa 1, excepto que no se añadió $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y el 1.5% en peso (calculado como carbonato de calcio seco basado en el peso seco de hidróxido de calcio) de la molienda de cristales de siembra de CCP-A formada en la Etapa 1 se añadió a la lechada de cal antes de la carbonatación. Las pruebas realizadas sobre el producto final de CCP-A indicaron que 86.1% del producto era del cristal de aragonita. Además, el procesamiento posterior se llevó a cabo mediante el uso de una prensa de tubo para producir partículas que tienen un ASE de $13.1 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro medio d_{50} de $0.36 \mu\text{m}$.

Ejemplo comparativo 2

Etapa 1: cristales de siembra de CCP-A

El ejemplo comparativo 2 difiere del ejemplo comparativo 1 sólo en la cal viva utilizada. En este ejemplo, fueron utilizados 200 kg de cal viva de la compañía Mississippi Lime Co., Ste. Geneviève, MO.

El apagado y la carbonatación de la cal viva se realizaron de la misma manera que se describe en la etapa 1 del ejemplo comparativo 1.

Se realizó un procesamiento posterior de la suspensión de cristales de siembra de CCP-A. En particular, el material fue deshidratado y molido para producir partículas que tienen un ASE de $22.3 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro medio d_{50} de $0.21 \mu\text{m}$.

Etapa 2: producto de CCP-A

El apagado y la carbonatación se realizaron de la misma manera que se describe en la etapa 2 del ejemplo comparativo 1, con la excepción de que 1.0% en peso de los cristales de siembra molidos de CCP-A formados en la etapa 1 se añadieron a la lechada de cal antes de la carbonatación. Las pruebas realizadas sobre el producto final de CCP-A indicaron que 87.7% del producto era del cristal aragonítico. Además, el procesamiento posterior se llevó a cabo mediante el uso de una prensa de tubo para producir partículas que tienen un ASE de $11.6 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro medio d_{50} de $0.34 \mu\text{m}$.

EJEMPLOS ORIGINALES

Ejemplo 1

Etapa 1: cristales de siembra de CCP-A

El apagado y la carbonatación se realizaron de la misma manera que se describe en la etapa 1 del ejemplo comparativo 1.

Etapa 2: procesamiento posterior

El procesamiento posterior de la suspensión de cristales de siembra de CCP-A se llevó a cabo de la siguiente manera:

Cerca de 0.3 m^3 de la suspensión obtenida en la etapa 1 se transfirieron a una prensa de tubo de la serie 500 SC de Metso Minerals.

Los ajustes de la prensa de tubo fueron los siguientes:

Presión de alimentación de la suspensión: 9 bar

Presión baja: 20 bar

Tiempo de la presión baja: 120 seg

Presión alta: 100 bar

Tiempo de la presión alta: 60 seg

Temperatura de llenado: 31°C

La torta obtenida después de la deshidratación con la prensa de tubo mostró un contenido de sólidos de 68% en peso.

5 A continuación, la torta se volvió a dispersar utilizando 1.3% en peso de un agente dispersante común base poliacrílico utilizando un dispersor de alto corte. Las partículas obtenidas tuvieron un ASE de 20.5 m²/g, un diámetro medio d_{50} de 0.21 μ m y un pH de 8.9.

Etapa 3: producto de CCP-A

10 El apagado y la carbonatación se realizaron de la misma manera que la descrita en la etapa 2 del ejemplo comparativo 1, excepto que no se adiciono Sr(OH)₂·8H₂O y el 1.5% en peso (calculado como carbonato de calcio seco basado en el peso seco de hidróxido de calcio) de los cristales de siembra de CCP-A formado en la etapa 2 se adicionó a la lechada de cal antes de la carbonatación. Las pruebas realizadas sobre el producto final de CCP-A indicaron que 87.38% del producto era de la forma cristalina de aragonita.

Aunque no era requerido en este ejemplo, el procesamiento posterior de la suspensión de cristales de siembra de CCP-A se llevó a cabo de la misma manera que se describe en la etapa 2 anterior. Las partículas obtenidas tuvieron una ASE de 12.4 m²/g y un diámetro medio d_{50} de 0.37 μ m.

15 **Ejemplo 2**

Etapa 1: cristales de siembra de CCP-A

20 El apagado y la carbonatación se realizaron de la misma manera que la descrita en la etapa 1 del ejemplo comparativo 1. La única diferencia fue el tipo de cal utilizado, la cual era cal viva de la empresa Mississippi Lime Co., Ste. Geneviève, MO. La carbonatación de los cristales de siembra de CCP-A produjo una suspensión de cristales de siembra de CCP-A con un contenido de aragonita del 98.2%.

Etapa 2: procesamiento posterior

El procesamiento posterior de la suspensión de cristales de siembra de CCP-A se llevó a cabo de la misma manera que se describe en la etapa 2 del ejemplo 1.

Las partículas obtenidas tuvieron una ASE de 18.2 m²/g y un diámetro medio d_{50} de 0.21 μ m.

25 Etapa 3: producto de CCP-A

30 El apagado y la carbonatación se realizaron de la misma manera que la descrita en la etapa 1 del ejemplo 1, excepto que el 1.0% en peso (calculado como carbonato de calcio seco basado en el peso seco de hidróxido de calcio) de los cristales de siembra de CCP-A formados en la etapa 2 se adicionaron a la lechada de cal antes de la carbonatación. Las pruebas realizadas sobre el producto final de CCP-A indicaron que el 83.8% del producto era de la forma cristalina de aragonita.

