



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 23 688 T2 2005.04.21**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 027 287 B1**

(51) Int Cl.7: **C01F 11/18**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 23 688.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FI98/00701**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 943 910.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/012852**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.09.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.04.2005**

(30) Unionspriorität:
973633 08.09.1997 FI

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, CH, DE, ES, FI, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:
FP-Pigments Oy, Espoo, FI

(72) Erfinder:
VIRTANEN, Pentti, FIN-37800 Toijala, FI

(74) Vertreter:
PRÜFER & PARTNER GbR, 81545 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CALCIUMKARBONATTEILCHEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 zur Herstellung von Calciumcarbonatteilchen.

[0002] Gemäß diesem Verfahren wird ein Ausgangsmaterial, das Calciumoxid enthält, mit Carbonat-Ionen in Gegenwart von Wasser umgesetzt bzw. reagieren gelassen.

[0003] Die Verwendung von Calciumcarbonat, insbesondere präzipitiertem Calciumcarbonat, nimmt in verschiedenen Industriezweigen zu, wie der Papier-, der Kunststoff- und der pharmazeutischen Industrie. Absicht ist es, präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC) zu einem feinkörnigen, reinen und möglichst weißen Pigment zu formen, welches für verschiedene Zwecke zu verwenden ist.

[0004] Zahlreiche Verfahren sind bisher zur Herstellung von PCC bekannt. Unsere frühere Patentanmeldung FI 950411 offenbart, daß hochfein-körniges PCC-Pigment hergestellt werden kann, wenn fein-körniges Kalkhydrat (gelöschter Kalk) als Ausgangsmaterial verwendet wird und Kristalle im wesentlichen ohne Agitation wachsen gelassen werden, und daß die Reaktion bei einer bestimmten Teilchengröße durch intensive Agitation unterbrochen werden kann.

[0005] Die Patentanmeldung FI 964132 verbessert ferner das Verfahren derart, daß durch Beachtung der Viskosität der so gebildeten Nukleationsmasse der korrekte Zeitpunkt bestimmt wird, um das Wachstum der Teilchen zu unterbrechen.

[0006] Die Patentanmeldung FI 971161 offenbart wiederum, wie Calciumhydroxid mit Kohlendioxid in einer Mischvorrichtung mit einer hohen Energiedichte carboniert wird, wobei die Energieintensität der Mischvorrichtung größer als 1000 kW/m^3 des freien Raums der Mischzone der Vorrichtung ist.

[0007] Die Präzipitation von Calciumcarbonat auf der Oberfläche von Fremdteilchen wird unter anderem in den veröffentlichten Anmeldungen EP 0 375 683 und EP 0 604 095 beschrieben.

[0008] Die vorliegende Erfindung beruht auf der Idee, daß aufeinanderfolgende Prozesse wie der Hydratation von Kalk oder Calciumcarbonat und die Carbonisation von Löschkalk durch Verwendung einer Hochenergieausrüstung durchgeführt werden, wobei die hohe Energieintensität im Inneren der Vorrichtung an die Stelle des bloß langsamen Diffusionsprozesses in der Flüssigkeit und im Gas tritt. Die Reaktionen des Verfahrens werden ferner bei einem möglichst hohen Trockengehalt durchgeführt, wo-

durch es nicht erforderlich ist, das Endprodukt, zum Beispiel durch Filtrierung oder anderes, zu konzentrieren, sondern das Endprodukt als solches verwendet werden kann, zum Beispiel als Füll- oder Beschichtungsmaterial für Papier.

[0009] Gemäß der Erfindung wird die Bildung von Calciumcarbonat direkt aus Calciumoxid zu Calciumcarbonat ohne Zwischenstufen in einer heterogenen Dreiphasen-Präzipitation durchgeführt. Die Dreiphasen-Präzipitation bedeutet hier, daß, wenn Calciumcarbonat gebildet wird, eine feste Phase (Calciumoxid/Calciumhydroxid/Calciumcarbonat), eine flüssige Phase (Wasser und möglicherweise die im Wasser aufgelösten Carbonatverbindungen) und eine Gasphase (Kohlendioxid bei der Carbonisation) vorliegen. Das bei der Präzipitation gebildete Calciumcarbonat wird zu einer anderen Phase (Gasphase) abgesondert als derjenigen, wo es gebildet wurde (flüssige Phase; mit anderen Worten unter Gegenwart von Wasser). Weiteres Wachstum der präzipitierenden Calciumcarbonatelemente wird aufgrund des Fehlens eines Reaktanden verhindert, so daß die Reaktion nicht weiterlaufen kann und das Wachstum der Teilchengröße beendet wird. In diesem Fall kann die Größe der gebildeten Teilchen durch die Zufuhrmenge von Wasser eingestellt werden: je weniger Wasser, desto kleiner die Teilchen.

[0010] Die Hydratisierung von Calciumoxid und die Carbonisation des hydrierten Teiles werden unmittelbar nacheinander und unter so intensiver Agitation durchgeführt, daß die so gebildeten Calciumcarbonatelemente von der Oberfläche der Calciumhydroxidschicht abgelöst werden. Gemäß der Erfindung werden sofort sehr kleine Teilchen erzeugt, die unmittelbar von Anfangsteilchen von etwa 20 nm ausgehend agglomerieren, wobei Aggregate von etwa 50 nm gebildet werden.

[0011] Speziell ist die Lösung gemäß der Erfindung hauptsächlich durch das charakterisiert, was im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1 wiedergegeben ist.

