



(51) МПК
C01F 11/18 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012146546/05, 31.03.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 31.03.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 01.04.2010 EP 10003665.6;
 08.04.2010 US 61/342,017

(45) Опубликовано: 27.06.2014 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: GB 2145074 A, 20.03.1985. RU 2280115 C2, 20.07.2006; . US 6022517 A, 08.02.2000. WO 9852870 A1, 26.11.1998. JP 63260815 A, 27.10.1988

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 01.11.2012

(86) Заявка РСТ:
 EP 2011/054994 (31.03.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2011/121065 (06.10.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

**ПОЛЬ Михаэль (АТ),
 РАЙНЕР Кристиан (АТ),
 ПРИМОШ Гернот (АТ)**

(73) Патентообладатель(и):

ОМИА Интернэшнл АГ (СН)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности. Способ получения осажденного продукта карбоната кальция включает стадии (а) формирования водной суспензии осажденных зерен карбоната кальция путем карбонизации суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,005-0,03 моль Sr в форме $\text{Sr}(\text{OH})_2$ на моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и (b) формирования водной суспензии осажденного продукта карбоната кальция путем карбонизации кашицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,5-5% от сухой массы осажденных

зерен карбоната кальция. Осажденные зерна карбоната кальция имеют D50, который является меньшим, чем D50 осажденного продукта карбоната кальция. Осажденные зерна карбоната кальция также имеют содержание арагонитового полиморфа, большее или равное его содержанию в осажденном продукте - карбонате кальция. Изобретение позволяет повысить содержание арагонитового полиморфа в осажденном карбонате кальция. 4 н. и 14 з.п. ф-лы, 2 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01F 11/18 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012146546/05, 31.03.2011**

(24) Effective date for property rights:
31.03.2011

Priority:

(30) Convention priority:
01.04.2010 EP 10003665.6;
08.04.2010 US 61/342,017

(45) Date of publication: **27.06.2014** Bull. № 18

(85) Commencement of national phase: **01.11.2012**

(86) PCT application:
EP 2011/054994 (31.03.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/121065 (06.10.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

POL' Mikhaehl' (AT),
RAJNER Kristian (AT),
PRIMOSh Gernot (AT)

(73) Proprietor(s):

OMIA Internehshnl AG (CH)

(54) **METHOD OF OBTAINING PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in the chemical industry. A method of obtaining a precipitated calcium carbonate product includes the following stages: (a) formation of a water suspension of precipitated calcium carbonate grains by carbonisation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension in the presence of 0.005-0.03 mol Sr in the form of $\text{Sr}(\text{OH})_2$ per mol of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and (b) formation of the water suspension of the precipitated calcium carbonate product by carbonisation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry

in the presence of 0.5-5% of dry weight of the precipitated calcium carbonate grains. The precipitated calcium carbonate grains have D50, which is lower than D50 of the precipitated calcium carbonate product. The precipitated calcium carbonate grains also have a content of aragonite polymorph higher or equal to its content in the precipitated product - calcium carbonate.

EFFECT: invention makes it possible to increase the content of aragonite polymorph in the precipitated calcium carbonate.

18 cl, 2 tbl, 3 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу получения осажденного карбоната кальция и, в частности, к осажденному продукту - карбонату кальция, имеющему увеличенную массовую долю арагонитового кристаллического полиморфа.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В последние годы карбонат кальция применяют во многих областях. Например, карбонат кальция является одним из наиболее широко используемых минералов в бумажной, пластмассовой, лакокрасочной промышленности в качестве наполнителя и, из-за его белого цвета, в качестве пигмента для покрытий. В бумажной промышленности карбонат кальция ценится за высокую яркость, непрозрачность и блеск и обычно используется в качестве наполнителя для получения яркой непрозрачной бумаги. В дополнение карбонат кальция часто используют в качестве расширителя в красках и также используют в качестве наполнителя в клейких материалах и герметиках. Карбонат кальция высокого качества также находил применение в фармацевтических средствах.

Как известно, карбонат кальция существует в виде трех типов кристаллических полиморфов: кальцита, арагонита и ватерита. Кальцит, наиболее распространенный кристаллический полиморф, считается наиболее стабильной кристаллической формой карбоната кальция. Менее распространенным является арагонит, который имеет дискретную или сгруппированную игольчатую орторомбическую кристаллическую структуру. Ватерит является наиболее редким полиморфом карбоната кальция и, в общем, является нестабильным.

