



FI000100722B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 100722 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 13.02.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 09C 1/02, C 01F 11/18

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 911211

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 12.03.91

(24) Alkupaivä - Löpdag 12.03.91

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 14.09.91

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

13.03.90 US 493075 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Minerals Technologies Inc., 235 East 42nd Street, New York, NY 10017, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Kunesch, Charles J., 3305 Altonah Road, Bethlehem, PA 18017, USA, (US)

2. Passaretti, June D., 480 Lyons Road, Liberty Corner, NJ 07938, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kalsiumkarbonaatin kidemorfologian uudelleenjärjestämiseksi
Förfarande för omorganisering av kristallmorfologin i kalciumkarbonat

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 10643 (C 01F 5/24), GB B 540044, US A 4714603 (C 01F 5/24)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee kalsiumkarbonaatin muotoa, jolla on agglomeraatteja muodostava, kuusitahkoinen romboedrinen lopullinen kidemorfologia ja jonka pinta-ala on n. 3... n. 15m²/g. Erillisten hiukkasten keskimääräinen koko on n. 0,2... n. 0, μm siten, että erillisten hiukkasten mittojen suhde on alle 2 ja hiukkaskokojakauma sellainen, että vähintään n. 60 painoprosenttia hiukkasista on 50 prosentin sisällä erillisten hiukkasten vastaavasta keskimääräisestä pallohalkaisijasta. Tuote sopii käytettäväksi paperinvalmistuksessa muodostuneen paperin optisten ominaisuuksien parantamiseksi. Keksintö koskee myös nopeutettua lämpövanhennusmenetelmää mukaanlukien menetelmän suoritusmuoto, jossa käytetään hydrotermisiä tekniikkoja, kalsiumkarbonaatin tämän muodon ja kalsiumkarbonaatin vastaavien muotojen, joiden lopullinen kidemorfologia on prismaattinen, valmistamiseksi nopeasti suurina määrinä tyydyttämään paperiteollisuuden tarpeita, samoin kuin menetelmää näiden materiaalien käyttämiseksi paperinvalmistuksessa.

Uppfinningen avser en kalciumkarbonatform med en agglomeratbildande, slutlig romboedrisk kristallmorfologi och med en ytareal av ca. 3-15m²/g, en enskild medelpartikelstorlek av ca. 0,2 - 0,9 μm, varide enskilda partiklarna har ett sidförhållande som understiger 2, och en partikelstorleksfördelning så, att åtminstone ca. 60 vikt-% av partiklarna ligger inom 50% av ekvivalenta enskilda partiklars sfäriska diameter, och lämplig att användas som ett fyllmaterial vid framställning av papper för förbättring av de optiska egenskaperna hos det resulterande papperet. Uppfinningen avser även ett accelererat värmeåldrande förfarande, inklusive en anordning för detsamma, för snabb framställning av denna kalciumkarbonatform och en besläktad kalciumkarbonatform med slutlig, prismatisk kristallmorfologi i stora mängder för uppfyllande av kraven hos papperframställningsindustrin under utnyttjande av hydrotermal teknik, och ett förfarande för användning av dessa material vid pappersframställningen.

Menetelmä kalsiumkarbonaatin kidemorfologian uudelleenjärjestämiseksi

5 Tämä keksintö koskee menetelmää kalsiumkarbonaatin kidemorfologian uudelleenjärjestämiseksi muotoon, joka soveltuu käytettäväksi täyteaineena esim. paperinvalmistuksessa paperin optisten ominaisuuksien parantamiseksi.

10 Paperinvalmistuksessa pyritään nykyään valmistamaan parantuneen vaaleuden ja opasiteetin omaavia arkkeja. Tällä hetkellä tämän paperityypin valmistuksessa käytetään enimmäkseen jatkeaineita kuten kalsinoitua savea ja titaanidioksidia. Mutta näihin materiaaleihin liittyy joukko haittoja, koska ne ovat melko kalliita ja niitä ei ole riittävästi tarjolla tyydyttämään laajamittaisen paperinvalmistuksen tarpeita. Lisäksi kilpailu saatavilla olevista rajallisista määristä pitää näiden materiaalien hinnan 15 jatkuvasti korkeana tai nostaa hintaa edelleen. Siten niiden käyttö onkin rajoittunut korkealaatuisiin, kalliisiin papereihin, joiden valmistusmäärät ovat tavallisesti pienköjä. 20

Paperiteollisuus on äänekkäästi vaatinut täyteainemateriaalin kehittämistä, joka on halpaa ja saatavissa suurina määrinä ja jolla aikaansaadaan halutut ominaisuudet lopullisessa paperissa.

25 Saostettua kalsiumkarbonaattia on käytetty useita vuosia täyteaineena paperissa. Saostetun kalsiumkarbonaatin etuna on, että sitä voidaan valmistaa suuria määriä suhteellisen halvalla. Niinpä tavoitteena on ollut saostetun kalsiumkarbonaatin morfologialtaan sellaisen muodon kehittäminen, jolla käytettynä paperin täyteaineena tai 30 jatkeaineena aikaansaadaan lopullisessa paperissa sama korkea vaaleus- ja opasiteettitaso kuin kalliimmalla kalsinoidulla savella ja titaanidioksidilla täytetyssä paperissa.

Eräs menettely kiteisen aineen kuten saostetun kalsiumkarbonaatin morfologian muuttamiseksi tarkoituksella muuttaa sen ominaisuuksia on Ostwald-kypsytyks eli -lämpövanhennus.

5 Tavanomainen lämpövanhennus, jota myös kutsutaan Ostwald-kypsytykseksi, on prosessi, jossa kiteet kuten kalsiumkarbonaattikiteet, joiden sisäinen energiataso on aluksi korkea ja joiden keskimääräinen hiukkaskoko on suhteellisen pieni ja faasien liukoisuus suhteellisen suuri, 10 läpikäyvät faasitransformaation liuottamalla ja saostamalla uudelleen kiteiden pinnalle sisäisen energian alhaisemalla tasolla. Prosessissa saadaan kiteinen lopputuote, jolle on tunnusomaista täydellisempi kidehilarakenne, kapeampi hiukkaskokojakauma, hiukkasten parantunut erilläisyys ja pienempi pintaenergia. 15

Kalsiumhydroksidin ja hiilidioksidin reaktiossa saostuneen kalsiumkarbonaatin tavanomaisessa lämpövanhennusmenetelmässä toimitaan siten, että saostetun kalsiumkarbonaatin synteesi keskeytetään pH:ssa 8,0, materiaali seulotaan epäpuhtauksien poistamiseksi ja liete, jonka kiintoainepitoisuus on 10 paino-%, kuumennetaan vanhennuslämpötilaan (tavallisesti 80 °C). Lieten sisältämästä reagoimatta jääneestä Ca(OH)_2 :sta johtuen systeemin pH ko- 20 hoaa arvoon noin 10,5. Vanhennusreaktiota voidaan seurata mittaamalla kalsiumkarbonaatin pinta-ala tunnin välein.

25 Tavanomainen lämpövanhennus on kuitenkin hidas, aikaaviepä ja erittäin suuria pääomakustannuksia vaativa prosessi. Kalsiumkarbonaatin lämpövanhennus alkuperäisestä morfologiasta, jossa pinta-ala on suuri ja keskimääräinen hiukkaskoko on pieni, lopulliseen morfologiaan, jossa pinta-ala on n. 3... n. 15 m²/g ja erillisten hiukkasten keskimääräinen koko on n. 0,2... n. 0,9 μm kestää tyypillisesti pitkäköjiä aikoja useaan sataan tuntiin saakka riippuen osaksi lämpömaterialin puhtaudesta ja vanhennuslämpötilasta. 30 35 Lämpövanhennuksessa tarvittava aika on

kääntäen verrannollinen lähtömateriaalin puhtauteen eli mitä puhtaampi materiaali on, sitä lyhyempi on tarvittava vanhennusaika. Kalsiumkarbonaatit, jotka sisältävät epäpuhtauksia kuten magnesiumkarbonaattia pitoisuuksina, jotka ovat niinkin pieniä kuin useita painoprosentteja, tarvitsevat huomattavasti pidemmän vanhennusajan morfologian järjestymiseksi uudelleen. Lämpövanhennuksessa tarvittava aika on myös kääntäen verrannollinen vanhennuslämpötilaan eli pidempi aika on tarpeen matalammassa lämpötilassa ja lyhyempi aika on tarpeen korkeammassa lämpötilassa. Jotta tavanomaisella lämpövanhemmuusmenetelmällä saatavaa tuotetta voidaan tuottaa kaupallisessa mittakaavassa, tarvitaan suuria laitevolyymejä ja tästä menetelmästä tulee siten epätaloudellinen.

Käsiteltävänä olevan keksinnön kohteena on menetelmä hyvän opasiteetin ja vaaleuden omaavan materiaalin, jota voidaan käyttää paperikoneen märkääpäässä, liimauspuuristimessa tai päällyysvaiheessa ja joka on kilpailukykyinen nykyisten kalliiden täyteaineiden kuten kalsinoidun saven ja titaanidioksidin kanssa, valmistamiseksi nopeasti, halvalla ja suurina määrinä.

Kun lämpövanhennettua, morfologialtaan romboedristä kalsiumkarbonaattia, jonka pinta-ala on n. 3... n. 15m²/g, erillisten hiukkasten keskimääräinen koko n. 0,2... n. 0,9 μm siten, että erillisten hiukkasten mittojen suhde on alle 2 ja hiukkaskokojakauma sellainen, että vähintään noin 60 painoprosenttia hiukkasista on 50 prosentin sisällä erillisten hiukkasten vastaavasta keskimääräisestä pallohalkaisijasta, käytetään täyteaineena paperinvalmistuksessa, saadaan paperituote, jonka optiset ominaisuudet ovat parantuneet merkitsevästi verrattuna mihin tahansa aikaisemmin valmistettuun paperiin, jossa täytemateriaalina on käytetty kalsiumkarbonaatin muita muotoja.

Jotta voitaisiin tyydyttää tarve saada suuria määriä lämpövanhennettua, nämä ominaisuudet omaavaa kalsium-

karbonaattia, pyrittiin löytämään tie lämpövanhennuksessa tarvittavan ajan lyhentämiseksi merkitsevästi. Niinpä tämä keksintö esittää nopeutetun lämpövanhennusmenetelmän, joka sopii erityisen hyvin lämpövanhennetun kalsiumkarbonaatin suuren määrien valmistukseen, mikä tekee siitä odottamattoman hyvän täytemateriaalin paperinvalmistuksessa. Käsiteltävänä olevan keksinnön nopeutetulla lämpövanhennusmenetelmällä valmistettu tuote on myös käyttökelpoinen kumin, muovien, maalien, elintarvikkeiden, synteettisten hartsien ja vastaavien täyteaineena.

Käsiteltävänä olevan keksinnön nopeutetussa lämpövanhennusmenetelmässä kalsiumkarbonaatin pH säädetään vanhennuslämpötilassa, so. noin 40 - 100 °C, arvoon n. 6,5, jonka jälkeen lisätään alkalimetallihydroksidia, edullisesti natriumhydroksidia, kalsiumkarbonaattiin pH:n kohottamiseksi arvoon n. 9,5... n. 12,0.

Kuvassa 1 nähdään ultrahienojakoisesta, saostetusta kalsiumkarbonaatista muodostuvien näytteiden ominaispinta-ala ajan funktiona. Kalsiumkarbonaatti valmistettiin sekä nopeutetun lämpövanhennusmenetelmän että tavanomaisen lämpövanhennusmenetelmän mukaan.

Kuva 2 esittää romboedrisen kalsiumkarbonaatin hiukkaskokojakaumakäyrää. Kuvasta ilmenee kokojakauman kapeus.

Kuva 3 on mikrovalokuva, joka esittää saostetusta, nopeutetulla lämpövanhennusmenetelmällä lämpövanhennetusta kalsiumkarbonaatista muodostuvien hiukkasten kidemorfologiaa.

Kuva 4 on mikrovalokuva, joka esittää teollisuusstandardin mukaista ilman lämpöä vanhennettua, saostettua kalsiumkarbonaattia, jolla on skalenoodrinen, ruusukemainen rakenne.