[0012] Die vorliegende Erfindung liefert beträchtliche Vorteile. Folglich nimmt der Prozeß vom Ausgangsmaterial bis zum Endprodukt nur einige Sekunden in Anspruch. Die vorliegende Erfindung stellt einen Mehrfachzweckprozeß zur Verfügung, der auf neue Weise die Funktionen vorheriger Lösungen kombiniert, derart, daß das gewünschte Endprodukt, PCC, in einer sehr kurzen Verweildauer und einem kleinen Betriebsinhalt hergestellt werden kann. Darüber hinaus war es möglich, eine Zwischenlagerung im Prozeß zu beseitigen, und ferner wurde erkannt, daß ein hochintensives Mischen am besten funktioniert, wenn der Trockengehalt des behandelten Materials im Verhältnis zum Wasser hoch ist.

[0013] Im vorliegenden Verfahren wird Calciumcarbonat nicht auf der Oberfläche von Fremdteilchen präzipitiert, wie es die veröffentlichten Anmeldungen EP 0 375 683 und EP 0 604 095 offenbaren. Vorangehende Veröffentlichungen bezüglich der Herstellung von PCC zeigen nicht, daß die Carbonisation vor dem Löschen des Kalks beginnt.

[0014] Das PCC-Teilchen, das als Folge der oben beschriebenen, heterogenen Dreiphasen-Präzipitation gebildet wird, ist opak (mit anderen Worten verleiht es Licht keine klare Richtung) und seine Kristallform ist Vaterit. Dies ist sehr geeignet zur Papierbeschichtung, da es eine ziemlich hohe Opazität liefert. Stattdessen liefert die homogene Präzipitation ein kristallines Produkt, dessen Pigmenteigenschaften nicht so gut sind.

[0015] Nachfolgend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen im Detail beschrieben.

[0016] Fig. 1 zeigt das Prinzip der Erzeugung des Produkts,

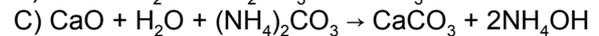
[0017] Fig. 2 zeigt ein Gerüstdiagramm der Grundstruktur einer bevorzugten Anwendung der Ausrüstung gemäß der Erfindung, und

[0018] Fig. 3 zeigt ein Gerüstdiagramm der Prozeßanwendung einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

[0019] Die Erfindung unterteilt sich in verschiedene Ausführungsformen, die alle die besagte schnelle Durchsetzzeit des Prozesses und den dafür erforderlichen hochintensiven Mischprozeß gemein haben.

[0020] Im allgemeinen werden gebrannter Kalk und Wasser in fluidem Zustand in einem leistungsstarken Mischer vermischt. Im Fluid besteht der Hauptteil aus Gas, welches Feststoff und Flüssigkeit (Dispersion + Aerosol) enthält. Die Menge an Gasphase im Fluid beträgt mindestens 20 Volumenteile pro 1 Volumenanteil der Suspension, und die Menge der Flüssigphase beträgt 1 bis 20 Teile pro Phase des Feststoffs. Der hochintensive Mischprozeß läuft vorzugsweise in einem fluiden Medium ab, in dem typischerweise zum Beispiel 5000 bis 10000 Volumenteile an Gas und Dampf, ein Teil Feststoff und 0,5 bis 1 Teile Wasser – jeweils in Volumenverhältnissen – vorliegen. Die Behandlung in einem solchen Fluid kennt keine Viskositätsgrenzen oder andere Phänomene, die dadurch hervorgerufen werden, wie die Schwierigkeit der Übertragung von Material in den Zwischenphasen.

[0021] Gemäß der Erfindung kann der Prozeß zum Beispiel durch die folgenden Reaktionen durchgeführt werden:



[0022] Gemäß der Erfindung kann im gleichen Sinne eine Beschichtung anderer Pigmente durch das so erhaltene Calciumcarbonat weiter durchgeführt werden, wodurch die präzipitierten Calciumcarbonatteilchen nicht zusammenwachsen werden, d. h. auf dem anderen Teilchen präzipitieren, vielmehr werden die PCC-Teilchen, die inhomogen und getrennt gebildet wurden, in Gegenwart eines Turbulenzfeldes mit einer hohen Scherkraft in der Oberfläche eines anderen, größeren Teilchens wurzeln.

[0023] In der Ausführungsform B, die ebenfalls bei einem relativ hohen Trockengehalt durchgeführt wird, kann die problematische niedrige Kaustizität gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst werden, so daß das nicht kaustifizierte Natriumcarbonat von der so gebildeten Lauge wegstilliert und zum Anfang des Prozesses zurückgeführt wird. Bei der Alternative B können anstelle von Natriumcarbonat Kaliumcarbonat und Carbonate von anderen Alkalimetallen verwendet werden.

[0024] Gemäß der Erfindung werden neue Produkte bereitgestellt, die als Nanoaggregate mit einem typischen Durchmesser von 50 nm bezeichnet werden. Diese Aggregate können durch Einstellung ihres pH zum Bilden größerer Agglomerate von 100 bis 500 nm kombiniert werden, indem der pH auf einen Wert von 6,5 bis 9,5 eingestellt wird, wie es die finnische Patentanmeldung FI 964130 lehrt.

[0025] Dies kann auf dem Mikromaßstab so erklärt werden, daß Calciumhydroxid zum Beispiel zusammen mit Wasser in ein intensives Agitationsfeld gebracht wird, wodurch seine Oberflächenschicht beginnt, zu hydratisieren, und als Folge der Hydratation wird $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhalten, welches unmittelbar – gleichzeitig – zu carbonisieren beginnt. Das aus der Reaktion erhaltene Calciumcarbonat ist homogen. Das heißt, es werden sehr kleine PCC-Teilchen bei der Carbonisation oder der Kaustifizierung entsprechend auf der Oberfläche der Kalkteilchen erzeugt.