Среди этих трех форм арагонит является особенно пригодным в ряде применений, таких, как неорганический наполнитель или покрытие бумаги, из-за его кристаллической структуры игольчатой формы, которая придает бумаге увеличенную массу и непрозрачность. В результате потребность в карбонате кальция со значительным содержанием арагонитовых кристаллов значительно увеличилась.

В общем, одним способом для производства карбоната кальция в промышленности является кальцинирование сырого карбоната кальция с получением обожженной извести. Затем добавляют воду для получения водной суспензии гидроксида кальция ("известкового молока"), и в эту кашицу снова вводят диоксид углерода для осаждения карбоната кальция. Продукт этого процесса известен как осажденный карбонат кальция ("РСС"). Получающуюся водную суспензию или кашицу карбоната кальция можно использовать саму по себе или обрабатывать далее (т.е., обезвоживать, измельчать и т.д.) для формирования сухого продукта. Реакция осаждения является способной к образованию трех полиморфов (кальцита, арагонита и ватерита) в зависимости от точных используемых условий реакции.

В способах получения продукта РСС из предшествующего уровня техники с увеличенным содержанием кристаллов арагонита, в общем, предпринимали ряд подходов. В первом подходе разрабатывались способы, в которых используют добавки, такие, как соли стронция, для промотирования образования кристаллов арагонита во время карбонизации, приводящей к образованию РСС. Например, в GB 2145074A раскрыт способ получения осажденного продукта - арагонитового кристаллического карбоната кальция путем добавления хлорида стронция (SrCl_2) во время карбонизации для функционирования в качестве средства в образовании кристаллов арагонита.

Использование соединений стронция в качестве добавок в процесс карбонизации для получения РСС также раскрывается в способах получения РСС следующих японских патентных публикаций: JP63260815, JP59223225, JP5116936 и JP1018911.

Во втором подходе в способах использовали затравочные кристаллы арагонита для увеличения образования кристаллов арагонита. Например, в GB 941900A приводится способ получения арагонитового карбоната кальция путем введения раствора карбоната натрия во время карбонизации. В ссылке предполагается, что добавление затравочных кристаллов арагонита в раскрытом способе может ускорить получение кристаллов арагонита.

Как было показано, способы получения, обсужденные выше, ненамного увеличивают общее содержание арагонитовых кристаллов в продукте РСС. Однако, по этим способам, в общем, оказалось невозможно получить РСС, имеющий общее арагонитовое содержание более чем 60%.

Соответственно, существует потребность в низкозатратном способе получения осажденного РСС, содержащего увеличенные количества арагонитового полиморфа.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В настоящем изобретении создается способ получения низкозатратного РСС-содержащего материала, в котором в РСС-содержащем материале более чем 60% и, предпочтительно, более чем 70% по отношению к РСС составляет арагонитовый полиморф. В своем общем виде изобретение достигает этих требований путем использования двухстадийного способа производства. На первой стадии можно сформировать водную суспензию осажденных зерен карбоната кальция путем карбонизации суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,005-0,030 или, более предпочтительно, 0,01-0,02 моль стронция в форме $\text{Sr}(\text{OH})_2$ на моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ перед карбонизацией. На второй стадии можно сформировать водную суспензию осажденного продукта - карбоната кальция путем карбонизации кашицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,5-5% от сухой массы осажденных зерен карбоната кальция. Осажденные зерна карбоната кальция могут иметь D50, который является меньшим, чем D50 осажденного продукта - карбоната кальция, и осажденные зерна карбоната кальция могут иметь содержание арагонитового полиморфа, большее или равное осажденному продукту - карбонату кальция. Как будет обсуждаться в примерах ниже, продукт этого двухстадийного способа преодолевает недостатки известных способов получения РСС и обеспечивает желаемое увеличение общего массового содержания арагонитового полиморфа в конечном продукте.

В настоящем изобретении также создается осажденный продукт - карбонат кальция, полученный по способу по настоящему изобретению.

В дополнение, в настоящем изобретении создается материал, включающий осажденный продукт - карбонат кальция по настоящему изобретению. Материал может включать, например, продукты, в которых является желательным включить карбонат кальция в качестве наполнителя, такие, как бумага, бумажные продукты, чернила, краски, покрытия, пластмассы, клейкие материалы, строительные продукты, продукты питания и фармацевтические продукты.