Kuvassa 5 nähdään pigmentin valonsirontakerroin laboratorioarkeissa täyteaineen prosentuaalisen pitoisuuden funktiona lämpövanhennettujen, ultrahienojakoisten,

saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden ja ilman lämpöä vanhennettujen, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden erilaisille muodoille.

5 Kuvassa 6 nähdään laboratorioarkkien vaaleus täyteaineen prosentuaalisten pitoisuuden funktiona lämpövanhennettujen, ultrahienojakoisten, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden ja ilman lämpöä vanhennettujen, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden erilaisille muodoille.

10 Kuvassa 7 nähdään laboratorioarkkien opasiteetti täyteaineen prosentuaalisen pitoisuuden funktiona lämpövanhennettujen, ultrahienojakoisten, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden ja ilman lämpöä vanhennettujen, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden erilaisille muodoille.

15 Kuvassa 8 nähdään laboratorioarkkien ominaispinta-alan funktiona erilaisille lämpövanhennetuille, ultrahienojakoisille, saostetuille kalsiumkarbonaattitäyteaineille ja ilman lämpöä vanhennetuille, saostetuille kalsiumkarbonaattitäyteaineille.

20 Kuvassa 9 nähdään pigmentin valosirontakerroin ominaispinta-alan funktiona erilaisille lämpövanhennetuille, ultrahienojakoisille, saostetuille kalsiumkarbonaattitäyteaineille ja ilman lämpöä vanhennetuille, saostetuille kalsiumkarbonaattitäyteaineille.

25 Kuva 10 on läpäisyelektronimikroskooppikuva ilman lämpöä vanhennetusta, ultrahienojakoisesta, saostetusta kalsiumkarbonaatista, josta ilmenee alkuperäinen kidemorfologia ennen lämpövanhennusta.

30 Kuva 11 on läpäisyelektronimikroskooppikuva lämpövanhennetusta, ultrahienojakoisesta, saostetusta kalsiumkarbonaatista, josta ilmenee romboedrinen morfologia.

35 Kuva 12 on läpäisyelektronimikroskooppikuva ilman lämpövanhennetusta, skalenodrisestä, saostetusta kalsiumkarbonaatista.

Kuva 13 on läpäisyelektronimikroskooppikuva lämpövanhennetusta, skalenoodrisestä, saostetusta kalsiumkarbonaatista, josta ilmenee prismaattinen morfologia.

5 Kuvassa 14 nähdään pigmentin valonsirontakerroin täyteaineen prosentuaalisen pitoisuuden funktiona laboratorioarkeissa lämpövanhennettujen, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden ja ilman lämpöä vanhennettujen saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden erilaisille muodoille.

10 Kuvassa 15 nähdään opasiteetti täyteaineen prosentuaalisen pitoisuuden funktion laboratorioarkeissa lämpövanhennettujen, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden ja ilman lämpöä vanhennettujen, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden erilaisille muodoille.

15 Kuvassa 16 nähdään vaaleus täyteaineen prosentuaalisen pitoisuuden funktiona laboratorioarkeissa lämpövanhennettujen, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden ja ilman lämpöä vanhennettujen, saostettujen kalsiumkarbonaattitäyteaineiden erilaisille muodoille.

20 Kuvassa 17 nähdään ominaispinta-ala ajan funktiona erilaisille lämpövanhennetuille, ultrahienojakoisille kalsiumkarbonaattitäyteaineille, jotka on lämpövanhennettu eri lämpötiloissa.

25 Kuvassa 18 verrataan vanhenemisnopeuksia lämpötiloissa 80 °C ja 200 °C nopeutetussa lämpövanhennusmenetelmässä, jossa käytetään hydrotermisesti vanhennettuja ja ei-hydrotermisesti vanhennettuja lähtöaineita.

30 Kuva 19 on mikrovalokuva, joka esittää hydrotermisesti lämpövanhennettua, ultrahienojakoista, saostettua kalsiumkarbonaattia, jolla on romboedrinen morfologia.

35 Haluamatta sitoutua mihinkään määrättyyn teoriaan, joka selittäisi käsiteltävänä olevan keksinnön lämpövanhennuksessa tarvittavan ajan merkitsevän parannuksen, uskomme kuitenkin, että lämpövanhennusajan lyheneminen johtuu pH:n kohottamiseksi lisätyn alkalimetallihydroksidin

dissosiaatiossa muodostuneiden hydroksidi-ionien suuresta konsentraatiosta. Alkalimetallihydroksidin dissosiaatiossa syntyneet hydroksidi-ionit vähentävät ilmiötä, jonka ammattimies tuntee nimellä "takauma". Sillä tarkoitetaan kalsiumhydroksidin dissosiaatiota. Kaikki kalsiumkarbonaattilaadut, jopa erittäin puhdas kalsiumkarbonaatti, sisältävät jonkin verran kalsiumhydroksidia. Kalsiumhydroksidin dissosiaatiossa syntyneet kalsium-ionit vaikuttavat kalsiumkarbonaatin tavanomaisen lämpövanhennusprosessin uudelleenkiteytysnopeuteen sitä estäen ja pidentävät siten tavanomaisessa lämpövanhennuksessa tarvittavaa aikaa. Kalsiumionit estävät kalsiumkarbonaatin dissosiaation ja tämä on vuorostaan esteenä uudelleenkiteytymisfaasin muodostumiselle lämpövanhennusprosessissa. Käsiteltävänä olevan keksinnön nopeutetussa lämpövanhennusmenetelmässä kalsiumkarbonaattiin lisätyn alkalimetallihydroksidin dissosiaatiossa syntyneiden hydroksidi-ionien suuri konsentraatio siirtää tasapainoa vastakkaiseen suuntaan ja pienentää näin kalsiumkarbonaatin sisältämän kalsiumhydroksidin dissosiaatiota ja seurauksen on, että kalsiumionikonsentraatio lähenee karbonaatti-ionikonsentraatiota uudelleenkiteytymisprosessissa, mikä nopeuttaa suuresti uudelleenkiteytymistä lämpövanhennusprosessissa.

Käsiteltävänä olevan keksinnön nopeutetun lämpövanhennusmenetelmän mukaisesti kalsiumkarbonaatin kidemorfologia järjestyy alkuperäisestä morfologiasta, jossa pinta-ala on suurempi kuin n. 15 m²/g ja erillisten hiukkasten keskimääräinen koko on n. 0,01... n. 0,8 µm, lopulliseen morfologiaan, jossa pinta-ala on n. 3... n. 15 m²/g ja erillisten keskimääräinen koko on n. 0,2... n. 0,9 µm.

Kuten yllä on määritelty, erillisten hiukkasten keskimääräisellä koolla tarkoitetaan yksittäisen hiukkasen vastaavaa pallohalkaisijaa, joka hiukkanen voi esiintyä yksittäisenä hiukkasena kiderypäleessä ja -agglomeraatissa

tai niiden osana, vastakohtana itse kiderypäleen tai -agglomeraatin vastaavalle pallohalkaisijalle.

Menetelmä muodostuu vaiheista, jossa käynnistetään kalsiumkarbonaatin lämpövanhennus kuumentamalla se vanhennuslämpötilaan n. 40... n. 100 °C, säädetään kalsiumkarbonaatin pH vanhennuslämpötilassa arvoon n. 6,5 esim. lisäämällä hiilidioksidia, lisätään alkalimetallihydroksidia kalsiumkarbonaattiin vanhennuslämpötilassa pH:n kohottamiseksi arvoon n 9,5... 12,0, pidetään kalsiumkarbonaatti vanhennuslämpötilassa niin kauan, että kalsiumkarbonaatin morfologia järjestyy lopulliseen muotoon, ja päätetään lämpövanhennus kalsiumkarbonaatin morfologian kiinnittämiseksi lopulliseen muotoonsa.

Käsiteltävänä olevan keksinnön mukainen menetelmä on sovellettavissa kalsiumkarbonaattiin, joka on joko saostettuna kalsiumkarbonaattina tai hienojakoisena luonnonkalkkikivenä.

Kalsiumkarbonaatti voi olla joko kuivajauheena, joka lietetään myöhemmin, tai vesilietteenä. Käytettäessä kalsiumkarbonaattia vesilietteenä on havaittu, että edullinen on liete, joka sisältää n. 10 paino-% kiinteätä kalsiumkarbonaattia.

Alkalimetallihydroksidina voi olla jaksollisen järjestelmän IA ryhmän minkä tahansa metallin hydroksidi. Edullinen on natriumhydroksidi. On havaittu, että kalsiumhydroksidi ei sovi kalsiumkarbonaatin pH:n säätämiseen vanhennuslämpötilassa. Tämän uskotaan johtuvan kalsiumhydroksidin dissosiaatiossa syntyvistä kalsiumioneista, jotka estävät kalsiumkarbonaatin liukenemiseen ja jotka siten hidastavat vanhennusprosessia.

Kalsiumkarbonaattiin lisätyn alkalimetallihydroksidin määrä on n. 0,1... n. 15 paino-% kalsiumkarbonaatin kuivapainosta laskettuna. pH:n säätämiseksi alkalimetallihydroksidi voidaan lisätä puhtaana tai alkalimetallihyd-

roksidivesiliuoksena. Natriumhydroksidi on edullinen alkalimetallihydroksidi.

5 Aika, joka on tarpeen kalsiumkarbonaatin uudelleen-
kiteyttämiseksi vanhennuslämpötilassa uuteen morfologiaan,
määräytyy kalsiumkarbonaatin alkuperäisen morfologian ja
jokaisen kalsiumkarbonaatin sisältämän epäpuhtauden luon-
teen ja määrän mukaan.

10 Jos kalsiumkarbonaattilähtömateriaalin alkuperäinen
keskimääräinen hiukkaskoko on n. 0,01... n. 0,5 μm ja se
on hyvin puhdasta, vanhennusaika on niinkin lyhyt kuin n.
60 minuuttia. Jos kalsiumkarbonaattilähtömateriaalin ag-
glomeroituneiden hiukkasten alkuperäinen keskimääräinen
hiukkaskoko on suurempi eli n. 0,5... n. 2 μm ja/tai se
sisältää epäpuhtauksia, erityisesti magnesiumkarbonaattia
15 noin viiteen painoprosenttiin saakka, lämpövanhennusaika
voi olla niinkin pitkä kuin 24 tuntia.

Kun kalsiumkarbonaattia on lämpövanhennettu niin
kauan, että kalsiumkarbonaatin morfologian muuttuminen on
päättynyt, lämpövanhennusprosessi on päätettävä morfolo-
20 gian kiinnittämiseksi haluttuun tilaan ja uudelleenkitey-
tymisen jatkumisen estämiseksi.

Lämpövanhennus voidaan päättää joko alentamalla
lämpötila alle n. 40 °C, alentamalla pH-arvo tai yhdistä-
mällä lämpötilan ja pH:n alentaminen.

25 On havaittu, että lämpövanhenemistä ei esiinny tai
se jatkuu niin pienellä nopeudella, että vanheneminen on
merkityksetöntä, alennettaessa lämpötila n. 40 °C:seen ja
matalammaksi. Lämpövanhennusprosessi on myös hyvin pH-
herkkä ja pH:n alentaminen alle n. 8,5 estää tehokkaasti
30 kalsiumkarbonaatin lämpövanhenemisen ja uudelleenkiteyty-
misen jatkumisen.

Lämpövanhennuksen päättäminen lämpötilaa alentamal-
la voidaan suorittaa nopeasti jäädyttämällä kalsiumkarbo-
naatti esim. upottamalla jäähauteeseen.

Lämpövanhennuksen päättäminen pH:ta alentamalla suoritetaan lisäämällä kalsiumkarbonaattiin CO₂:ta tai moniemäksistä happoa. Moniemäksisenä happoa on edullisesti fosforihappo.

5 Kalsiumkarbonaatti voidaan myös lämpövanhentaa käsiteltävänä olevan keksinnön menetelmän muiden suoritusmuotojen mukaisesti, jossa käytetään hydrotermisiä tekniikkoja.

10 On havaittu, että lämpövanhennus hydrotermisessä pommissa hydrotermisissä olosuhteissa, jotka ovat korkea lämpötila n. 300 °C:seen saakka ja kohotettu paine arvoon n. 5171 kPa (750psi) saakka, nopeuttaa vanhennusprosessia ja lyhentää tarvittavaa aikaa verrattuna tavanomaisessa lämpövanhennuksessa tarvittavaan aikaan ja lyhentää jopa
15 vieläkin enemmän aikaa verrattuna ei-hydrotermisessä, nopeutetussa lämpövanhennuksessa tarvittavaan aikaan, jossa käytetään matalampaa lämpötilaa ja ympäristöpainetta.

