

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 103402

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 12.02.76 (P. 187229)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.09.77

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1979

Int. Cl². C01F 11/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jadwiga Jarzębowska, Kazimierz Bednarczyk,
Stanisław Folek

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej,
Gliwice (Polska)

Sposób ciągłego wytwarzania węgla wapniowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągłego wytwarzania węgla wapniowego, z płynu podestylacyjnego z produkcji sody kalcynowanej, o strukturze aragonitu i kalcytu z przewagą aragonitu, o długości kryształów nie przekraczającej 10 mikronów i o szerokości około 1 mikrona, posiadającego przy tym dużą zdolność wiązania wody, czyli wysoki punkt spływanego. Duża zdolność wiązania wody jest jedną z podstawowych cech, którą powinien charakteryzować się węgiel wapniowy strącany stosowany w chemii gospodarczej do produkcji past do zębów.

Znane są sposoby wytwarzania węgla wapniowego na drodze karbonizacji mleka wapiennego lub alkalicznych roztworów soli wapniowej, a także strącenie z roztworów soli wapniowej roztworem węgla alkalicznego lub amoniowego. Roztwór soli wapniowej stanowi najczęściej płyn podestylacyjny z produkcji sody amoniakalnej.

Z reguły metody techniczne określają warunki otrzymywania węgla wapniowego prawie wyłącznie z punktu widzenia wielkości ziarna jako głównego parametru jakościowego, rzadziej z punktu widzenia struktury krystalicznej. Węgiel wapniowy bezwodny występuje w trzech odmianach polimorficznych są to kalcyt, aragonit i wateryt. Odmianą trwałą jest kalcyt, aragonit — odmianą metastabilną, wateryt — nietrwałą.

W celu otrzymania węgla wapniowego w jednej z trzech odmian polimorficznych ogólnie przyjmuje się sposób postępowania polegający na strącaniu z roztworów soli wapniowej i węgla alkalicznego przy zachowaniu określonej kolejności dodawania substratów. Wytrącanie ze środowiska jonów wapniowych sprzyja powstawaniu kalcytu niezależnie od temperatury reakcji, natomiast wytrącanie ze środowiska jonów węglanowych w zakresie do 50°C jest warunkiem otrzymania waterytu, powyżej 80° warunkiem otrzymania aragonitu, a mieszanina aragonitu i waterytu powstaje w zakresie 50–80°C.

Znany jest z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1281685 sposób wytwarzania kredy aragonitowej o kryształach igiełkowatych, których wymiary wzdłuż dłuższej osi wynoszą od 10 do 100 mikronów i wzdłuż krótszej od 0,1 do 3 mikronów. Polega on na kontrolowanym dodawaniu źródła jonów węglanowych do roztworu soli wapniowej w temperaturze powyżej 70°C tak, aby stopień przesylenia w odniesieniu do węgla

wapniowego, wyrażony jako stosunek stężenia rozpuszczonego w układzie CaCO_3 , w każdym czasie i w każdej temperaturze, do stężenia równowagowego rozpuszczonego CaCO_3 w tej samej temperaturze mieścił się w granicach 1–5, najkorzystniej 1,1–2,0.

Źródło jonów węglanowych stanowi roztwór węglanu sodowego lub wodorowęglanu sodowego lub dwutlenek węgla; źródło jonów wapniowych – płyn podestylacyjny z produkcji sody amoniakalnej.

Sposób ciągłego otrzymywania węglanu wapniowego według wynalazku polega na równoczesnym wprowadzaniu do reaktora dwoma oddzielnymi strumieniami roztworu chlorku wapniowego, którym może być odpadowy płyn podestylacyjny z produkcji sody o stężeniu CaCl_2 nie wyższym niż 1,2 mola/l, ogrzanego do temperatury 70–95°C oraz ogrzanego do takiej samej temperatury roztworu węglanu sodowego, którym może być również płyn z dekarbonatora o zawartości węglanów jako Na_2CO_3 nie większej niż 1,2 mola/l. Reakcja zachodzi w cienkiej warstwie roztworu w sposób ciągły w wyniku równoczesnego dozowania substratów, o określonych stężeniu i określonym natężeniu przepływów, tak, aby w każdym punkcie przebiegu reakcji zachowany był stosunek molowy $\text{CaCl}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ równy lub nieco wyższy od jedności, przy intensywnym mechanicznym mieszaniu i czasie przebywania zawiesiny w reaktorze nie większym niż 2 minuty. Wytrącona zawiesina jest odprowadzana z reaktora w sposób ciągły, przesączana, przemycana i suszona w znany sposób. Otrzymany węglan wapniowy stanowi mieszaninę aragonitu i kalcytu z przewagą aragonitu 60 do ponad 90% wagowych, odznacza się igiełkowatym pokrojem kryształów, drobnym uziarnieniem, wysoką czystością i wysokim punktem spływania, charakteryzującym zdolność wiązania wody

Przykład. Odpadowy klarowny płyn podestylacyjny z produkcji sody o stężeniu molowym 0,81 mola/l CaCl_2 ogrzany do temperatury 90°C i płyn z dekarbonatora o zawartości węglanów w przeliczeniu na Na_2CO_3 – 0,74 mola/l o temperaturze również 90°C wprowadza się jednocześnie z szybkością 1,5 l/min, do ogrzanego reaktora, w którym płyny substratyczne są intensywnie mieszane. Wytrącona zawiesina jest odprowadzana z reaktora w sposób ciągły, przesączana, przemycana i suszona w znany sposób. Średni czas przebywania zawiesiny w reaktorze wynosi 0,19 minuty. Osad zawiera 95% aragonitu i 5% wagowych kalcytu, punkt spływania wynosi 29,5 ml $\text{H}_2\text{O}/10$ g próbki, zawartość żelaza poniżej 0,007% wagowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób ciągłego wytwarzania węglanu wapniowego w postaci mieszaniny aragonitu i kalcytu przez strącanie z równomolowych roztworów chlorku wapniowego i węglanu sodowego w temperaturze powyżej 70°C, z n a m i e n n y t y m, że ogrzane roztwory o stężeniach nie wyższych niż 1,2 mola/l łączy się przy ciągłym intensywnym mieszaniu, zachowując stosunek molowy $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ równy lub nieco większy od 1 i czas przebywania zawiesiny w reaktorze nie większy niż 2 minuty.