Наконец, осажденный продукт - карбонат кальция по изобретению имеет целью использования продукта для производства материала, в котором является желательным использовать арагонитовый РСС в качестве наполнителя.

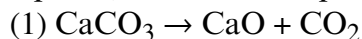
Дополнительные цели изобретения будут являться очевидными из следующего описания.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

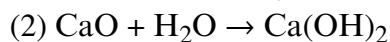
Как обсуждалось выше, РСС обычно производят при помощи карбонизации гашеной извести. В этом процессе измельченный карбонат кальция сначала кальцинируют

(нагревают) для получения извести (CaO) и газообразного диоксида углерода (CO₂).

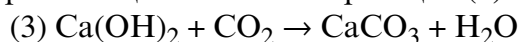
Эта реакция показана в реакции (1):



Известь затем гасят водой для получения гидроксида кальция (Ca(OH)₂) или известкового молока, что показано в реакции (2):



Наконец, гидроксид кальция объединяют с диоксидом углерода (обычно захваченным во время стадии кальцинирования) для осаждения карбоната кальция. Эта стадия карбонизации показана в реакции (3):



В соответствии с настоящим изобретением осажденный продукт - карбонат кальция получают двухстадийным способом. На первой стадии получают водную суспензию (или кашницу) осажденных зерен карбоната кальция путем карбонизации суспензии Ca(OH)₂ в присутствии 0,005-0,030 или, более предпочтительно, 0,01-0,02 моль стронция в форме Sr(OH)₂ считая на моль Ca(OH)₂ перед карбонизацией. Sr(OH)₂ можно вводить через известь суспензии Ca(OH)₂ или, более предпочтительно, формировать in situ путем добавления SrO-содержащих минералов во время гашения и/или карбонизации. Там, где Sr(OH)₂ формируют in situ путем добавления SrO-содержащих минералов, можно получить SrO-содержащий минерал, предпочтительно, путем кальцинирования SrCO₃-содержащих минералов или сырьевого каменного материала стронцианита.

Осажденные зерна карбоната кальция по настоящему изобретению отличаются содержанием арагонитового полиморфа, большим или равным содержанию арагонитового полиморфа в осажденном продукте - карбонате кальция, полученном на второй стадии. Конкретно, в способе по настоящему изобретению водный раствор осажденных зерен карбоната кальция может иметь содержание арагонитового полиморфа более чем 85%, предпочтительно, 90% или, наиболее предпочтительно, 95%, считая на сухое вещество. Содержание сухого вещества, как описано в настоящем описании, определяют дифракционным рентгеновским анализом (XRD).

Осажденные зерна карбоната кальция, полученные во время первой стадии способа производства, далее отличаются D50, который является меньшим, чем D50 осажденного продукта - карбоната кальция. Размер D50 определяют как размер, при котором менее 50% продукта составляет меньше, чем размер, считая на долю суммарного объема.

Размер частиц измеряют при помощи Micrometrics Sedigraph™ 5100.

В пределах настоящего изобретения находится то, что процесс получения зерен можно подвергнуть дальнейшим стадиям обработки, таким, как осуществление обезвоживания, диспергирование и/или измельчение. В предпочтительном варианте осуществления водную суспензию осажденных зерен карбоната кальция можно далее обработать для получения D50, меньшего или равного 0,1-0,3 мкм, и SSA БЭТ в 10-30 м²/г. БЭТ, или удельную поверхность, измеряют на TriStar 3000 путем измерения поглощения азота в соответствии с процедурой БЭТ на высушенном образце.

По отношению к измельчению, зерна РСС, полученные на первой стадии способа, можно измельчать сухими и/или измельчать влажными. Влажное измельчение относится к РСС в жидкой среде (например, кашнице). Влажное измельчение можно осуществить в отсутствии интенсификатора помола или в присутствии интенсификатора помола. Можно включать один или более абразивных средств, таких как, например, полиакрилат

натрия, соль полиакриловой кислоты и/или соль сополимера акриловой кислоты. Высушивание может происходить с использованием любого пригодного оборудования для высушивания и может, например, включать, термическое высушивание и/или высушивание при пониженном давлении с использованием оборудования, такого, как испаритель, сушилка мгновенного действия, печь, распылительная сушилка (такая, как распылительная сушилка, продаваемая Niro и/или Nara) и/или высушивание в вакуумной камере.