Aunque no era requerido en este ejemplo, el procesamiento posterior de la suspensión de cristales de siembra de CCP-A se llevó a cabo de la misma manera como se describe en la etapa 2 del ejemplo comparativo 1. Las partículas obtenidas tenían una ASE de 9.6 m²/g y un diámetro medio d_{50} de 0.42 μ m.

Ejemplo 3

35 El ejemplo 3 difiere del ejemplo 2 solamente en el producto utilizado, el cual es CaO de la compañía Graymont Inc., Superior WI.

Las propiedades de cualquiera de los productos obtenidos en los ejemplos comparativos 1 y 2, así como en los ejemplos del 1 al 3 se pueden derivar de la Tabla 1.

40 Ahora que se han descrito en detalle diversas realizaciones de la presente invención, diversas modificaciones y mejoras en la misma resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. Por lo tanto, las presentes realizaciones deben considerarse en todos los aspectos como ilustrativas y no restrictivas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un producto de carbonato de calcio precipitado el cual comprende las etapas de:
 - 5 (a) preparar una suspensión acuosa de cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado mediante la carbonatación de una suspensión de Ca(OH)_2 en presencia de 0.005 a 0.030 moles de Sr, en la forma de Sr(OH)_2 , por mol de Ca(OH)_2 ,
 - (b) deshidratar y dispersar los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado preparados en la etapa (a) para obtener una suspensión acuosa de cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado que tiene un d_{50} de menos de o igual a 0.1 a 0.3 μm y un área superficial específica BET de 10 a 30 por m^2/g , y
 - 10 (c) formar una suspensión acuosa de un producto de carbonato de calcio precipitado mediante la carbonatación de una suspensión de Ca(OH)_2 en presencia de 0.5 a 5% en peso seco de los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado obtenidos en la etapa (b),
- 15 en el que los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado tienen un d_{50} que es menor que el d_{50} del producto de carbonato de calcio precipitado y los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado tienen un contenido de polimorfo aragonítico mayor que o igual al producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en la etapa (c) caracterizado porque la deshidratación de la etapa (b) se lleva a cabo mediante el uso de una prensa de tubo.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la suspensión de Ca(OH)_2 en la etapa (a) es carbonatada en presencia de 0.01 a 0.02 moles de Sr por mol de Ca(OH)_2 .
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el Sr(OH)_2 en el paso (a) se forma in situ mediante la adición de un mineral que comprende SrO .
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la solución acuosa de cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado formado en el paso (a) tiene un contenido de polimorfo aragonítico mayor del 85%, preferiblemente mayor del 90% y más preferiblemente mayor del 95% en peso seco.
- 25 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los cristales de siembra de carbonato de calcio precipitado se adicionan a la suspensión de Ca(OH)_2 en el paso (c) antes de la carbonatación de la suspensión de Ca(OH)_2 o durante el primer cuarto del tiempo total de carbonatación de la suspensión de Ca(OH)_2 .
- 30 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la deshidratación del paso (b) se lleva a cabo bajo una presión en el rango de 50 a 150 bar, preferiblemente bajo presión en el rango de 60 a 120 bar y más preferiblemente bajo una presión en el rango de 80 a 100 bar.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la deshidratación del paso (b) se lleva a cabo a una temperatura de partida en el rango de 15 a 80°C, preferiblemente a una temperatura de partida en el rango de 20 a 70°C y más preferiblemente a una temperatura de partida en el rango de 30 a 60°C.
- 35 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además el paso de realizar una o más de deshidratación y dispersión del producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en el paso (c) para obtener un producto de carbonato de calcio precipitado que tiene un d_{50} entre 0.30 y 0.45 micrómetros y un área superficial específica BET entre 8 y 20 m^2/g .
- 40 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en el paso (c) tiene una cantidad total de estroncio de 0.2 a 15 mol/tonelada métrica seca, y preferiblemente de 1 a 5 mol/tonelada métrica seca.
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el producto de carbonato de calcio precipitado obtenido en el paso (c) contiene un contenido de polimorfo aragonítico mayor del 60% en peso seco, y preferiblemente mayor del 70% en peso seco.

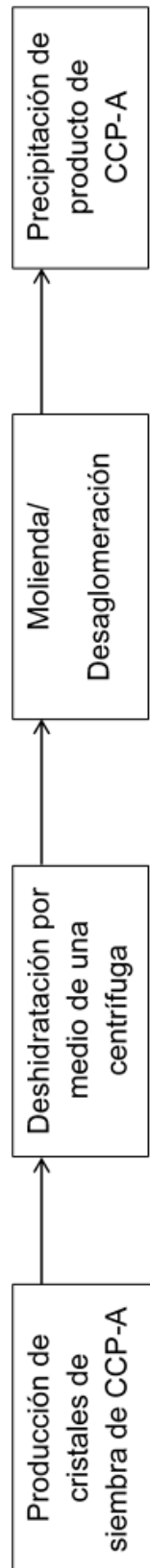


Figura 1

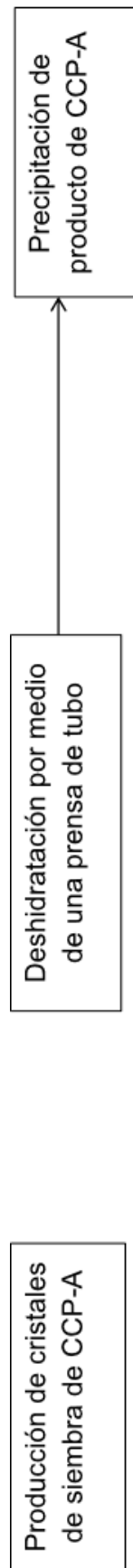


Figura 2