Pelkkä hydroterminen vanhennus, jossa ei säädetä kalsiumkarbonaattilähtömateriaalin alkuperäistä pH:ta, nopeuttaa kalsiumkarbonaattikiteiden morfologian uudelleenjärjestäytymistä verrattuna tämän keksinnön menetelmän muihin suoritusmuotojen nopeutetun lämpövanhennuksen olosuhteisiin, joita ovat säädetty alku-pHn alussa, alempi
20 lämpötila ja ympäristöpaine.

25 Lisäksi on havaittu, että lämpövanhennusprosessia kidemorfologian uudelleenjärjestämiseksi voidaan nopeuttaa lisää käsiteltävänä olevan keksinnön toisessa suoritusmuodossa, jossa lämpövanhennus käynnistetään lämpötilassa n. 40... n. 100 °C ja kalsiumkarbonaattilähtömateriaalin alkuperäinen pH säädetään arvoon n. 6,5, jonka jälkeen kalsiumkarbonaattiin lisätään alkalimetallihydroksidia, edullisesti natriumhydroksidia, lämpövanhennuslämpötilassa
30 pH:n kohottamiseksi arvoon n. 9,5... n. 12,0 kuten käsiteltävänä olevan keksinnön ei-hydrotermisessä, nopeutetussa lämpövanhennusmenetelmässä, ja kalsiumkarbonaatti läm-
35

pövanhennetaan sitten hydrotermisesti hydrotermisessä pommissa hydrotermisissä olosuhteissa, jotka merkitsevät pommin paineistamista paineeseen 5171 kPa:n (750 psi) saakka ja lämpötilan kohottamista tämän jälkeen pommissa hydrotermiseen lämpötilaan n 300 °C:seen saakka pommissa vallitsevassa paineessa. Näissä olosuhteissa kalsiumkarbonaattikiteiden morfologia järjestyy uudelleen vieläkin nopeammin ja tuloksena on entisestäänkin lyhentynyt kokonaislämpövanhennusaika.

On havaittu, että paperin ominaisuudet, erityisesti vaaleus, paranevat suuresti käytettäessä lämpövanhennettua kalsiumkarbonaattia, jonka pinta-ala on n. 3... n. 15 m²/g, erillisten hiukkasten keskimääräinen koko n. 0,2... n. 0,9 μm siten, että erillisten hiukkasten mittojen suhde on pienempi kuin 2 ja hiukkaskokojakauma sellainen, että vähintään noin 60 painoprosenttia hiukkasista on 50 prosentin sisällä erillisten hiukkasten vastaavasta keskimääräisestä pallohalkaisijasta, täyteainemateriaalina paperinvalmistuksessa. Joskin jokainen lämpövanhennettu, halutut fysikaaliset ominaisuudet omaava kalsiumkarbonaatti on tehokas, kalsiumkarbonaatti, joka on valmistettu käsiteltävänä olevan keksinnön nopeutetun lämpövanhennusmenetelmän ja hydrotermisen vanhennusmenetelmän mukaisesti, on erittäin edullinen, koska se on valmistettavissa helposti ja taloudellisesti suuressa mittakaavassa paperinvalmistuksen edellyttäminä määrinä.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit selventävät yksityiskohtaisemmin käsiteltävänä olevan keksinnön luonnetta ja piiriä.

Seuraavissa esimerkeissä viitataan aina kalsiumkarbonaattiin, joka saostettiin Pfizer'in louhokselta, Adams, MA, saadusta kalkista. Kaikki reaktiot suoritettiin joko 4 tai 30 litran mittakaavassa.

Esimerkki 1

Nopeutettu lämpövanhennus

Valmistettaessa saostettua kalsiumkarbonaattia reaktio on tyypillisesti päättynyt, kun systeemin pH on saavuttanut arvon 8,0. Päätepisteen jälkeen systeemin pH kohoaa arvoon n. 9,5 osaksi systeemin sisältämän reagoimattoman Ca(OH)_2 :n vuoksi. Mutta tuotteelle lasketut liukoisuusarvot, jolla on pyritty määrittämään Ca(OH)_2 :n vaikutus kalsiumkarbonaatin liukenemiseen ja saostumiseen kohotetussa pH:ssa osoittavat, että liuennut Ca(OH)_2 hidastaa vanhennusta. Tuotteelle lasketut liukoisuusarvot osoittavat lisäksi, että kalsiumkarbonaatin vanhentamisen optimaalinen pH on 10,2...11,5, joskin vanhenemista tapahtuu myös muissa emäksisissä pH-arviossa.

Saostetun kalsiumkarbonaatin, jonka hiukkaskoko oli alle $0,1 \mu\text{m}$ ja jota tässä kutsutaan "ultrahienojakoiseksi", ja pinta-ala n. 25... n.40 m^2/g , saostus lopetettiin pH:ssa 6,7 Ca(OH)_2 :n eliminoimiseksi mahdollisimman suuressa määrin. Tuote seulottiin epäpuhtauksien poistamiseksi ja 2400 g tuotetta 10-painoprosenttisena lietteenä kuumentettiin 80°C :seen. 80°C :ssa lietteen pH alennettiin jälleen arvoon 6,7 hiilidioksidilla ja lietteeseen lisättiin 48 g (2 paino-%) natriumhydroksidia pH:n säätämiseksi optimaalueille 10,9...11,1. Viskositeetti kasvoi tunnin aikana noin 40-kertaiseksi. Otettiin tunnin välein näytteitä pinta-alamääriytyksiä varten. Vanhennusprosessin havaittiin etenevän kiihtyvällä nopeudella. Tällä prosessilla saavutettiin 4...8 tunnissa tuotepinta-ala noin $8 \text{ m}^2/\text{g}$ verrattuna aikaan yli 22 tuntia normaalissa vanhennusprosessissa. Kuvassa 1 verrataan ultrahienojakoisia näytteitä, jotka saatiin vanhentamalla nopeutetulla ja tavanomaisella vanhennusprosessilla.

Esimerkki 2

Nopeutetulla lämpövanhennuksella saavutettu ainutlaatuinen hiukkasmorfologia

5 Ultrahienojakoisen, saostetun kalsiumkarbonaatin vastavalmistettuja 30 litran eriä, joissa ei käytetty lisäaineita sammutuksen, karbonoinnin tai jälkikarbonoinnin aikana, vanhennettiin esimerkissä 1 kuvatus nopeutetun lämpövanhennusmenetelmän mukaisesti. Vanhennuslämpötila oli 80 °C ja pH 10,5. Vanhennetut tuotteet, joiden pinta-
 10 ala oli alueella 18,2...7,4 m²/g, arvosteltiin laboratorioarkeissa. Ultrahienojakoisten, saostettujen kalsiumkarbonaattihiukkasten lopullinen hiukkasmorfologia oli romboedrinen ja lopullisten hiukkasten koko oli n. 0,3...0,5 µm. Tämän materiaalin hiukkaskokojakauma, jossa vähintään noin
 15 60 painoprosenttia hiukkasista on 50 prosentin sisällä erillisten hiukkasten vastaavasta keskimääräisestä pallohalkaisijasta, nähdään kuvassa 2, josta ilmenee jakauman kapeus. Kuva 3 on mikrovalokuva, joka esittää tämän keksinnön nopeutetulla lämpövanhennusmenetelmällä lämpövanhennettujen kiteiden kidemorfologiaa. Verrattakoon tätä
 20 kuvaa kuvaan 4, joka mikrokuvana esittää ei-lämpövanhennetun, saostetun, skalenoodrisen ruusukemaisen rakenteen omaavan kalsiumkarbonaatin kidemorfologiaa. Tämä karbonaatti on tähän saakka ollut tunnetuin täyteaine paperin ominaisuuksien parantamiseksi.

Laboratorioarkkien tutkimuksessa saadut tulokset osoittavat, että lämpövanhennettujen tuotteiden optiset ominaisuudet ovat parempia kuin teollisuuden parhaan ei-lämpövanhennetun skalenoodrisen, saostetun kalsiumkarbonaatin ominaisuudet. Tämä ilmenee kuvista 5, 6 ja 7. Tutkimus osoittaa myös, että lämpövanhennetulla, saostetulla, ultrahienojakoisella kalsiumkarbonaatilla, joka on valmistettu Adams, MA-kalkista, paras pinta-ala optisen suorituskyvyn saavuttamiseksi on kuvien 8 ja 9 osoittamalla tavalla 10...5 m²/g.

Esimerkki 3

Erilaisten prekursorien hiukkasmorfologian vertailu
 Lukuisia materiaaleja kuten ultrahienojakoisia ja
 skalenoedrisiä, saostettuja kalsiumkarbonaatteja lämpövan-
 hennettiin esimerkin 1 nopeutetun lämpövanhennusmenetelmän
 mukaisesti pinta-aloihin välillä 8 ja 12 m²/g ja hiukkas-
 kokoihin välillä n. 0,40 ja n. 0,55 µm. Taulukkoon 1 on
 koottu lähtömateriaalien ja vanhennettujen materiaalien
 ominaisuudet.

Taulukko 1

Näytteen nro	Alkup. morfo- logia	Alkup. SSA (1)	Lopulli- nen mor- fologia	Vanhen- nettu SSA (1)	PSD(2)
Näyte 1	ultra- hieno- jakoinen	42,2	rombo- edrinen	8,6	0,473
Näyte 2	skaleno- etrinen	19,4	prismaat- tinen	9,6	0,455

Laboratorioarkkien arvostelussa käytettyjen näytteiden
 ominaisuudet romboedrisen morfologian ja prismaattisen
 morfologian omaavan, vanhennetun kalsiumkarbonaatin optis-
 ten ominaisuuksien vertailemiseksi.

(1) SSA: ominaispinta-ala m²/g

(1) PSD: 50 prosentin hiukkaskokojakauma µm:na

Vanhentamalla prekursori, esim ultrahienojakoinen
 kalsiumkarbonaatti, saatiin romboedrisen morfologian omaa-
 va lopputuote. Vanhentamalla skalenoedrinen prekursori
 saatiin prismaattisen morfologian omaava lopputuote. Tämä
 käy selvästi ilmi kuvioista 10, 11, 12 ja 13, joissa ver-
 rataa prekursoreita vanhennettuihin tuotteisiin. Kaikki
 taulukon 1 materiaalit arvosteltiin laboratorioarkeista.
 Tutkimuksen tulokset osoittavat, että joskin tuotteiden

pinta-alat ja hiukkaskoot olivat samoja prekursorista riippumatta, tuotteen morfologialla oli merkitsevä vaikutus hiukkasten optisiin ominaisuuksiin. Romboedristen hiukkasten optiset ominaisuudet olivat parempia kuin prismaattisten hiukkasten. Prismaattisten hiukkasten optimi suorituskyky oli yhtä hyvä tai huonompi kuin nykyään teollisuudessa vakinaisesti käytetyn kalsiumkarbonaatin. Vanhennus paransi kuitenkin kaikissa tapauksissa vaaleutta. Laboratorioarkkitutkimuksen tulokset ilmenevät kuvista 14, 15 ja 16.

Esimerkki 4

Nopeutetun lämpövanhennuksen optimilämpötila

Verrattiin kolmen erilaisen lämpövanhennuslämpötilan 40, 60 ja 80 °C vaikutusta kalsiumkarbonaatin lämpövanhennusnopeuteen. pH oli vanhennusreaktiossa 10,5. Vanhennusnopeus korreloi odotusten mukaisesti positiivisesti vanhennuslämpötilaan eli vanhennusnopeus kiihtyi korkeamassa vanhennuslämpötilassa. 60 °C:ssa vanhennettava näyte vanheni samalla tavoin kuin 80 °C:ssa vanhennettu näyte sillä erolla, että verrattuna reaktioon 80 °C:ssa reaktioviive oli n. 10...15 tuntia. Vanhentamisesta 40 °C:ssa saatujen tuotteiden pinta-ala ei muuttunut merkittävästi 45 tunnin vanhennusajan jälkeenkään. Lämpövanhennetun, ultrahienojakoisen kalsiumkarbonaatin pinta-ala lämpövanhennusajan funktiona kaikissa kolmessa lämpötilassa on esitetty kuvassa 17.