На второй стадии способа по настоящему изобретению формируют водную суспензию осажденного продукта - карбоната кальция путем карбонизации кашицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,5-5% сухой массы осажденных зерен карбоната кальция, полученных на первой стадии способа получения. В этой связи, осажденные зерна карбоната кальция можно добавить в кашицу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ перед карбонизацией осажденного продукта - карбоната кальция. Альтернативным образом, осажденные зерна карбоната кальция можно добавить к кашице $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение первой четверти общего времени карбонизации, где общее время карбонизации включает общий промежуток времени, измеренный от начала карбонизации, до времени минимальной электрической проводимости.

Способ, описанный в настоящем описании, позволяет получить продукт - осажденный карбонат кальция, который содержит арагонитовый полиморф более чем 60%, считая на сухое вещество, и, предпочтительно, более чем 70%, считая на сухое вещество, как определено анализом по XRD. В дополнение, осажденный продукт карбонат кальция, полученный на второй стадии, содержит общее количество стронция 0,2-15 моль/сухую метрическую тонну, предпочтительно, содержит общее количество стронция 1-5 моль/сухую метрическую тонну.

Также в пределах настоящего изобретения находится то, что осажденный продукт - карбонат кальция, полученный на второй стадии, можно подвергнуть дальнейшей обработке, включающей, например, стадии обезвоживания, диспергирования и/или измельчения, для получения осажденного продукта - карбоната кальция, имеющего желаемые характеристики. Предпочтительно, осажденный продукт карбонат кальция, полученный на второй стадии, можно подвергнуть дальнейшей обработке для получения D50 между 0,35 и 0,45 микрон, и БЭТ SSA между 8 и 20 $\text{m}^2/\text{г}$.

Наконец, арагонитовый осажденный продукт - карбонат кальция, полученный в соответствии с настоящим изобретением, можно использовать в различных материалах, в которых является желательным использовать карбонат кальция в качестве наполнителя. Например, арагонитовый осажденный продукт - карбонат кальция можно использовать в фармацевтической области с продуктами, такими, как медикаменты, в продуктах питания для человека и животных, в области бумажного производства, такой, как наполнитель или покрытие для бумаги, в красках на водной основе или на неводной основе, в пластмассах, в красителях для печати (например, офсетной печати, ротационной глубокой печати).

НАЧАЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

В качестве отправной точки рассматривали октагидрат гидроксида стронция ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), который в настоящее время используют в качестве арагонитового инициатора при карбонизации зерен арагонит-РСС ("А-РСС"). Проводили лабораторные испытания для оценки альтернативных и более экономически эффективных источников Sr^{2+} , чем $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

В первом испытании получали 26% раствор (масс./масс.) ацетата стронция ($\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) путем растворения SrCO_3 в 25% уксусной кислоте (масс./масс.). Ацетат стронция впоследствии оценивали в качестве замены $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в качестве добавки для карбонизации в производстве зерен А-РСС. Результаты испытания по карбонизации показали, что ацетат стронция является менее эффективным по сравнению с $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, в той же мольной дозировке Sr^{2+} , считая на известковое молоко. В частности, анализ по XRD показал, что содержание арагонита после карбонизации зерен снизилось с 97% до 38% по сравнению с добавкой $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

На основании результатов первого испытания во втором испытании химически чистый, осажденный SrCO_3 кальцинировали при 1300°C в течение 2 часов для получения SrO . Карбонизация зерен А-РСС с добавлением 2% SrO (сухой/сухой CaO) в качестве гасящей добавки приводила к такому же результату (97% арагонита), что и с 7,5% $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (сухой/сухой $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Результаты начальных испытаний приведены в таблице 1. Испытания по производству А-РСС с использованием указанного пост-обработанного А-РСС также являлись удачными и обсуждаются в примерах ниже.

Таблица 1

Исходные испытания, карбонизация			
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	[% масс./масс. на моль]		7,5
$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	[% масс./масс. на моль]	3,0	
SSA	[$\text{м}^2/\text{г}$]	6,2	13,2
D50	[$\mu\text{м}$]	2,37	0,97
Арагонит	[%]	38,6	97,0
Всего Sr в зерне	[моль/зерно DMT]	108,0	208,7

Далее, зерна РСС, полученные во втором испытании, минералогически анализировали при помощи рентгеновской дифракции по уровню техники. В частности, не было обнаружено карбоната стронция, что указывает, что все ионы стронция были включены в качестве инородных ионов в кристаллическую решетку арагонита. Это подтвердило, что, похоже, не карбонат стронция, который иногда выпадал в осадок во время начальной фазы образования зародышей, вмешивается в образование зерна, а скорее ионы стронция.