[0026] Als eine Konsequenz der Turbulenz, die durch die Mischvorrichtung, die Stoßenergie und die erzeugte Wärme produziert wird, lösen sich diese Teilchen jedoch von der Oberfläche der Calciumoxid- oder Calciumhydroxid-Teilchen ab. Sie verbleiben nicht unabhängig im Fluid des Mixers, sondern Primärteilchen kombinieren schnell miteinander unter Bildung von größeren Teilchenaggregaten oder -clustern von etwa 10 bis 30, typischerweise etwa 15 bis 20 Teilchen. Ihre Größe beträgt etwa 50 bis 100 nm. Die Aggregate liefern Agglomerate, d. h. traubenartige Bündel, die etwa 500–600 Aggregate enthalten, welche untereinander kombiniert sind. Die Größe der

Agglomerate beträgt etwa 500 nm. Sie sind ziemlich stark und widerstehen der Turbulenz des Reaktors. Wenn größere, losere Agglomerate gewachsen sind, nimmt die Turbulenz ab. Die Bildung dieser Agglomerate kann durchgeführt werden, indem der pH-Wert so eingestellt wird, daß das Z-Potential der Teilchen so niedrig wie möglich ist. Die Teilchen können auch zum Beschichten anderer Pigmente wie Kaolin, Kreide, Talk oder Titandioxid verwendet werden. Die Beschichtung kann durchgeführt werden, indem die zu beschichtenden Pigmente, zum Beispiel in Form einer wäßrigen Aufschlämmung, zur Vorrichtung gemäß der Erfindung zusammen mit Calciumoxid und Kohlendioxid befördert werden, und indem, falls anwendbar, der pH-Wert geeigneterweise durch Verwendung von Kohlensäure oder einiger anderer Säuren (zum Beispiel Phosphorsäure) eingestellt wird.

[0027] Der Mechanismus der Erzeugung von Nanoaggregaten und Agglomeraten ist ebenfalls in der beigefügten **Fig. 1** gezeigt.

[0028] Bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung werden vollständige Teilchen in den Prozeß eingebracht, wobei die Teilchen mit kleinen, 10–50 nm PCC-Teilchen, die gebildet worden sind (nicht gebildet werden), beschichtet sind. Wenn das eingebrachte Pigment in Form einer wäßrigen Aufschlämmung mit einem ausreichend hohen Trockengehalt vorliegt, werden in diesem Fall diese Teilchen gleichmäßig mit getrennten PCC-Teilchen beschichtet, die nicht auf der Oberfläche von z. B. dem Kaolin präzipitiert oder erzeugt wurden, sondern damit kombiniert wurden, nachdem sie erzeugt worden waren. Dieser Unterschied ist zum Beispiel in Elektronenmikroskopbildern leicht nachzuweisen.

[0029] In der Praxis funktioniert die Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung so, daß mehrere Hochleistungsmischer/-zerkleinerer in Reihe vorliegen, so daß sie eine Kaskade bilden, bei der, mindestens in der ersten Stufe, zumindest eine Teilhydratation von Calciumoxid durchgeführt wird, und, unmittelbar danach oder gleichzeitig, das Reagens, das Kohlendioxid oder Natriumcarbonat oder Ammoniumcarbonat, das die Carbonisation veranlaßt, eingeführt wird, wie auch das Material, welches mit dem so erzeugten Calciumcarbonat beschichtet wird. Es können bekannte Pigmente wie Kaolin, Kreide, zerkleinertes Calciumcarbonat, präzipitiertes Calciumcarbonat, Talk, Titandioxid und Mischungen davon beschichtet werden, wobei ihre Mischverhältnisse und Teilchengrößenverteilungen in einem weiten Bereich variieren.

[0030] Der gesamte Prozeß, vom Zuführen des Calciumoxids in die Vorrichtung und dem Entfernen des fertigen Produkts aus der Vorrichtung, nimmt maximal 5 Sekunden und minimal 0,1 Sekunden, typischerweise 1,5 bis 3 Sekunden in Anspruch.

[0031] Wie oben erwähnt sind die im Prozeß erzeugten Calciumcarbonat-Teilchen nicht kristallin, da eine normale Kristallisation bei einer solch kurzen Anlaufzeit nicht ablaufen kann. Sie gehören zur Klasse des sogenannten Vaterits, d. h. amorphes Calciumcarbonat. Diese Amorphie und die gleichzeitig auftretende, vollständig runde, kugelförmige Gestalt sowie ganz genau die gleiche Teilchengrößenverteilung bedeutet, daß die Oberflächenenergie von jedem diskreten Pellet gleich ist. Deshalb sind sie stabil in ihrem Widerstand gegenüber einer Kristallisation und Auflösung und ferner einer Kristallisation in eine neue Form, die thermodynamisch stabiler ist.

[0032] **Fig. 2** und **3** zeigen zwei alternative Verfahrenslösungen im Detail. Die folgenden Bezugsziffern werden in den Zeichnungen – bei **Fig. 2** und **3** gleich – verwendet:

Bezugszeichenliste

- | | |
|------------|--|
| 1 | Lagertrichter für Kalk |
| 2 | Förderband und Metalldetektor |
| 3 | Wiegen |
| 4 | Zerkleinern des Kalks |
| 5 | Gebläse |
| 6 | Vorheizen von zerkleinertem Kalk |
| 7 | Brennerrohre |
| 8 | Hauptbrenner |
| 9 | Kühlen von gebranntem Kalk und Kohlendioxid |
| 10 | Ausrüstung zum Behandeln des Wärmeträgers |
| 11 | Nachkühler |
| 12 | Gebläse |
| 13 | Carbonisationsausrüstung |
| 14 | Wasser zum Löschen und Wasser zum Kühlen des CaO |
| 15 | Trenner für PCC |
| 16 | Strahlkondensationssystem |
| 16a | Kondensationsstrahl |
| 16b | Tropfentrenner |
| 16c | Kondensator |
| 17 | Zufuhr von zusätzlichem Kohlendioxid |
| 18 | Zufuhr von zusätzlichem Kohlendioxid |
| 19 | Molekularsieb |
| 20 | Propanbehälter |
| 21 | Abfallwanne |