Esimerkki 5

Hydroterminen prosessointi

Koska vanhennusreaktio tapahtuu nopeammin korkeassa lämpötilassa, oletettiin, että hydrotermisesti vanhennettu näyte saavuttaa pienen pinta-alan paljon nopeammin kuin näyte, joka on vanhennettu 80 °C:ssa ympäristöpaineessa.

Erä ultrahienojakoisista, saostettua kalsiumkarbonaattia (pinta-ala 38 m²/g) syntetisoitiin ilman lisäaineita ja saostus lopetettiin pH:ssa 8,0. Tästä materiaalista

otettu näyte lietettiin siten, että lietteen kiintoainepitoisuudeksi tuli 10 paino-%, ja 1800 ml lietettä asetettiin Parr'in 4 litran hydrotermiseen pommiin. Lämpötila kohotettiin 200 °C:seen paineessa 3448 kPa (500psi) tunnin aikana, pidettiin tunti 200 °C:ssa ja jäädytettiin siten, että vanhennuksen kokonaisajaksi tuli 2,5 tuntia. Tuotteen pinta-ala oli 15,7 m²/g, jonka saavuttaminen vaatisi 7 tuntia tavanomaisen lämpövanhennuksen olosuhteissa.

Esimerkki 6

Hydroterminen vanhennus nopeutetun vanhennusprosessin avulla

Erä ultrahienojakoista, saostettua kalsiumkarbonaattia (pinta-ala 38m²/g) jaettiin kahteen osaan A ja B. Osa A vanhennettiin esimerkissä 1 kuvatun menetelmän mukaan. Osaa B käsiteltiin samalla tavoin kuin osaa A esimerkissä 1 kuvatun menetelmän mukaan siihen kohtaan saakka ja mukaanlukien tämä kohta, jossa näyte kuumennettiin 80 °C:seen ja lisättiin NaOH:ta. Tässä kohdin osaa B asetettiin Parr'in 4 litran hydrotermiseen pommiin, jonka lämpötila kohotettiin 200 °C:seen paineessa 3448 kPa (500 psi). Osaa B pidettiin näissä olosuhteissa 1...1,5 tuntia ja tässä kohdin materiaali jäädytettiin vedellä huoneenlämpötilaan vanhenemisen jatkumisen estämiseksi. Kuvassa 18 verrataan vanhennusnopeuksia lämpötilassa 80 °C ja 200 °C. Havaitaan, että pinta-ala pienenee paljon nopeammin, jos lähtömateriaali on vanhennettu hydrotermisesti.

Hydrotermisesti vanhennetun tuotteen morfologia ilmenee kuvasta 19.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kalsiumkarbonaatin kidemorfologian uudelleenjärjestämiseksi lopulliseen muotoon, jonka pinta-
5 ala on noin 3 - noin 15 m²/g ja keskimääräinen hiukkaskoko noin 0,2 - noin 0,9 µm, alkuperäisestä kidemorfologiasta, jossa pinta-ala on suurempi kuin noin 15 m²/g ja erillisten hiukkasten keskimääräinen koko noin 0,01 - noin 0,8 µm, t u n n e t t u siitä, että

10 a) käynnistetään kalsiumkarbonaatin lämpövanhennus kuumentamalla se noin 40 - noin 100 °C:n vanhennuslämpötilaan ympäristönpaineessa,

b) säädetään kalsiumkarbonaatin pH vanhennuslämpötilassa arvoon noin 6,5,

15 c) lisätään kalsiumkarbonaattiin alkalimetallihydroksidia vanhennuslämpötilassa pH:n kohottamiseksi arvoon noin 9,5 - noin 12,0,

d) pidetään kalsiumkarbonaatti vanhennuslämpötilassa niin kauan, että kalsiumkarbonaatin morfologia järjestyy uudelleen lopulliseen muotoonsa, ja

20 e) lopetetaan lämpövanhennus kalsiumkarbonaatin morfologian kiinnittämiseksi lopulliseen muotoonsa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalsiumkarbonaatti on muodossa kuivajauhe tai vesiliete.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliete sisältää noin 10 paino-% kiinteää kalsiumkarbonaattia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, 30 t u n n e t t u siitä, että alkalimetallihydroksidi on natriumhydroksidi.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vanhennusaika on useasta minuutista kalsiumkarbonaatilla, jonka erillisten hiukkasten alkuperäinen keskimääräinen koko on noin 0,01 - noin 0,5
35

μm ja joka on hyvin puhdasta, useaan sataan tuntiin kalsiumkarbonaatilla, jossa agglomeraatin alkuperäinen keskimääräinen hiukkaskoko on noin 0,5 - noin 2 μm ja/tai se sisältää noin 5 paino-% epäpuhtauksia.

5 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpövanhennus lopetetaan alentamalla lämpötila alle 40 °C:een ja/tai alentamalla kalsiumkarbonaatin pH-arvoa.

10 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötilaa alennetaan jäähdyttämällä vedellä.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH alennetaan lisäämällä CO₂:ta tai moniemäksistä happoa.

15 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moniemäksinen happo on fosforihappo.

20 10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siihen lisätään vaiheiden (c) ja (d) väliin vaihe, jossa lämpövanhennusta nopeutetaan edelleen asettamalla kalsiumkarbonaatti, joka on käsitelty menetelmän vaiheeseen (c) saakka tämä vaihe mukaanlukien, hydrotermiseen pommiin, joka paineistetaan noin 5171 kPa:n (750 psi) paineeseen saakka ja jossa lämpötila kohotetaan pommin paineessa hydrotermisen vanhennuksen lämpötilaan noin 300 °C:seen saakka, ja että vanhennuslämpötila vaiheessa (d) on hydrotermisen vanhennuksen lämpötila.

25

Patentkrav

1. Förfarande för omorganisering av kristallmorfo-
login i kalciumkarbonat till en slutlig form med en yta på
ca 3 - ca 15 m²/g och en medelpartikelstorlek på ca 0,2 -
ca 0,9 µm, från en ursprunglig kristallmorfologi med en
yta över ca 15 m²/g och diskret medelpartikelstorlek på ca
0,01 - 0,8 µm, k ä n n e t e c k n a t av att

a) värmeåldring av kalciumkarbonatet inleds genom
att det uppvärms till en åldringstemperatur av ca 40 - ca
100 °C under omgivningens tryck,

b) kalciumkarbonatets pH justeras till ca 6,5 vid
åldringstemperaturen,

c) alkalimetallhydroxid sätts till kalciumkarbo-
natet vid åldringstemperaturen för förhöjning av pH:t till
ca 9,5 - ca 12,0,

d) kalciumkarbonatet hålls vid åldringstemperaturen
en så lång tid att kalciumkarbonatets morfologi omor-
ganiseras till sin slutliga form, och

e) värmeåldringen avslutas för att kalciumkar-
bonatets morfologi skall fixeras i dess slutliga form.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t av att kalciumkarbonatet föreligger i for-
men av torrt pulver eller vattenslam.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e -
t e c k n a t av att vattenslammet innehåller ca 10
vikt-% fast kalciumkarbonat.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t av att alkalimetallhydroxiden är natrium-
hydroxid.

5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t av att åldringstiden är från flera minuter,
hos kalciumkarbonat med en diskret, ursprunglig medelpar-
tikelstorlek på ca 0,01 - ca 0,5 µm och som är mycket
rent, till flera hundra timmar, hos kalciumkarbonat där

agglomeratets ursprungliga medelpartikelstorlek är ca 0,5 - ca 2 μm och/eller innehåller ca 5 vikt-% föroreningar.

5 6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t av att värmeåldringen avslutas genom att
temperaturen sänks till under 40 °C och/eller kalciumkar-
bonatets pH-värde sänks.

7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e -
t e c k n a t av att temperaturen sänks genom nedkylning
med hjälp av vatten.

10 8. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e -
t e c k n a t av att pH:t sänks genom tillsats av CO₂ el-
ler flerbasisisk syra.

9. Förfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e -
t e c k n a t av att den flerbasisiska syran är fosforsyra.

15 10. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t av att ett steg tillsätts mellan stegen (c)
och (d), i vilket värmeåldringen görs ännu snabbare genom
att kalciumkarbonat som behandlats ända till steg (c),
inklusive detta steg, införs i en hydrotermisk bomb, som
20 trycksätts till ca 5171 kPa (750 psi) och där temperaturen
upphöjs vid bombens tryck till en hydrotermisk åldrings-
temperatur av ca 300 °C, och att åldringstemperaturen i
steg (d) är den hydrotermiska åldringstemperaturen.

FIG. 1.

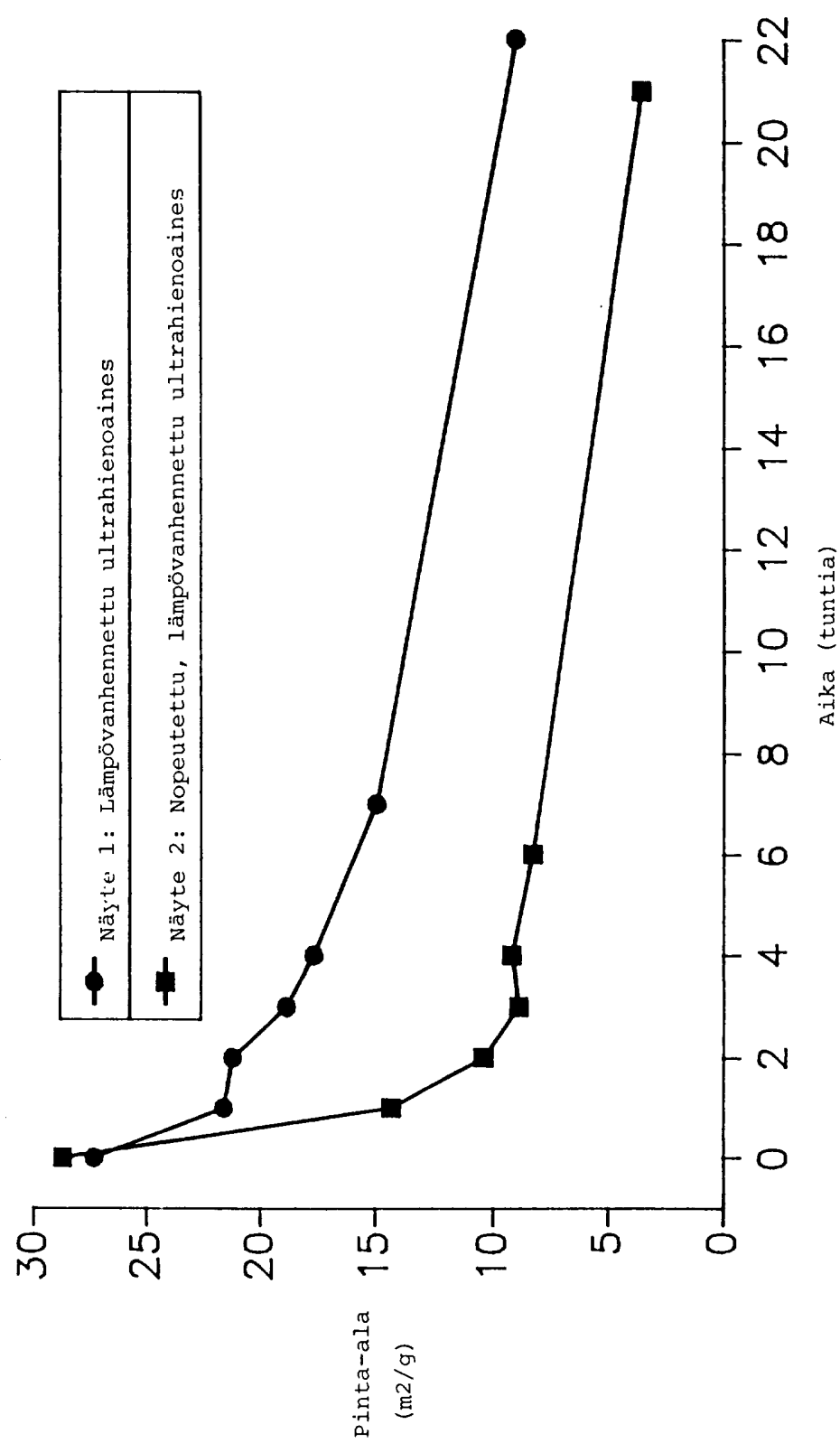


FIG. 2.