На основании этих данных квалифицированный специалист ожидал бы, что наилучшие результаты получались бы с хорошо растворимой солью стронция, такой, как SrCl_2 , однако, как показывают результаты, обсуждаемые ниже, SrCl_2 не вносит вклад в формирование зерен А-РСС, так же как и $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (или $\text{Sr}(\text{OH})_2$, происходящий от добавления SrO в воду), даже несмотря на то, что хлорид стронция имеет растворимость в воде в $53,8 \text{ г}/100 \text{ мл}$ (20°C), тогда как гидроксид стронция имеет растворимость в $1,77 \text{ г}/100 \text{ мл}$ (20°C).

Эти результаты можно проиллюстрировать путем сравнения способов из предшествующего уровня техники, в которых используется одностадийный процесс карбонизации, с примерами по настоящему изобретению, в котором используют двухстадийный процесс. Эти примеры имеют целью являться лишь иллюстративными, и не должны истолковываться как ограничивающие каким-либо образом объем изобретения, как определено в пунктах формулы изобретения, которые следуют за ними.

В таблице 2 показано сравнение доли арагонита, полученной по настоящему изобретению по сравнению с таковыми, полученными с использованием способов из предшествующего уровня техники.

Таблица 2			A	B	C	D	E	F	G
			Изобретение	Изобретение	Изобретение	Предшествующий уровень техники	Предшествующий уровень техники	Предшествующий уровень техники	Предшествующий уровень техники
5									
10	Зерно А-РСС	Карбонизация	SrCl ₂ ·6H ₂ O [%масс./масс на моль]	3,5					
			Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O [%масс./масс на моль]	5,0	7,5				
15			SrO [% масс./масс. на моль]	1,51					
			SSA [м ² /г]	13,6	13,7	14,1	9,4		
			D50 [мкм]	0,87	3,48	1,09	8,27		
			Арагонит, [%]	97,4	96,1	97,6	61,7		
			Всего Sr в зерне [моль/DMT зерно]	107,9	139,1	208,7	97,3		
20		Всего Sr в зерне [моль/DMT Ca (OH) ₂]	0,01079	0,01391	0,02087	0,00973			
25	Пост-обработка	SSA [м ² /г]	17,4	20,6	22,5				
		D50 [мкм]	0,23	0,22	0,21				
		Арагонит, [%]		93,8	91,5				
30	Продукт А-РСС	Карбонизация	SrCl ₂ ·6H ₂ O [%масс./масс на моль]	0,07					
			Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O [%масс./масс на моль]				0,1	0,2	
35			Зерно А-РСС [%масс./масс на моль]	2,5	2,5	2,5	-	-	-
			SSA [м ² /г]	8,2	10,5	9,5	8,7	7,9	7,6
			D50 [мкм]	1,75	1,82	1,54	1,42	1,7	1,56
			Арагонит, [%]	87,7	77,4	77,6	53,8	46,4	49,8
40		Всего Sr в продукте [моль/DMT РСС]	1,93	2,53	3,80	2,79	5,58	1,95	
	Пост-обработка	SSA [м ² /г]	11,7						
		D50 [мкм]	0,41						

ПРИМЕРЫ

ПРИМЕР 1

Стадия 1: зерно А-РСС

160 кг негашеной извести CaO (например, негашеной извести, поставляемой Mississippi lime Co., Ste. Genevieve, Mo) гасили путем добавления соединения к 1300 литрам водопроводной воды при 50°C в реакторе с перемешиванием. Перед гашением к CaO добавляли 3,2 кг SrO, полученного путем кальцинирования химически чистого

осажденного SrCO_3 при 1300°C в течение 2 часов. Негашеную известь гасили в течение 30 минут при непрерывном перемешивании, и получившуюся кашницу гидроксида кальция ("известковое молоко") доводили до содержания твердых веществ в 13% при помощи разбавления водой при 60°C , и затем отделяли на сетчатом фильтре в 300 мкм.