[0033] **Fig. 3** zeigt ferner folgende Bezugsziffern:

Bezugszeichenliste

- | | |
|-----------|-----------------------------------|
| 25 | Lagertrichter für Natriumcarbonat |
| 26 | Förderband |
| 27 | Wiegen |

- 28 Auflösung von Natriumcarbonat
- 29 Trenner für gebrannten Kalk/Zirkulationsgas
- 30 Ausrüstung zum Behandeln des abgetrennten Materials
- 31 Filter
- 32 Nachbehandlung von PCC
- 33 Natriumhydroxidbehälter
- 34 Sickerbehälter

[0034] Bei der Anwendung von **Fig. 3** gibt es keine Zirkulation von Kohlendioxid wie bei den Bezugswerten **17** und **18**.

[0035] **Fig. 1** zeigt eine graphische Skizze der Produktionsausrüstung von PCC, wobei die Produktion auf der Carbonisationsreaktion beruht. Die Ausrüstung umfaßt ein Teil (Bezugswerte **1** bis **4**), wo Ausgangsmaterial, d. h. Kalkstein, mechanisch behandelt wird, eine Brenneinheit für Kalkstein (Bezugswerte **5** bis **12**), eine Carbonisationseinheit (Bezugswerte **13** bis **15**), und eine Wiedergewinnung und ein Zurückführen von Gasen (Bezugswerte **16** bis **18**).

[0036] Der im Lagerungstrichter **1** zerstoßene Kalkstein wird vorehitzt, und, falls erforderlich, wird jeglicher Schnee und Eis unter dem Kalkstein geschmolzen. Das Förderband **2** befördert den Kalkstein zur Förderbandwaage **3**. Durch Einstellung der Geschwindigkeit des Förderers wird die Menge an Kalkstein, die in den Prozeß eintritt, eingestellt. Ein Metalldetektor ist in Verbindung mit dem Förderer angeordnet, um mögliche Metallgegenstände nachzuweisen, welche abgetrennt und zur Abfallwanne **21** auf dem horizontalen Förderband **3** übertragen werden.

[0037] Danach wird die abgewogene Menge von Kalkstein zum Zerkleinern **4** geliefert, wo der Kalkstein durch einen Zweischnitt-Stoßpulverisierer zerkleinert wird, wodurch Kalksteinpulver erhalten wird, wobei 90% seiner Teilchen eine Größe von weniger als 90 µm aufweisen. Das Pulver wird vom Zerkleinern **4** zum Vorheizteil **6** mit Hilfe des Gebläses **5** befördert. Zusätzliches Gas wird aus dem Kondensationsstrahl **16** zur Ansaugseite des Gebläses gebracht.

[0038] Der gepulverte Kalkstein wird im Wärmetauscher **6, 9** vorgeheizt, wobei der Kalkstein im unteren Teil **6** davon erhitzt wird und der Brennkalk (Calciumoxid) und das Kohlendioxid im oberen Teil **9** gekühlt werden. Im Vorheizteil **6** strömt das heiße (800–900°C) Wärmetransfermaterial den mittleren Kanal des Wärmetauschers nach unten, und das fluidisierte Kalksteinpulver wird durch das so gebildete Bett durch Anwendung des Gegenstromprinzips in verschiedentliche Phasen geblasen. Beim Ankommen beim Wärmetauscher beträgt die Temperatur des Fluids 20–100°C, während sie im Wärmetauscher auf etwa 800°C erhöht wird. Gleichzeitig fällt die Temperatur des Wärmetransfermaterials auf etwa

200°C ab.

[0039] Danach wird das vorehitzte Kalksteinpulver zum Brennen von Kalkstein **7** befördert, wo das Kohlendioxid vom Calciumcarbonat getrennt wird, so daß gebrannter Kalk, d. h. Calciumoxid, gemäß der folgenden Gleichung erzeugt wird: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Das Brennen wird im Fluidrohr **7** durchgeführt, wo die Temperatur der Teilchen auf etwa 900–1400°C durch Verwendung von Brennern **8** erhöht wird. In den Brennern wird Propan mit Sauerstoff verbrannt, wodurch Kohlendioxid und Wasserdampf durch die Reaktion $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ freigesetzt wird. Das Propan wird für das Verbrennen aus dem Propanbehälter **20** und Sauerstoff aus der Sauerstoffquelle **19** herausgenommen, wo es aus Luft unter Verwendung eines Molekularsiebs zum Erzeugen von reinem O_2 mit einem Druck von zum Beispiel 2 bar abgetrennt wird.

[0040] Das kalte Wärmetransfermaterial vom Vorheizteil **6** des Kalksteins wird mit einem Gasstrom von 200°C auf etwa 20–100°C abgekühlt, und gleichzeitig werden die Feinbestandteile durch Verwendung der Ausrüstung zur Behandlung des Wärmetransfermaterials abgetrennt. Das kalte Wärmetransfermaterial wird zum Kühlen des gebrannten Kalks und des Kohlendioxids im Kühlerteil **9** des Wärmetauschers verwendet. Darüber hinaus wird das Wärmetransfermaterial erzeugt. Folglich wird das Wärmetransfermaterial den mittleren Kanal des Wärmetauschers **6, 9** nach unten befördert, und das gebrannte Kalksteinpulver wird durch das so gebildete Bett in mehreren Phasen durch Anwendung des Gegenstromprinzips befördert. Beim Erreichen des Wärmetauschers beträgt die Temperatur des Fluids aus der Verbrennung 900–1000°C und wird im Wärmetauscher auf etwa 200°C herabgesetzt. Gleichzeitig erhöht sich die Temperatur des Wärmetransfermaterials auf etwa 800°C.