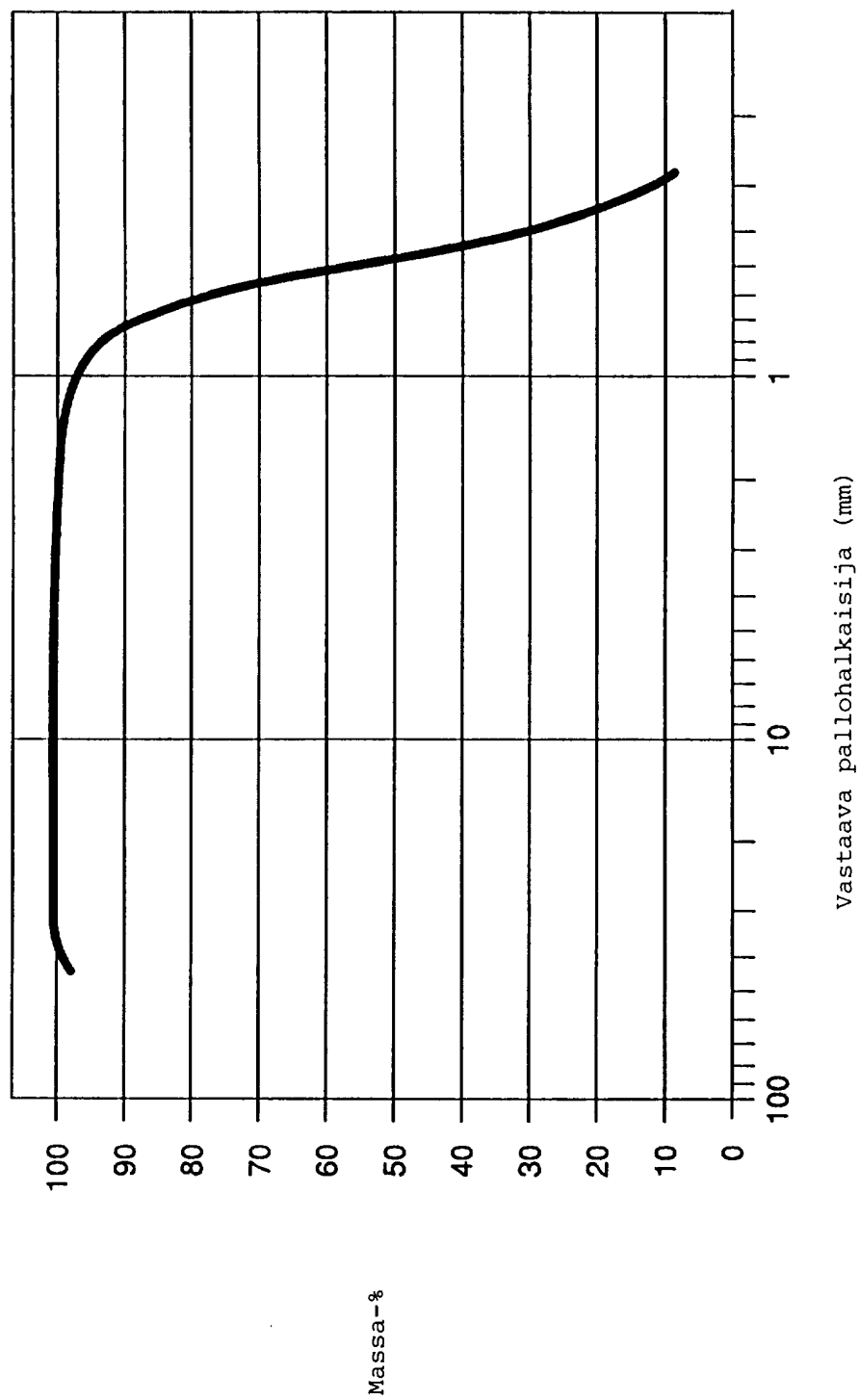


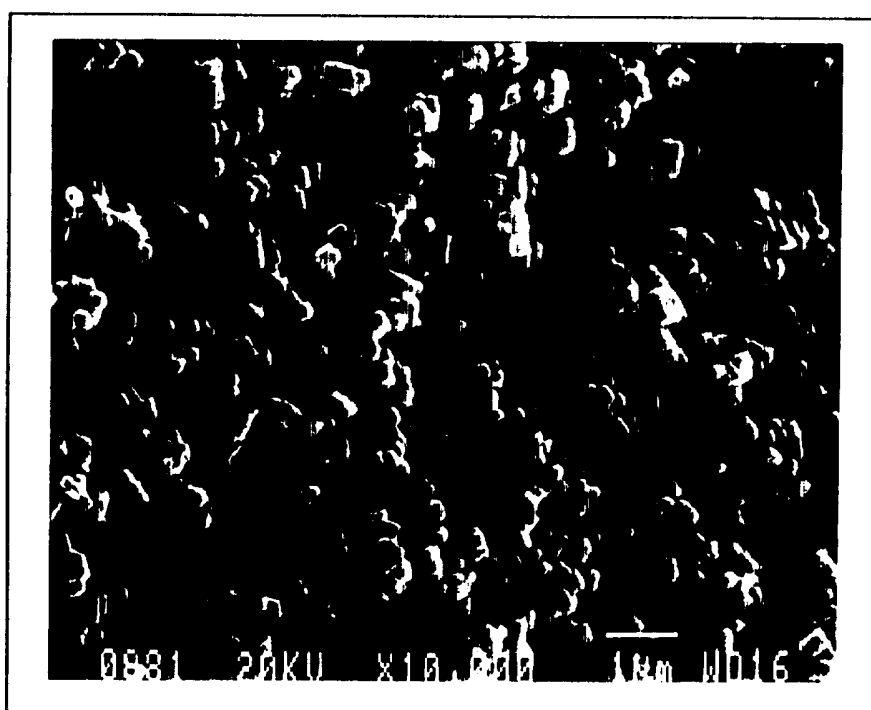
FIG. 3.

FIG. 4.

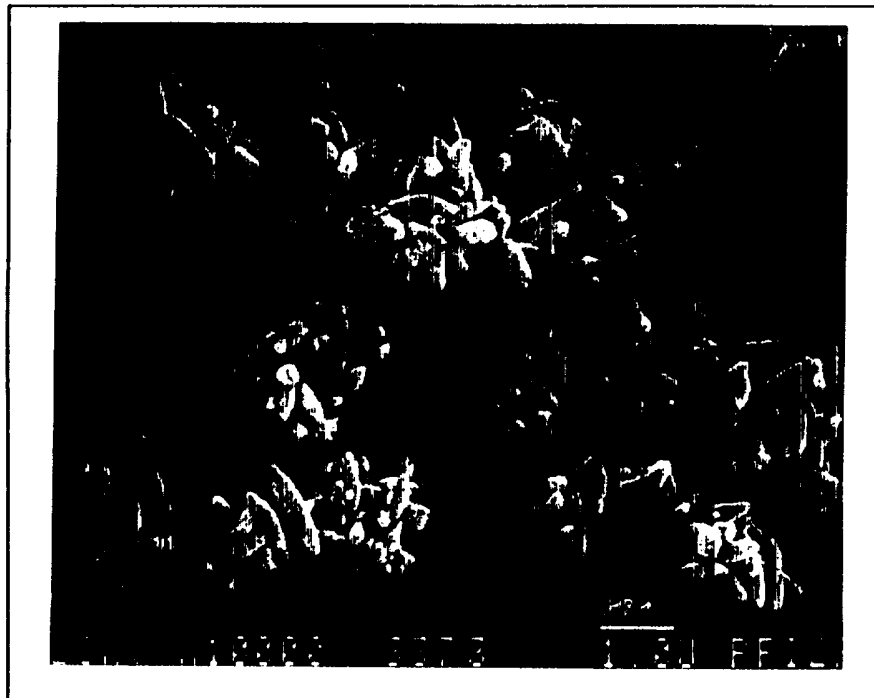


FIG. 5.

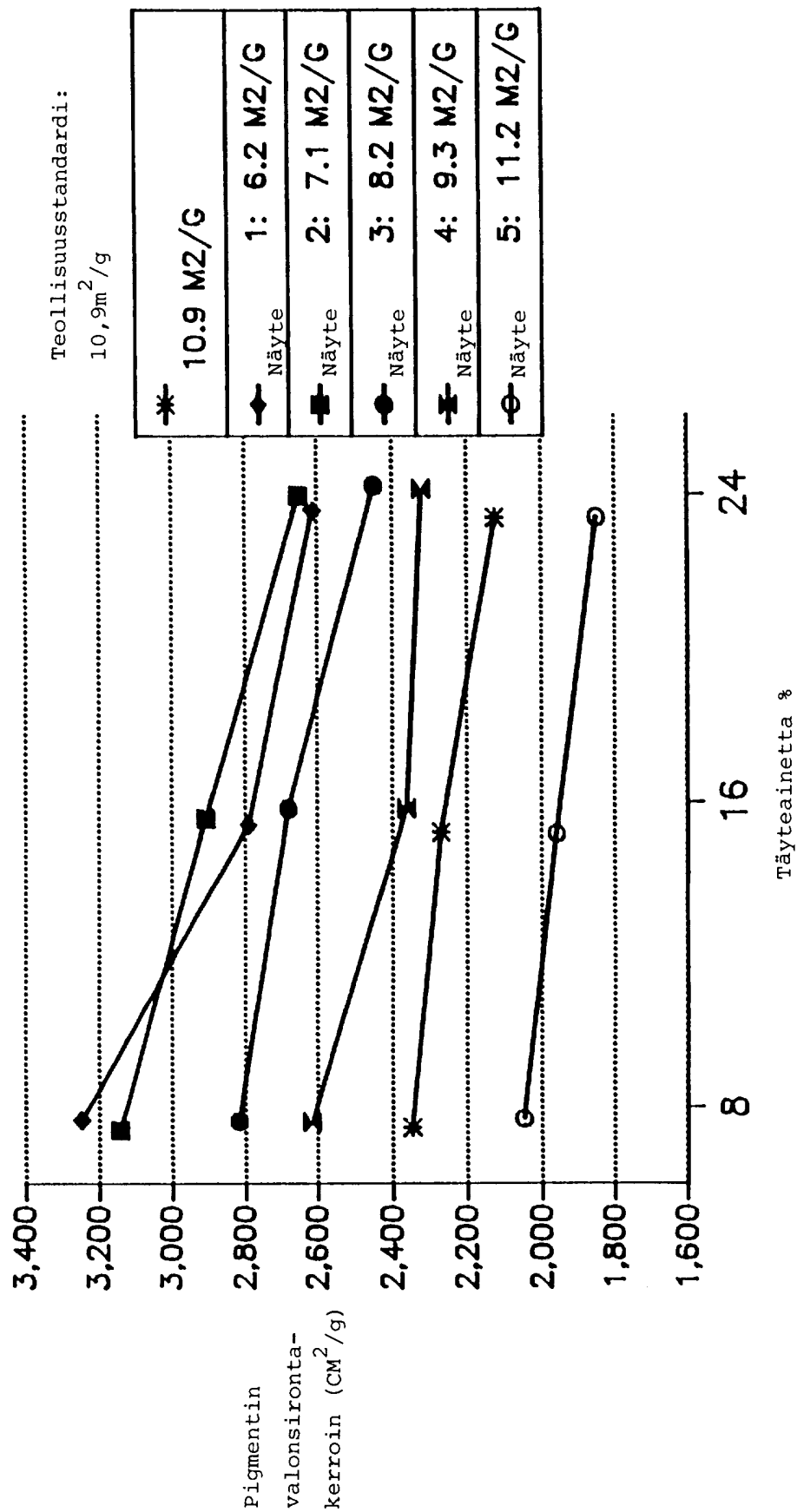


FIG. 6.