5 Осаждение зерен А-РСС осуществляли в 1000-литровом наклонном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали, оборудованном газирующим смесителем, трубкой для карбонизации из нержавеющей стали для направления потока газообразного диоксида углерода/воздуха в лопасть, и зондами для отслеживания рН и проводимости суспензии. В реактор для карбонизации добавляли 800 литров суспензии гидроксида
10 кальция, полученной на стадии гашения выше, доведенной до температуры 60°C . Газ с 6% CO_2 по объему затем барботировали вверх через кашницу со скоростью $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ в течение 15 минут (рассчитано с начала ввода газообразного CO_2). Объемное содержание CO_2 и скорость потока газа поддерживали при этой скорости до окончания
15 реакции. В течение карбонизации температуру реакционной смеси не контролировали, и дали ей возможность подниматься из-за теплоты, генерируемой в экзотермической реакции осаждения. После того, как проводимость достигала минимума, соответствующего полной конверсии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в РСС, газирование продолжали в течение
20 дополнительных 8 минут перед тем, как ввод газа останавливали. Время карбонизации, рассчитанное от начала ввода газа до времени минимальной проводимости, составляло 84 минуты. Кашницу зерен А-РСС затем отделяли на сетчатом фильтре в 45 мкм, и отделенный продукт выделяли в виде водной кашницы зерен А-РСС. Как показано в колонке А таблицы 2, карбонизация зерен А-РСС с добавлением 2% SrO , считая на сухой CaO (соответствует 1,51% SrO , считая на сухое известковое молоко), приводила
25 к образованию кашницы зерен А-РСС, содержащей 97,4% арагонита.

Хотя этого и не требовалось, в этом примере осуществляли пост-обработку кашницы зерен А-РСС. В частности, материал обезвоживали и измельчали с образованием частиц, имеющих SSA в $17,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр в 0,23 мкм.

30 Стадия 2: Продукт А-РСС

Гашение и карбонизацию осуществляли таким же образом, как описано в стадии 1 выше, за исключением того, что SrO не добавляли, и 2,5% массовых процента (на сухой карбонат кальция, считая на сухую массу гидроксида кальция) измельченных зерен А-РСС, образованных на стадии 1, добавляли в известковое молоко перед карбонизацией.
35 Испытание, проведенное на конечном продукте А-РСС, показывало, что 87,7% продукта состояло из арагонитового кристалла. В дополнение, проводили пост-обработку, как описано в стадии 1 выше, с образованием частиц, имеющих SSA в $11,7 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр в 0,41 мкм.

ПРИМЕР 2

40 Стадия 1: зерно А-РСС

Карбонизацию зерен А-РСС осуществляли таким же образом, как описано в примере 1 выше, за исключением того, что SrO к CaO перед гашением не добавляли. С целью получить зерно А-РСС перед карбонизацией к известковому молоку добавляли 5,0%
45 массовых процентов $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (считая на сухую массу гидроксида кальция). Как показано в колонке В таблицы 2, карбонизация зерен А-РСС с добавлением 5% $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ приводила к образованию кашницы зерен А-РСС, содержащей 96,1% арагонита.

Хотя этого и не требовалось, в этом примере осуществляли пост-обработку кашницы

зерен А-РСС. В частности, материал обезвоживали и измельчали с образованием частиц, имеющих SSA в $20,6 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр в $0,22 \text{ мкм}$.

Стадия 2: Продукт А-РСС

5 Гашение и карбонизацию осуществляли таким же образом, как описано в стадии 1 выше, за исключением того, что $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ не добавляли, и 2,5% массовых процента (на сухой карбонат кальция, считая на сухую массу гидроксида кальция) измельченных зерен А-РСС, образованных на стадии 1, добавляли в известковое молоко перед карбонизацией. Испытание, проведенное на конечном продукте А-РСС, показывало, 10 что 77,6% продукта состояло из арагонитового кристалла.

ПРИМЕР 3

Стадия 1: зерно А-РСС

Карбонизацию зерен А-РСС осуществляли таким же образом, как описано в примере 1 выше, за исключением того, что SrO к CaO перед гашением не добавляли. С целью 15 получить зерно А-РСС перед карбонизацией к известковому молоку добавляли 7,5% массовых процентов $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (считая на сухую массу гидроксида кальция). Как показано в колонке С таблицы 2, карбонизация зерен А-РСС с добавлением 7,5% Sr $(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ приводила к образованию кашицы зерен А-РСС, содержащей 97,6% 20 арагонита.