[0041] Als das Wärmetransfermaterial kann 1–5 mm zerkleinerter Kalkstein verwendet werden. Die Ausrüstung umfaßt die Sieb- und Zusatzdosierungsausrüstung (nicht gezeigt) für Kalkstein, den aufsteigenden Förderer **11** und das Setzsieb **10**. Der aufsteigende Förderer **11** wird zum Aufsteigen des Wärmetransfermaterials zum oberen Teil des Wärmetauschers verwendet, von wo aus es auf die oben beschriebene Weise den mittleren Kanal hinunter zum unteren Teil des Wärmetauschers **6, 9** und ferner zum Setzsieb **10** strömt. Das Setzsieb überträgt das Wärmetransfermaterial an den aufsteigenden Förderer **11** und trennt die Feinbestandteile ab.

[0042] Das Wärmetransfermaterial wird im Nachkühler **11** von 200°C auf 100°C durch Verwendung eines Gasstroms abgekühlt, und die Feinbestandteile werden gleichzeitig abgetrennt.

[0043] Das aus dem oberen Teil des Wärmetauschers **6, 9** erhaltene, gebrannte Kalksteinpulver wird durch Verwendung des Gebläses **12** zur Carbonisation geleitet. Darüber hinaus wird das Gebläse verwendet, um die Strömungsrate des Kühlerteils **9** des Wärmetauschers einzustellen.

[0044] Die Carbonisationsausrüstung **13** umfaßt fünf Turbulenzmischer vom Typ eines Stoßpulverisierers, die in Reihe so angeordnet sind, daß sie einen Satz von Stufen in einer Kaskade bilden. Bei jeder Stufe kann das Produkt bei dieser Stufe modifiziert werden. Der Prozeß besteht im wesentlichen aus einem parallelen Strömungsprozeß, bei dem alle Reaktanten sich in der gleichen Richtung bewegen. Aus dem Aggregat **14** wird Wasser der Ausrüstung zugeleitet. Das Wasser, welches den Trockengehalt des Produkts bestimmt, wird dem gewünschten Schritt der Carbonisationsausrüstung zugeführt. Das zur Hydratation und zum Abkühlen der Kreide verwendete Wasser wird durch die Zufuhrleitung und die Ausgüsse **14a** bis **14e** zu den Einlässen der Stufen der Carbonisationsausrüstung geleitet.

[0045] Das aus der Carbonisation **13** erhaltene Produkt, d. h. das präzipitierte Calciumcarbonat (PCC), wird aus dem Fluidgas ($H_2O + CO_2$) im Trenner **15** abgetrennt, der zum Beispiel einen Klärer auf Basis von Gravität oder einen Trenner vom Typ eines Cyclons oder Hydrocyclons darstellt.

[0046] Die Fluidgase der Carbonisation, d. h. Wasser und Kohlendioxid, werden im Strahlkondensationsystem **16** wiedergewonnen, das den Kondensationsstrahl **16a**, den Tropfentrenner **16b** und den Kondensator **16c** umfaßt. Im Teil des Kondensationsstrahls **16a** werden Gase mit einem Wasserstrahl abgekühlt, und der Wasserdampf wird zu Wasser kondensiert. Der Abtropftrenner **16b** verhindert, daß Wasser als Tropfen zum oberen Teil des Trenners steigt, und der Kondensator **16c** wird zum Kühlen des Kohlendioxids verwendet, das in die Zirkulation eintritt. Durch das Rohr **17** kommen die aus dem Kondensator wiedergewonnenen und kondensierten Gase zurück, um im Prozeß wiederverwendet zu werden, und das kondensierte Wasser wird aus dem Boden des Kondensators **16** entfernt. Das Kohlendioxid, welches gesammelt ist, kann zum Beispiel durch das Durchgangrohr **17** zur Carbonisation **13** geleitet werden, um als zusätzliches Carbonisationsgas der zweiten bis fünften Stufe verwendet zu werden, oder zum Wärmetauscher **6, 9** geleitet werden, um als Spülgebläsegas des Wärmetransfermaterials und als Trägergas von Kalkstein verwendet zu werden. Durch das Rohr **18** wird zusätzliches Kohlendioxid zur Carbonisationsausrüstung geleitet, so daß der Kohlendioxidstrom mit dem Kalksteinfluid aus dem Gebläse **12** vor der ersten Stufe der Carbonisation kombiniert werden kann.

[0047] Das gewünschte Produkt, d. h. das präzipitierte Calciumcarbonat (PCC) wird als ein(e) PCC-Aufschlammung oder -Pulver mit dem gewünschten Trockengehalt wiedergewonnen.

[0048] Die Ausführungsform gemäß **Fig. 3** ist im wesentlichen die gleiche wie in **Fig. 2**. In der Ausführungsform von **Fig. 3** wird PCC jedoch gebildet, indem das Calciumoxid mit dem Natriumcarbonat reagieren gelassen wird. In diesem Fall wird das Kohlendioxid, welches aus dem Kalkstein und dem Brennstoff erhalten wird, nicht zur Carbonisation verwendet, sondern wird als konzentriertes Gas wiedergewonnen (die Konzentration beträgt über 90%, zum Beispiel etwa 95 bis 99 Vol.-%).

[0049] **Fig. 3** zeigt den Lagerungstrichter **25** für Soda (d. h. Natriumcarbonat), aus dem das Soda zum Förderband **26** und von dort zum Wiegen **27** und zum Wässern von Soda **28** geleitet wird. Die so erhaltene Lösung wird zur Kaustifizierungsausrüstung **13** auf die oben beschriebene Weise geliefert, vorzugsweise in Form einer Flüssigsprühung, die fein verteilte Tröpfchen enthält.