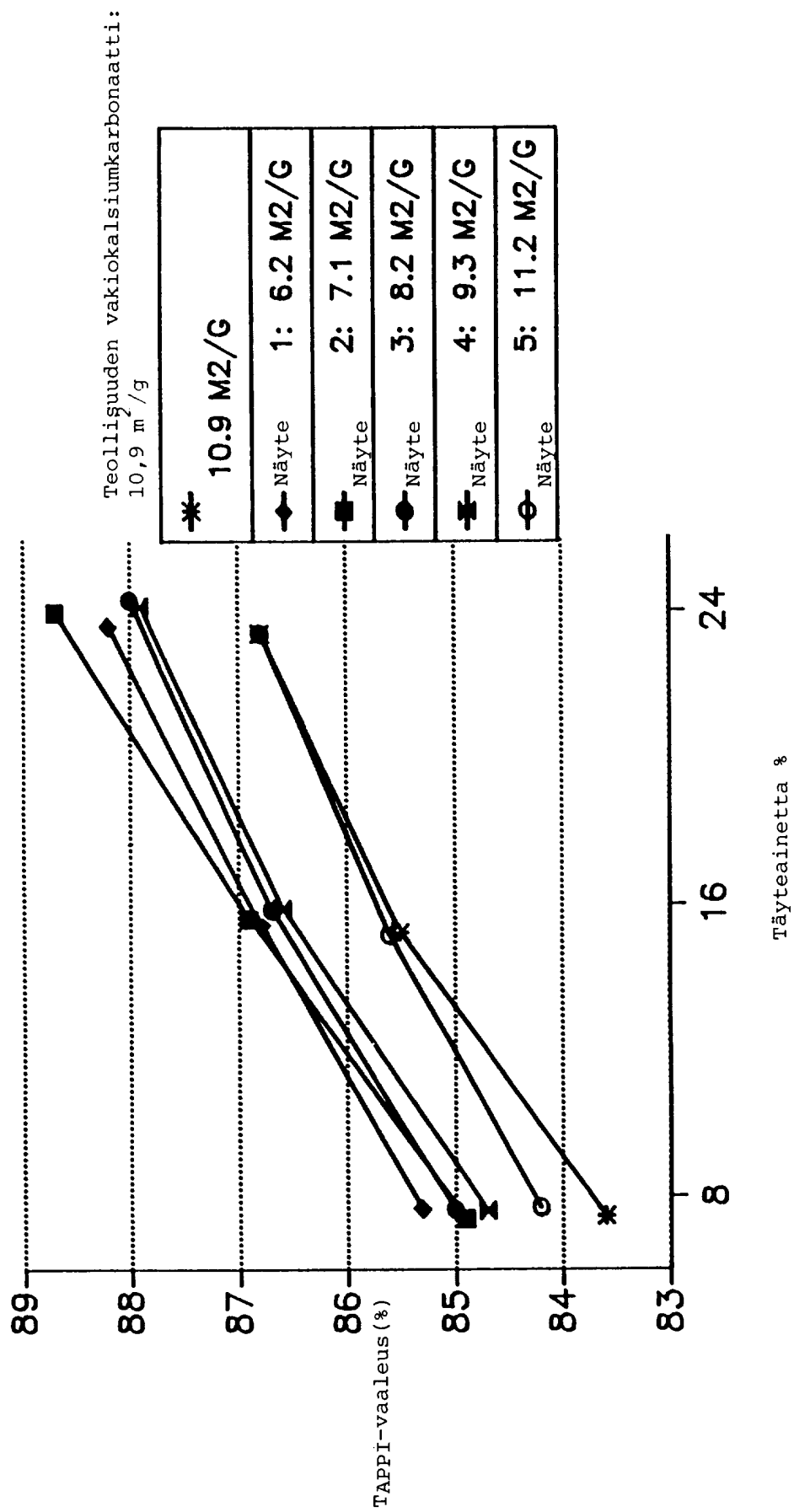


FIG. 7.

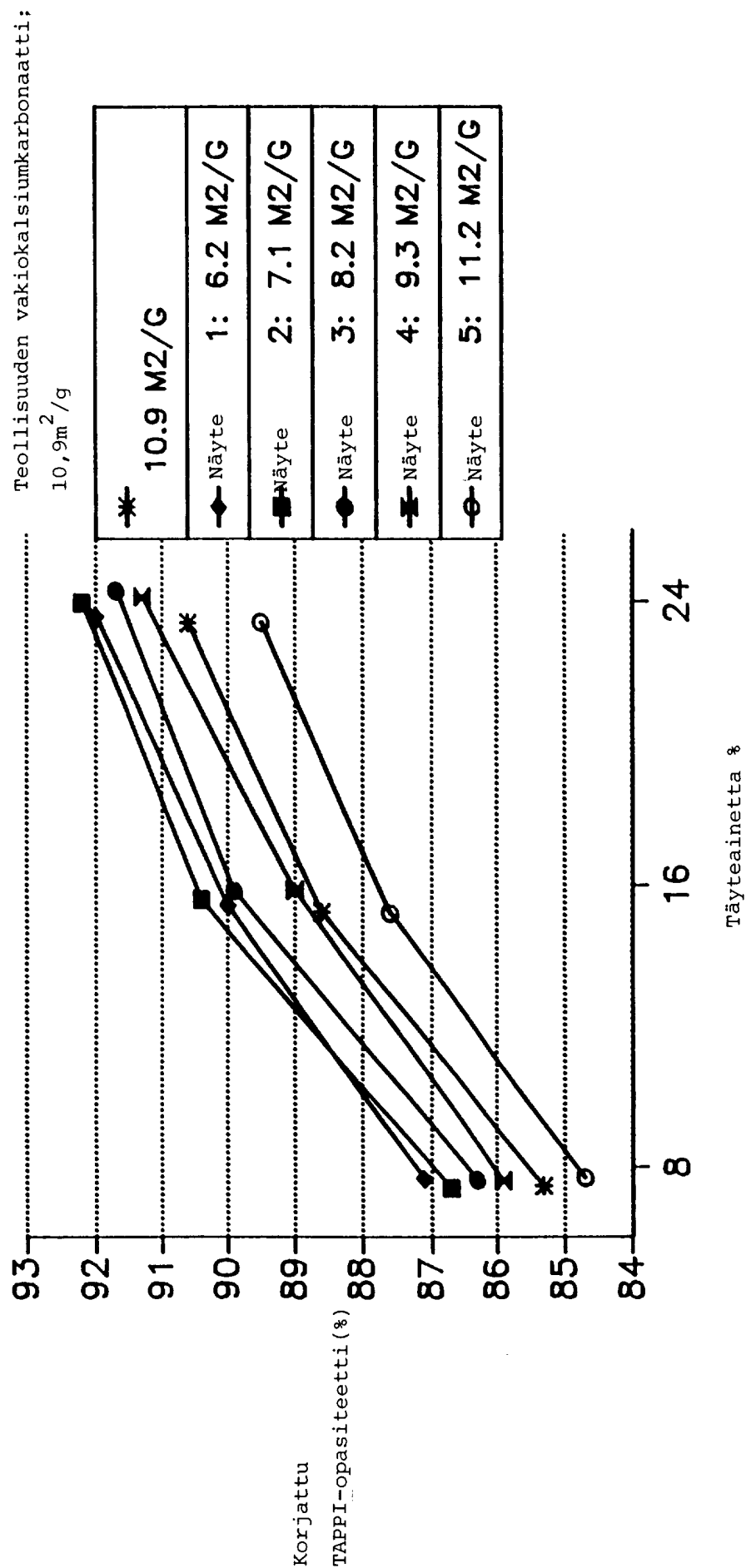


FIG. 8.

Täyteainepitoisuus 16%

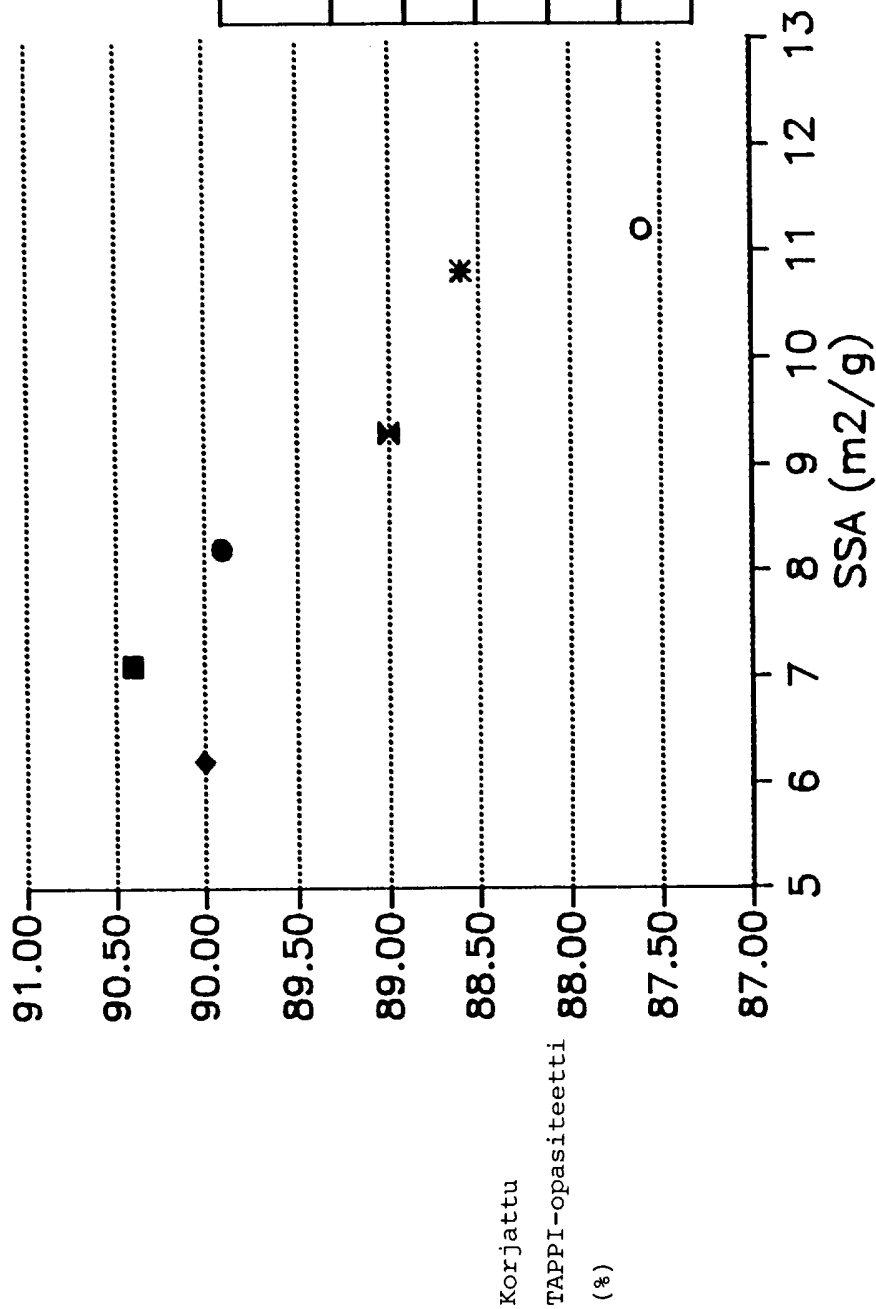


FIG. 9.