Хотя этого и не требовалось, в этом примере осуществляли пост-обработку кашицы зерен А-РСС. В частности, материал обезвоживали и измельчали с образованием частиц, имеющих SSA в $22,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр в $0,21 \text{ мкм}$.

Стадия 2: Продукт А-РСС

25 Гашение и карбонизацию осуществляли таким же образом, как описано в стадии 1 выше, за исключением того, что $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ не добавляли, и 2,5% массовых процента (на сухой карбонат кальция, считая на сухую массу гидроксида кальция) измельченных зерен А-РСС, образованных на стадии 1, добавляли в известковое молоко перед 30 карбонизацией. Испытание, проведенное на конечном продукте А-РСС, показывало, что 77,4% продукта состояло из арагонитового кристалла.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 1

Карбонизацию зерен А-РСС осуществляли таким же образом, как описано в примере 1 выше, за исключением того, что SrO к CaO перед гашением не добавляли. С целью 35 получить зерно А-РСС перед карбонизацией к известковому молоку добавляли 3,5% массовых процентов $\text{SrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (считая на сухую массу гидроксида кальция). Как показано в колонке D таблицы 2, процесс приводил к образованию А-РСС, содержащего лишь 61,7% арагонита. Как обсуждалось выше, эти результаты показывают, что высоко растворимая соль стронция, такая, как SrCl_2 , не работает так хорошо, как $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (или 40 $\text{Sr}(\text{OH})_2$, полученный от добавления SrO к воде) при добавлении с той же скоростью добавки в молях стронция на сухую метрическую тонну зерна А-РСС, даже несмотря на то, что хлорид стронция имеет большую растворимость в воде, чем гидроксид стронция.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 2

45 В одностадийном процессе А-РСС 0,1% (масс./масс.) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ добавляли к Ca $(\text{OH})_2$ перед карбонизацией. Гашение и карбонизацию осуществляли таким же образом, как описано в стадии 2 примера 1 выше, за исключением того, что зерен А-РСС не

добавляли, и, вместо этого, к известковому молоку перед карбонизацией добавляли 0,1% (масс./масс.) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Как можно видеть в колонке E таблицы 2, получившийся продукт А-РСС содержал лишь 53,8% арагонита.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 3

В одностадийном процессе А-РСС 0,2% (масс./масс.) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ добавляли к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ перед карбонизацией. Гашение и карбонизацию осуществляли таким же образом, как описано в стадии 2 примера 1 выше, за исключением того, что зерен А-РСС не добавляли, и, вместо этого, к известковому молоку перед карбонизацией добавляли 0,2% (масс./масс.) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Как можно видеть в колонке F таблицы 2, получившийся продукт А-РСС содержал лишь 46,4% арагонита.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 4

В одностадийном процессе А-РСС 0,07% (масс./масс.) $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ перед карбонизацией. Гашение и карбонизацию осуществляли таким же образом, как описано в стадии 2 примера 1 выше, за исключением того, что зерен А-РСС не добавляли, и, вместо этого, к известковому молоку перед карбонизацией добавляли 0,07% (масс./масс.) $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Как можно видеть в колонке G таблицы 2, получившийся продукт А-РСС содержал лишь 49,8% арагонита.

Двухстадийный способ получения продукта А-РСС по настоящему изобретению, использующий гидроксид стронция, обеспечивает высокий выход арагонита, ранее недоступный при помощи способов из предшествующего уровня техники, в которых всего лишь используют соединения стронция в качестве добавки во время карбонизации. Наоборот, путем первоначального получения зерна А-РСС в присутствии гидроксида стронция, можно соответственно получить продукт А-РСС, имеющий содержание арагонита, более чем 60%. Более того, использование гидроксида стронция по сравнению с хлоридом стронция значительно увеличивает рост кристаллов арагонита, снижая при этом стоимость производства.

Теперь, когда различные варианты осуществления настоящего изобретения были описаны подробно, различные модификации и улучшения вслед за тем станут очевидно выраженными для специалистов в данной области техники. Настоящие варианты осуществления, следовательно, следует считать во всех отношениях иллюстративными и не ограничивающими, при этом объем изобретения ограничен прилагаемыми пунктами формулы изобретения, и все изменения, которые подпадают под значение и диапазон эквивалентности пунктов формулы изобретения, следовательно, имеют целью являться включенными в них.