[0050] Gas wird aus dem vom Gebläse **12** erhaltenen Kohlendioxid/Calciumoxid-Fluid vor der Kaustifizierungsausrüstung im Brennkalk/Zirkulationstrenner **29** abgetrennt. Das Gas enthält hauptsächlich Kohlendioxid, und es wird zum Kondensator **16** geführt, von wo es als ein relativ reines Gas (97 Vol.-%) wiedergewonnen wird. Das Calciumoxid wird vor der Zufuhr zur Kaustifizierungsausrüstung mit dem Setzsieb **30** bearbeitet.

[0051] In dieser Ausführungsform wird aus der Erzeugung von PCC eine Aufschlammung erhalten, die PCC enthält, welches in Natriumhydroxid suspendiert ist. Unter Verwendung der Filterausrüstung **31** wird Feststoff aus dem Natriumhydroxid abgetrennt, und das so erhaltene Produkt kann mit dem Stoßpulverisierer **32** oder einer entsprechenden Mischsausrüstung weiterbehandelt werden, um das gewünschte Endprodukt zu liefern. Bei dieser Stufe kann Säure wie Phosphorsäure zum PCC hinzugefügt werden, um den pH einzustellen. Aus dem Behälter **33** wird eine erneute Zugabe von Natriumhydroxid herausgenommen, von wo es zum Auflösetank **34** geführt wird, wo es mit der Mutterlauge (dem Überstand) der Filtration kombiniert werden und zum Bewässern des Natriumcarbonats recycelt werden kann.

[0052] In einer in **Fig. 2** gezeigten Kaskade von aufeinanderfolgenden Mischmühlen, wo Kohlendioxid oder ein Kohlendioxid enthaltendes Gas als ein Reagens verwendet wird, beginnt man mit gebranntem Kalk in einer 10%-wässrigen Aufschlammung, und man bekommt eine 19,6%-ige PCC-Suspension.

[0053] Bei der Zwischenphase der Carbonisation

kann Kaolin (oder ein anderes entsprechendes Pigment) zugeleitet werden, um ein Endprodukt mit einem Trockengehalt von 65% zu liefern, das eine Beschichtung von 42% PCC-Teilchen enthält.

[0054] In Fig. 3 wird der Prozeß durch Verwendung von Soda durchgeführt, und die so geschaffene Mischung aus Lauge und Soda wird durch Abfiltrieren des PCC abgetrennt, und das Soda wird durch Kristallisation von der Lauge getrennt und wird der Prozeßzirkulation wieder zur Anfangsstufe zurückgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bilden von Calciumcarbonat, welches umfaßt:

– Umsetzen eines Ausgangsmaterials, welches Calciumoxid enthält, mit Carbonationen in Gegenwart von Wasser zur Herstellung von Calciumcarbonat, und

– Rückgewinnen des Calciumcarbonats,

dadurch gekennzeichnet, daß

– die Bildung direkt von Calciumoxid nach Calciumcarbonat ohne Zwischenstufen in einer Dreiphasen-Präzipitation durchgeführt wird, bei der die Hydratation von Calciumoxid nach Calciumhydroxid und die Carbonisation des hydratisierten Teils unmittelbar nacheinander unter einer so intensiven Agitation durchgeführt werden, daß die so erzeugten Calciumcarbonatbestandteile von der Oberfläche von Calciumhydroxid, Calciumoxid und Wasser, was in einem Fluidzustand in einem leistungsstarken Mischer vermischt wird, abgelöst sind, wobei die Menge der Gasphase im Fluid mindestens 2 Volumenteile pro einem Volumenteil der Suspension beträgt und die Menge der Flüssigphase 1 bis 20 Teile, bezogen auf die Phase des Feststoffs, beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weiteres Wachstum der vom Calciumhydroxid getrennten Calciumcarbonatbestandteile aufgrund des Fehlens eines Reaktanden verhindert wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonisation durch Verwendung eines Gases, das Kohlendioxid enthält, durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonisation durch Verwendung von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Ammoniumcarbonat durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchlaufzeit des gesamten Prozesses vom Calciumoxid zum Endprodukt maximal 5 Sekunden in

Anspruch nimmt.

6. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein zu beschichtendes Trägerpigment, auf dessen Oberfläche bereits erzeugte PCC-Teilchen sich anheften, in den Prozeß eingeführt werden, indem ein in einer Kaskade angeordneter Beschichtungsmischer verwendet wird.

7. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zu beschichtende Träger Kaolin, Kreide, gemahlenes Calciumcarbonat, präzipitiertes Calciumcarbonat, Talk, Titanoxid oder eine Mischung davon ist.

8. Verfahren gemäß irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozessierkaskade mindestens 3 leistungsstarke Mischvorrichtungen in Reihe – ohne Zwischenlagerung – umfaßt, wobei ein Carbonisationsbestandteil der zweiten Vorrichtung zugeführt wird und das zu beschichtende Trägerpigment der dritten Vorrichtung oder, wenn es mehr als drei davon gibt, in einem entsprechenden Verhältnis den anderen Stufen zugeführt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

– die Mischung in einem Fluidmedium durchgeführt wird, wobei die Menge an Gasphase mindestens 20 Volumenteile pro einem Volumenteil des Feststoffs der Suspension beträgt und die Menge an Flüssigphase 0,5 bis 1 Teil pro einem Volumenteil des Feststoffs beträgt und die Menge an Gasphase vorzugsweise 100 bis 200 Teile, bezogen auf ein Volumenteil des Feststoffs, beträgt.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