Täytepitoisuus 8%

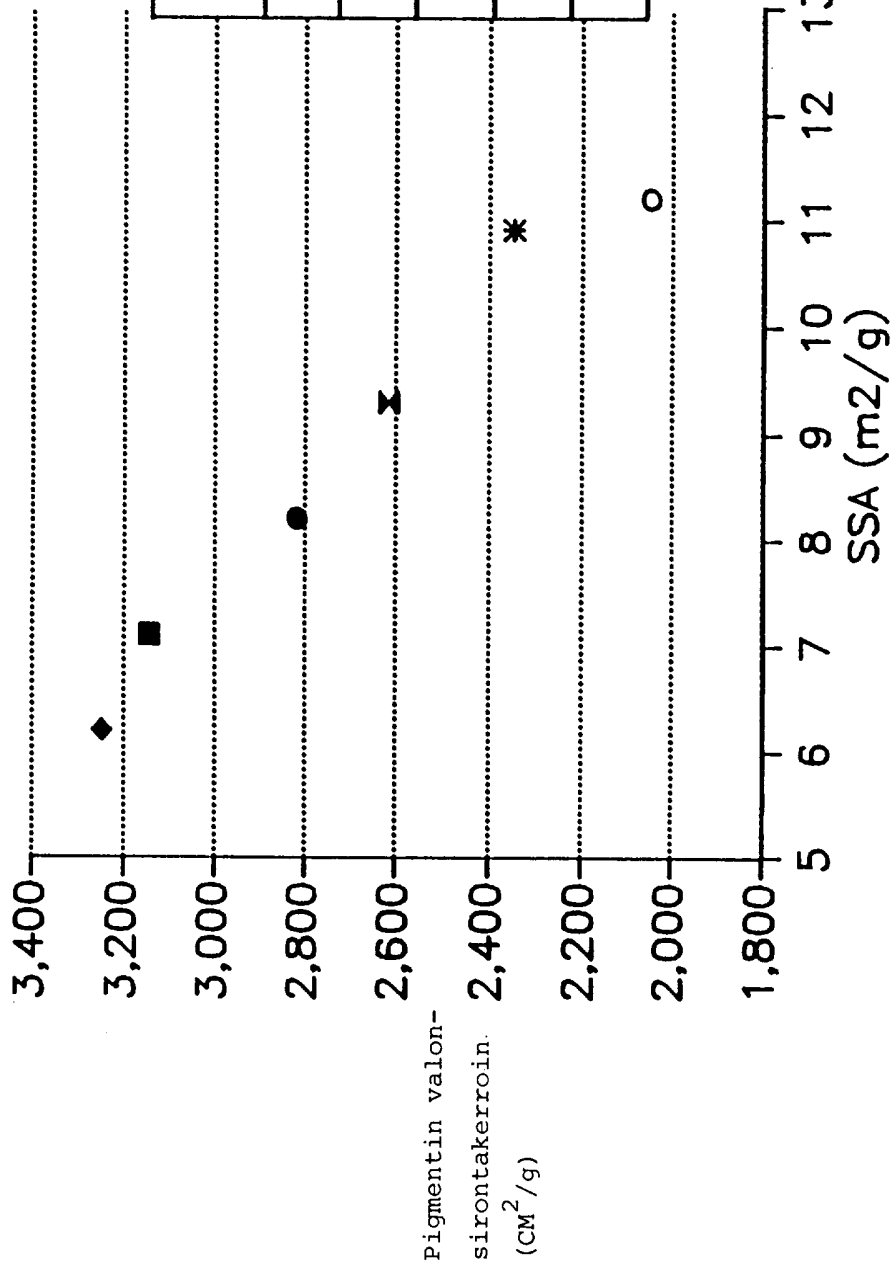


FIG. 10.



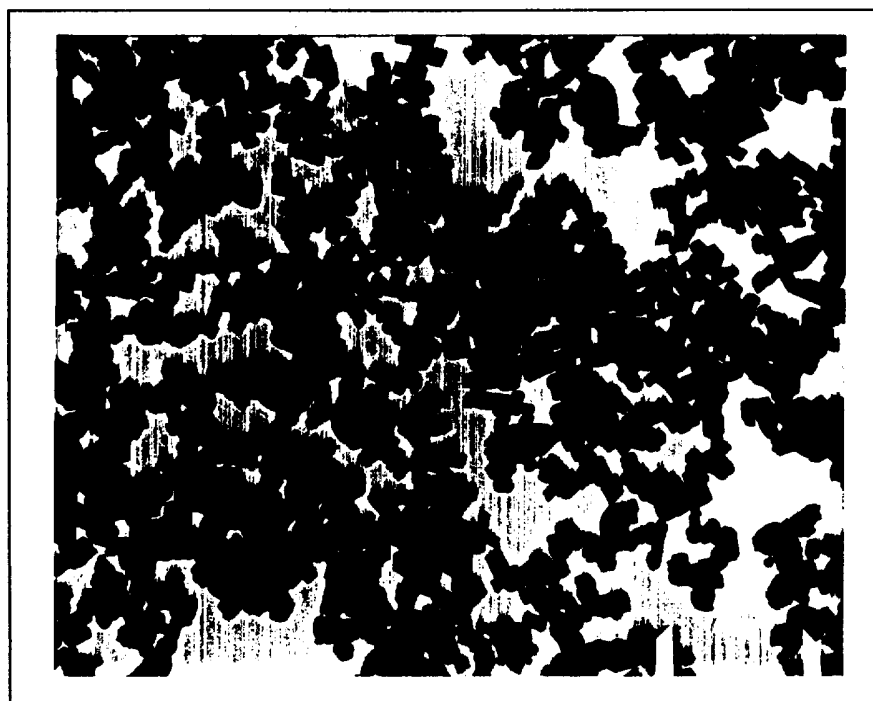
FIG. 11.

FIG. 12.



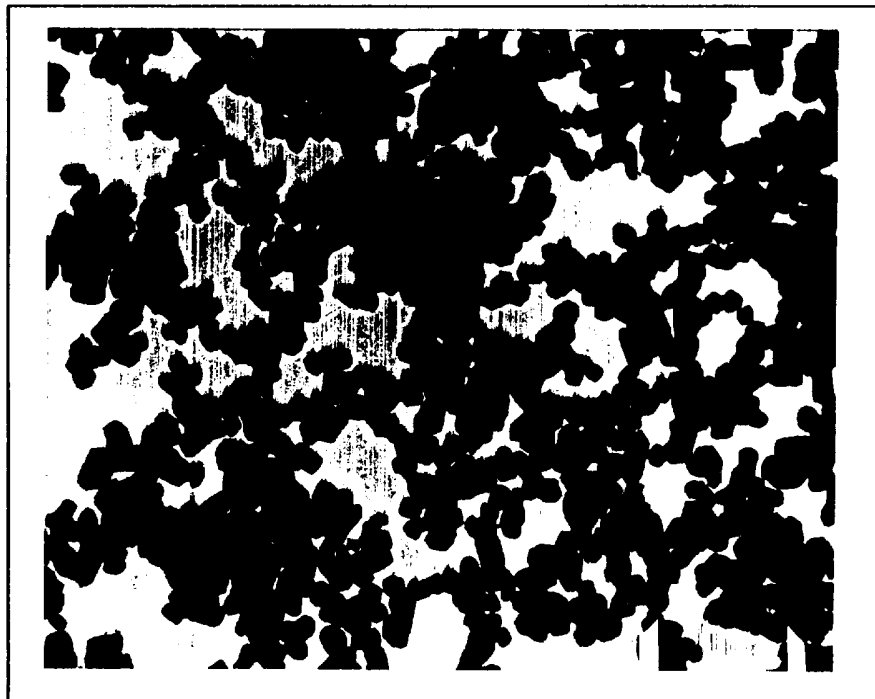
FIG. 13.

FIG. 14.

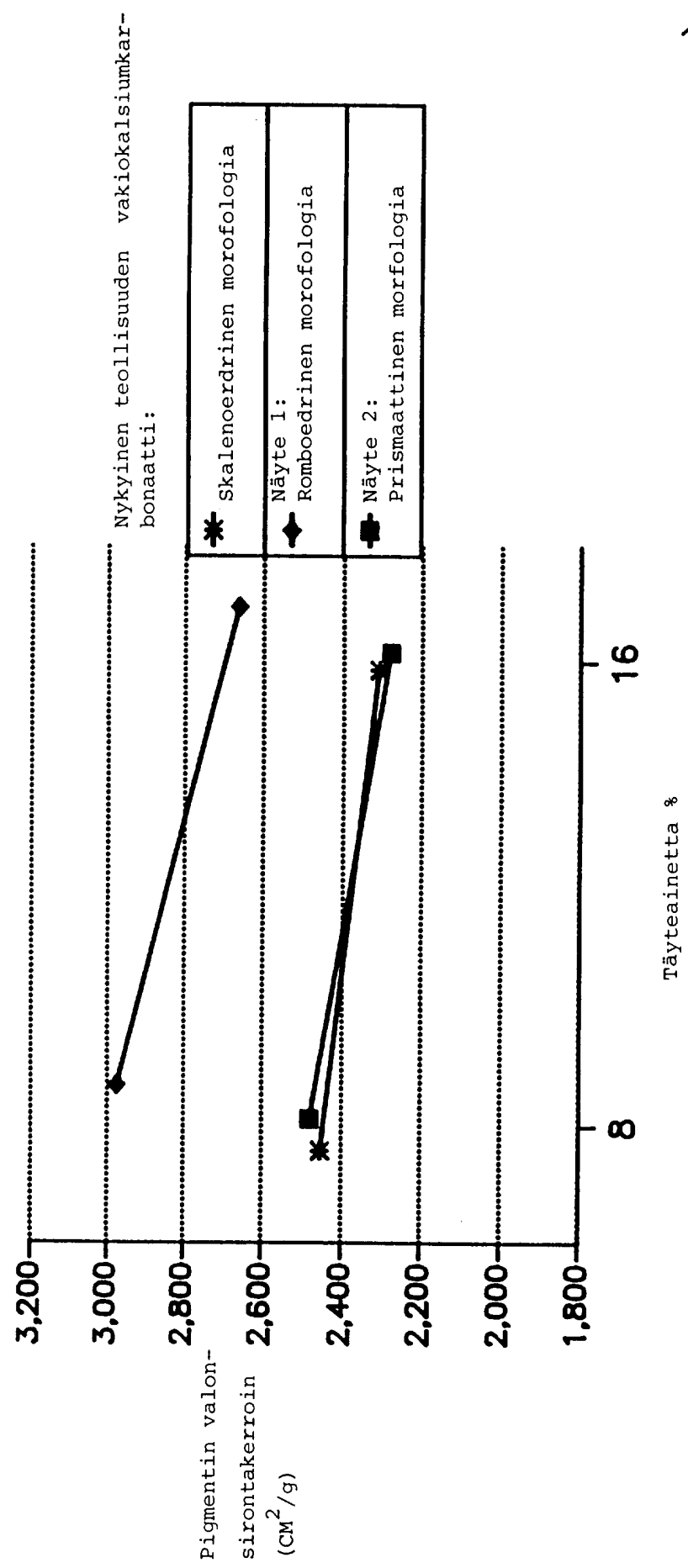


FIG. 15.