Формула изобретения

1. Способ получения осажденного продукта - карбоната кальция, включающий стадии:

(а) формирования водной суспензии осажденных зерен карбоната кальция путем карбонизации суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,005-0,03 моль Sr в форме $\text{Sr}(\text{OH})_2$ на моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$; и

(б) формирование водной суспензии осажденного продукта - карбоната кальция путем карбонизации кашицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,5-5% от сухой массы осажденных зерен карбоната кальция,

где осажденные зерна карбоната кальция имеют D50, который является меньшим,

чем D50 осажденного продукта - карбоната кальция, и осажденные зерна карбоната кальция имеют содержание арагонитового полиморфа, большее или равное его содержанию в осажденном продукте - карбонате кальция.

5 2. Способ по п.1, в котором суспензию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на стадии (а) карбонизируют в присутствии 0,01-0,02 моль Sr на моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3. Способ по п.1, в котором $\text{Sr}(\text{OH})_2$ на стадии (а) формируют in situ путем добавления SrO-содержащего минерала.

10 4. Способ по п.3, в котором SrO-содержащий минерал получают путем кальцинирования SrCO_3 -содержащего минерала.

15 5. Способ по любому из пп.1-4, далее включающий стадию осуществления одного или более из обезвоживания, диспергирования и/или измельчения осажденных зерен карбоната кальция, полученных на стадии (а), для получения водной суспензии осажденных зерен карбоната кальция, имеющих D50, меньший или равный 0,1-0,3 мкм, и удельную площадь поверхности по БЭТ (SSA БЭТ), равную 10-30 м²/г.

6. Способ по любому из пп.1-4, в котором водная суспензия осажденных зерен карбоната кальция, сформированная на стадии (а), имеет содержание арагонитового полиморфа более чем 85%, считая на сухое вещество.

20 7. Способ по любому из пп.1-4, в котором водная суспензия осажденных зерен карбоната кальция, сформированная на стадии (а), имеет содержание арагонитового полиморфа более чем 90%, считая на сухое вещество.

8. Способ по любому из пп.1-4, в котором водная суспензия осажденных зерен карбоната кальция, сформированная на стадии (а), имеет содержание арагонитового полиморфа более чем 95%, считая на сухое вещество.

25 9. Способ по любому из пп.1-4, в котором осажденные зерна карбоната кальция добавляют к кашице из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на стадии (b) перед карбонизацией.

30 10. Способ по любому из пп.1-4, далее включающий стадию осуществления одного или более из обезвоживания, диспергирования и/или измельчения осажденного продукта - карбоната кальция, полученного на стадии (b), для получения водной суспензии осажденного продукта - карбоната кальция, имеющего D50 между 0,35 и 0,4 мкм и удельную площадь поверхности по БЭТ (SSA БЭТ) между 8 и 20 м²/г.

35 11. Способ по любому из пп.1-4, в котором осажденный продукт - карбонат кальция, полученный на стадии (b), содержит общее количество стронция 0,2-15 моль/сухую метрическую тонну.

12. Способ по любому из пп.1-4, в котором осажденный продукт - карбонат кальция, полученный на стадии (b), содержит общее количество стронция 1-5 моль/сухую метрическую тонну.

40 13. Способ по любому из пп.1-4, в котором осажденный продукт - карбонат кальция, полученный на стадии (b), имеет содержание арагонитового полиморфа более чем 60%, считая на сухое вещество.

14. Способ по любому из пп.1-4, в котором осажденный продукт - карбонат кальция, полученный на стадии (b), имеет содержание арагонитового полиморфа более чем 70%, считая на сухое вещество.

45 15. Осажденный карбонат кальция, полученный при помощи способа по любому из пп.1-14.

16. Материал, включающий осажденный карбонат кальция по п.15.

17. Материал по п.16, в котором материал выбирают из группы, состоящей из бумаги,

бумажного продукта, чернил, краски, покрытия, пластмассы, клейкого материала, строительного продукта, продукта питания и фармацевтического продукта.

18. Применение осажденного продукта - карбоната кальция по п.15 для производства материала, выбранного из группы, состоящей из бумаги, бумажного продукта, чернил, краски, покрытия, пластмассы, клейкого материала, строительного продукта, продукта питания и фармацевтического продукта.

10

15

20

25

30

35

40

45