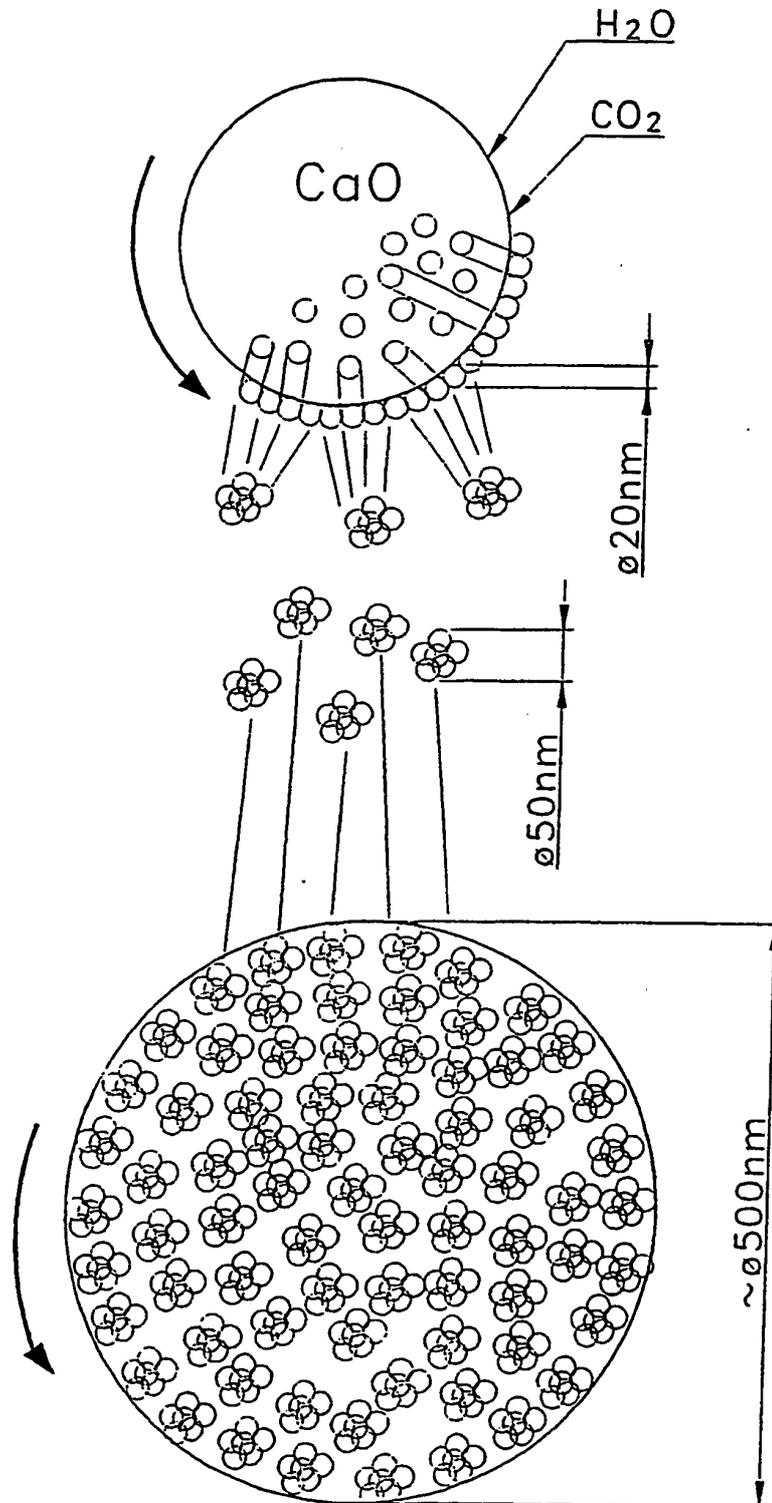


Fig. 1

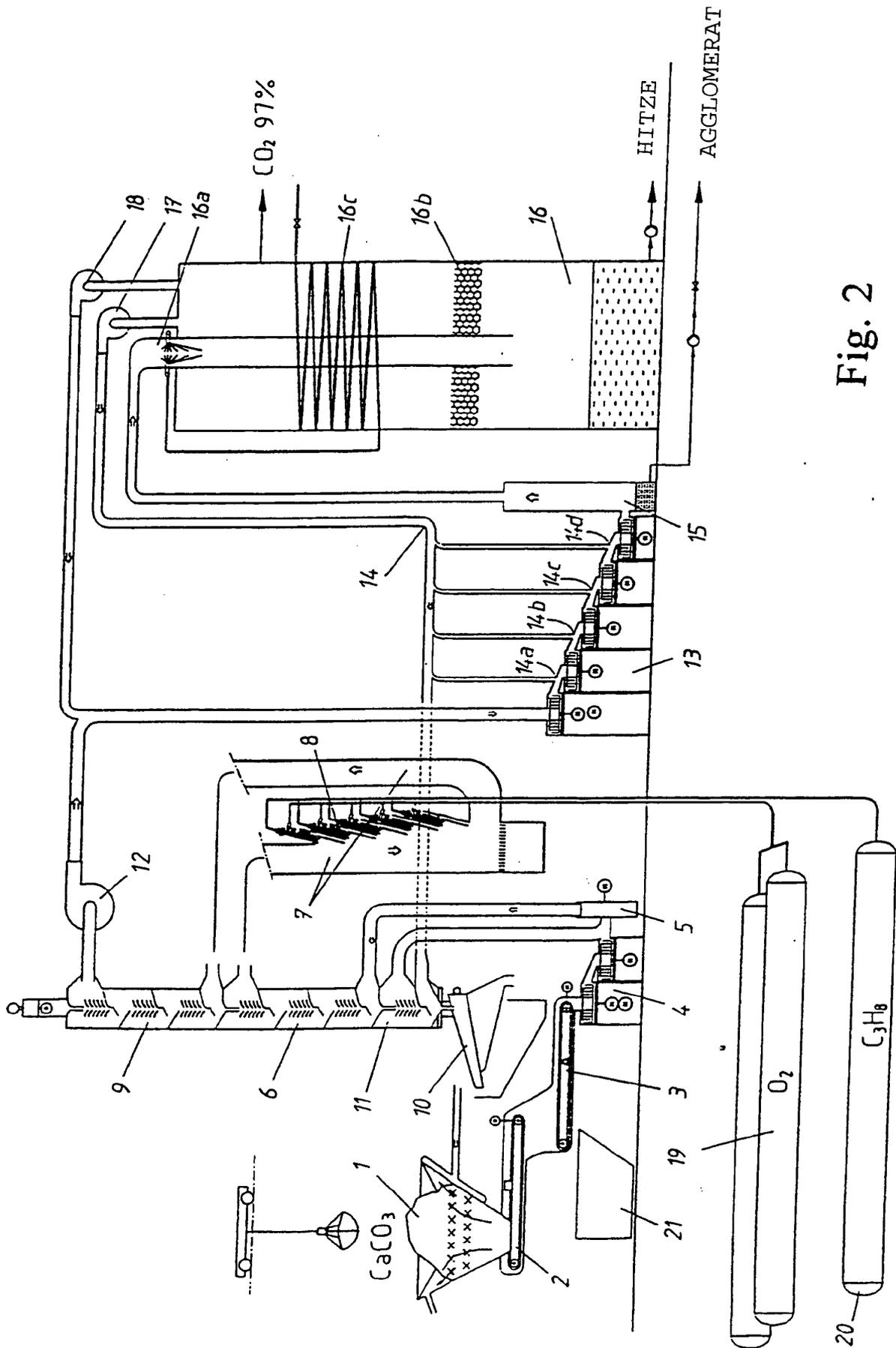