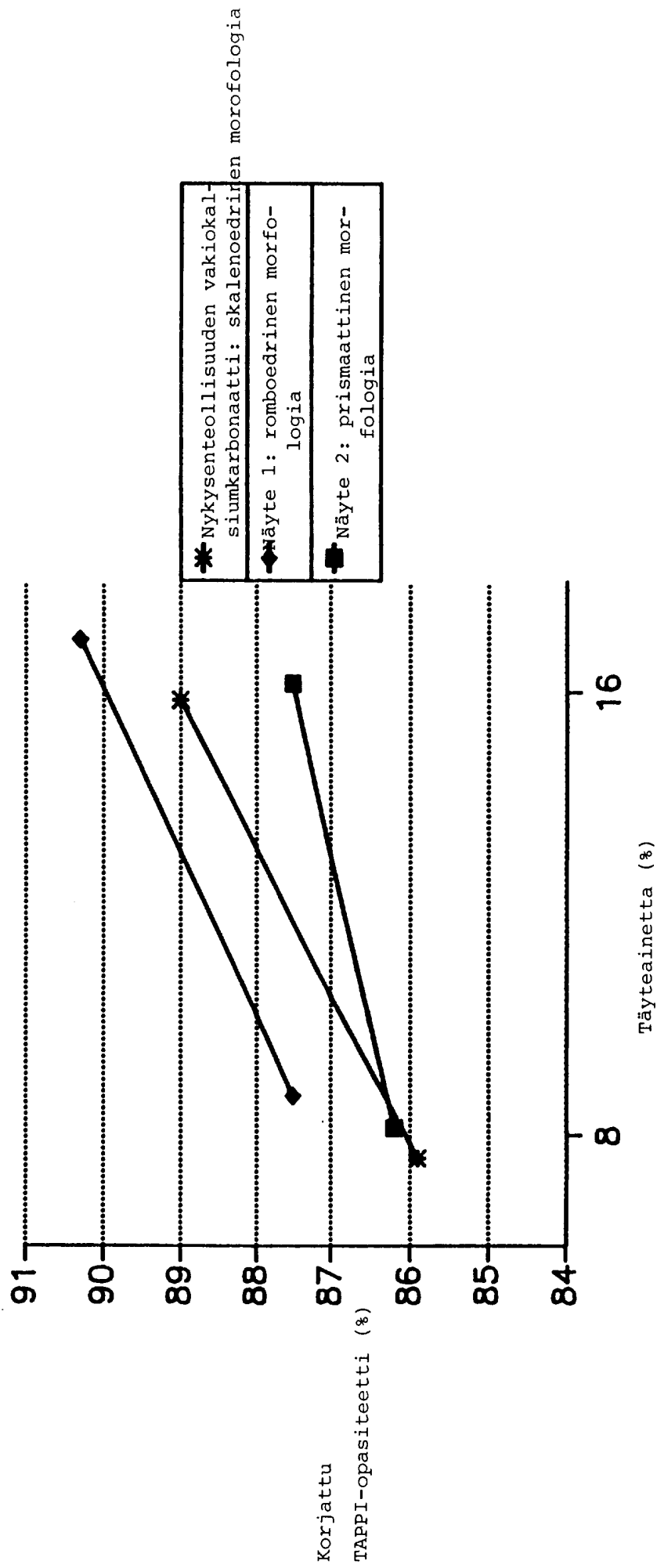
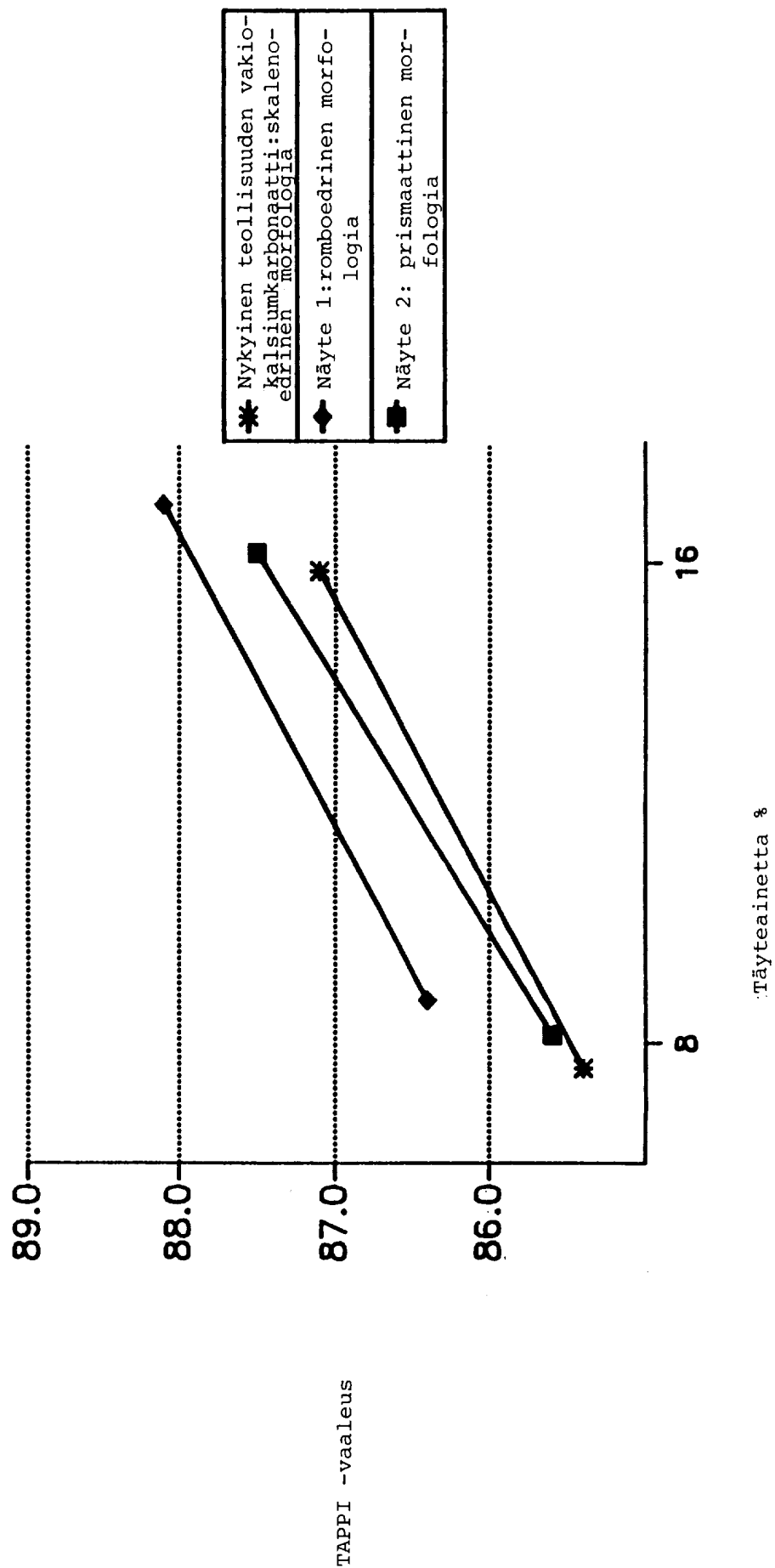


FIG. 16.



97 911211

100722

FIG. 17.

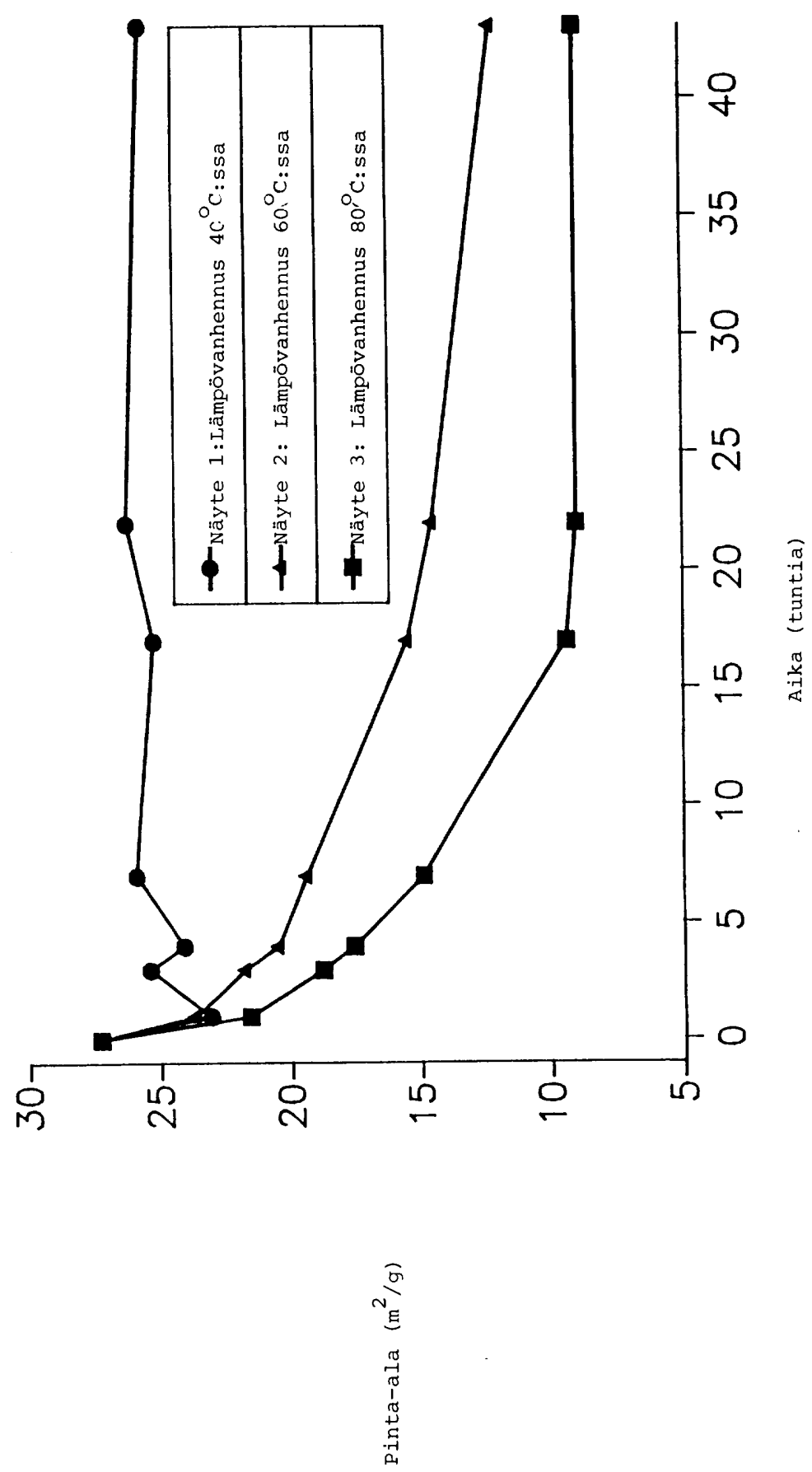


FIG. 18.

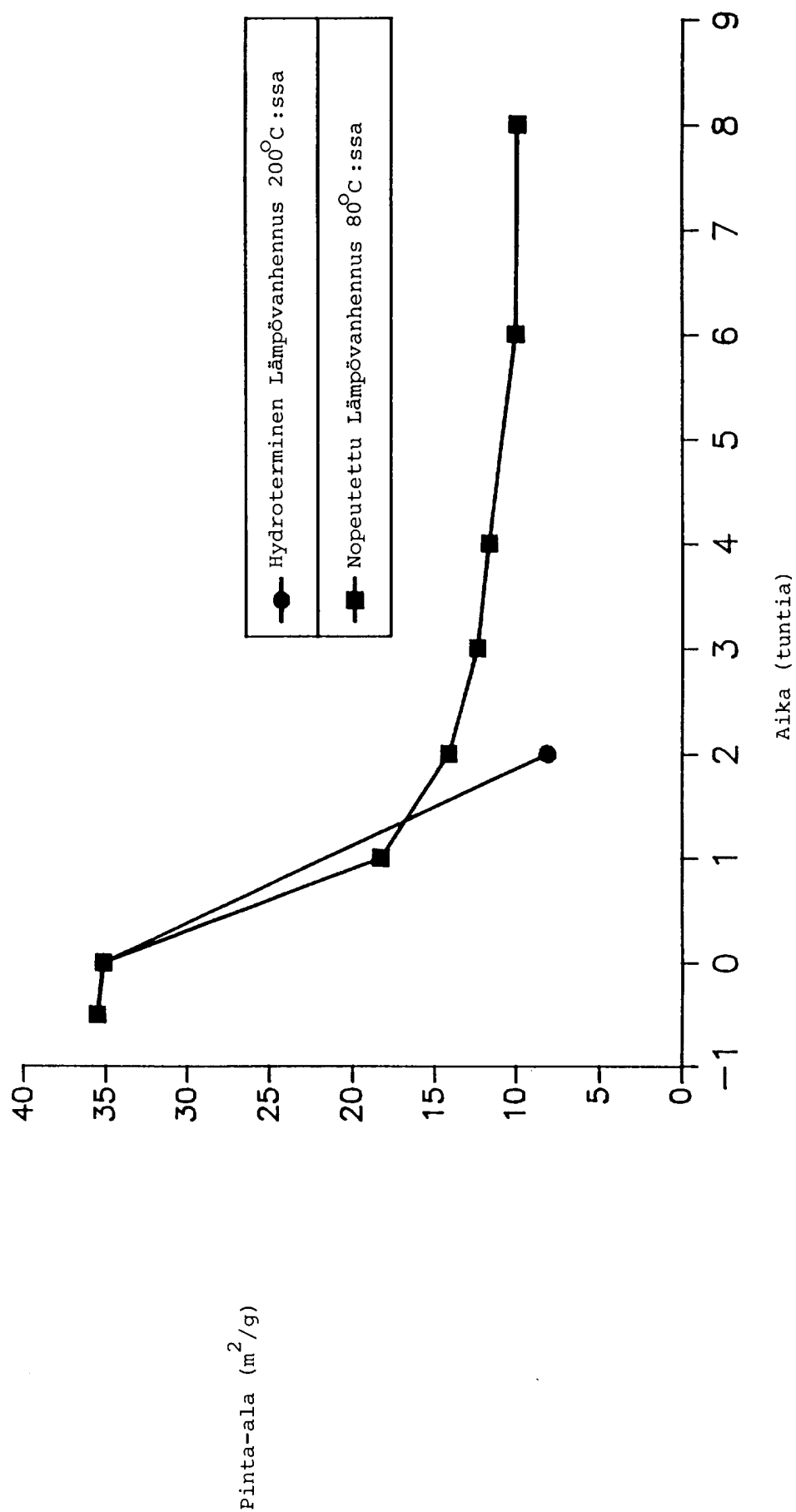


FIG. 19.