Fig. 2

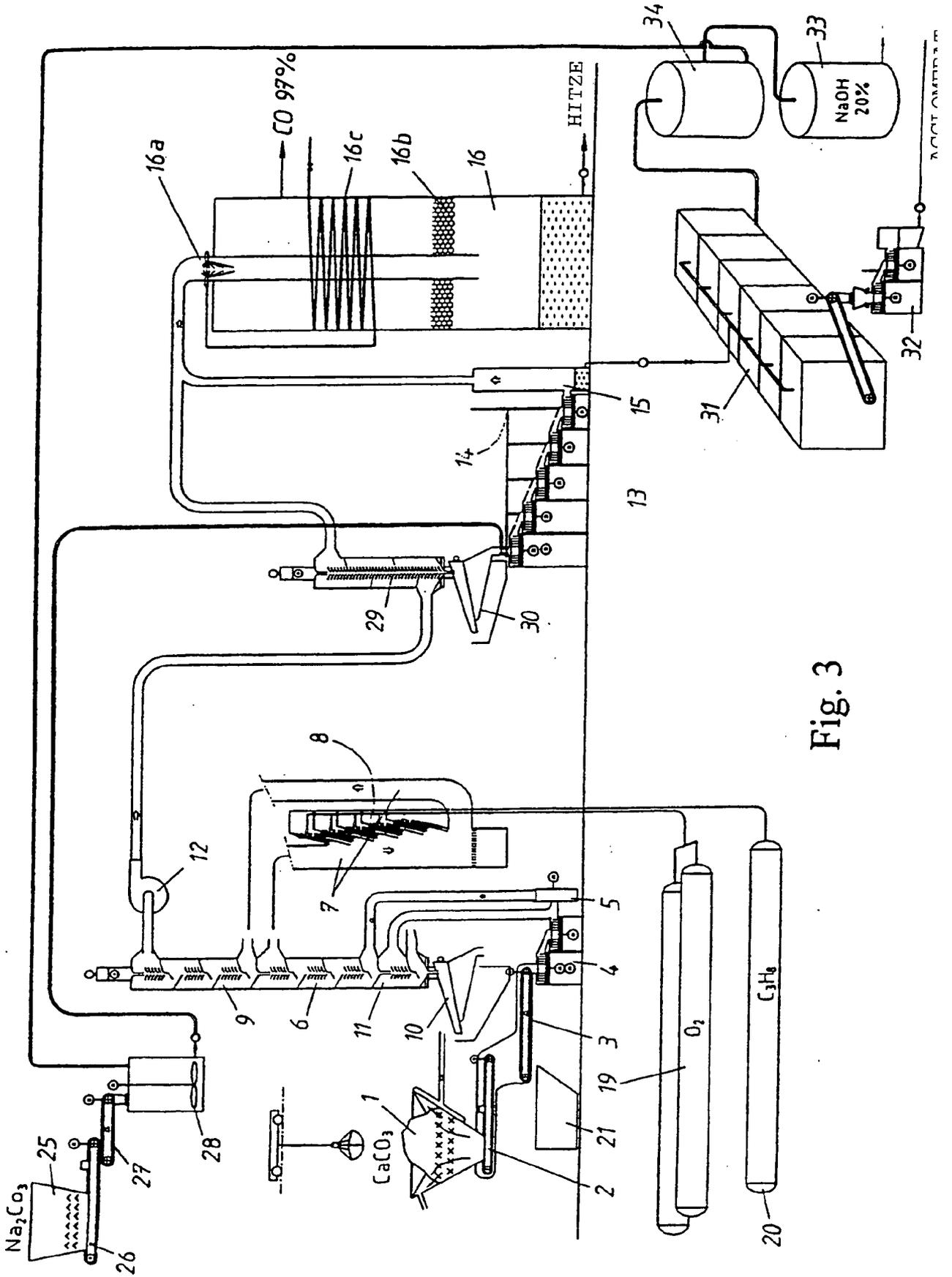


Fig. 3