

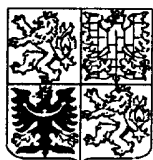
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 651

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3509-91**

(22) Přihlášeno: **20. 11. 91**

(30) Právo přednosti:

21. 11. 90 US 90/616784

21. 11. 90 BE 90/001102

(40) Zveřejněno: **16. 12. 92**

(Věstník č. 12/92)

(47) Uděleno: **04. 08. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **13. 10. 99**

(Věstník č. 10/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 01 F 5/16

C 01 F 11/02

C 04 B 2/06

(73) Majitel patentu:

Lhoist Recherche et Développement S.A.,
Ottignies-Louvain-La-Neuve, BE;

(72) Původce vynálezu:

Dumont Philippe Aimé, Auderghem, BE;
Goffin Robert, Trooz, BE;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS Praha, Jivenská 1/1273,
Praha 4, 14021;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy hydroxidu vápenatého
a/nebo hydroxidu hořečnatého**

(57) Anotace:

Oxid vápenatý CaO a/nebo oxid hořečnatý MgO se nechá reagovat s vodou v přítomnosti aditiva vybraného ze skupiny zahrnující ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, monoethanolamin, diethanolamin a triethanolamin a jejich směsi, přičemž hmotnostní poměr aditiva ku CaO a/nebo MgO je nad 0,002:1. Takto získaný produkt má měrný povrch větší než 35 m²/g a obsah vody do 50 % hmotn.

CZ 285 651 B6

Způsob přípravy hydroxidu vápenatého a/nebo hydroxidu hořečnatéhoOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu přípravy hydroxidu vápenatého a/nebo hydroxidu hořečnatého s měrným povrchem nad $35 \text{ m}^2/\text{g}$ a obsahem vody do 50 % hmotnostních, při němž se CaO a/nebo MgO nechá reagovat s vodou.

10

Dosavadní stav techniky

Hydroxid vápenatý se podle známého způsobu vyrábí hašením páleného vápna nebo dekarbonizovaného dolomitu.

15

Aby se získal hydroxid vápenatý obsahující méně než 50 % vlhkosti, je známo nechat pálené vápno reagovat s vodou, čímž se vyhneme při tomto postupu nákladnému sušení. Hmotnostní poměr voda–pálené vápno je menší než 2. Takto připravovaný hydroxid vápenatý má měrný povrch 15 až $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Takový hydroxid vápenatý neumožňuje vzhledem k malému měrnému povrchu správné působení plynu nebo kouřových plynů, u nichž se musí odstraňovat kyselé sloučeniny.

20

Je dobře známo, že reaktivita produktu je mezi jiným funkcí jeho měrného povrchu.

25

Byly činěny pokusy zvětšit měrný povrch hydroxidu vápenatého.

U jednoho ze způsobů vedoucího ke zvětšení měrného povrchu hydroxidu vápenatého se nechá pálené vápno reagovat s vodou v přítomnosti methanolu. Takovýmto postupem získávaný hydroxid vápenatý má měrný povrch obvykle mezi 17 a $35 \text{ m}^2/\text{g}$. Kromě toho je tento postup nákladný a nebezpečný vzhledem k tomu, že se vytvářejí páry methanolu.

30

Při jiném způsobu (viz DE-A-3620024) se navrhuje přeměna páleného vápna v hydroxid vápenatý reakcí s vodou v přítomnosti aditiva zvětšujícího měrný povrch a aditiva zvětšujícího fluiditu. Aditivum ke zvětšení měrného povrchu se volí ze skupiny zahrnující alkoholy a cukry, zatímco aditivum zvětšující fluiditu se vyrábí ze skupiny zahrnující glykoly, aminy a/nebo jiné produkty podporující rozmělnění.

35

V jediném příkladu, který je obsažen ve zmíněném dokumentu DE-A-3620024, se 100 dílů hmotnostních páleného vápna jemně rozmělněného smíchá se 70 díly hmotnostními vody, 1 dílem hmotnostním propylenglykolu a 2 díly hmotnostními melasy.

40

Reprodukcí tohoto příkladu se ukázalo, že takto připravený hydroxid vápenatý má měrný povrch menší než $35 \text{ m}^2/\text{g}$.

45

Bylo nyní s překvapením zjištěno, že použitím specifických aditiv, jež jsou známá jako aditiva zvětšující fluiditu, lze získávat hydroxid vápenatý o měrném povrchu větším než $35 \text{ m}^2/\text{g}$, tj. $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ba dokonce $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

50

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob přípravy hydroxidu vápenatého a/nebo hydroxidu hořečnatého s měrným povrchem nad $35 \text{ m}^2/\text{g}$ a obsahem vody do 50 % hmotnostních, při němž se CaO a/nebo MgO nechá reagovat s vodou. Podstata vynálezu je v tom, že se CaO a/nebo MgO nechá

reagovat s vodou v přítomnosti aditiva vybraného ze skupiny zahrnující ethylenglykol, diethylen-glykol, triethylenglykol, monoethanolamin, diethanolamin a triethanolamin a jejich směsi, přičemž hmotnostní poměr aditiva ku CaO a/nebo MgO je nad 0,002:1.

- 5 Aditivum se vzhledem ku CaO a/nebo MgO používá v hmotnostním poměru 0,003:1 až 0,03:1.

S výhodou se aditivum vzhledem ku CaO a/nebo MgO používá v hmotnostním poměru 0,005:1 až 0,02:1.

- 10 Voda se používá v množství, při němž hmotnostní poměr vody ku CaO a/nebo MgO je 0,6:1 až 2:1, s výhodou 0,7:1 až 1,5:1.

Výhodně se používá množství vody, při němž hmotnostní poměr vody ku CaO a/nebo MgO je 0,8:1 až 1,2:1, s výhodou 0,9:1 až 1,1:1.

- 15 Způsob přípravy hydroxidu vápenatého se podle vynálezu provádí s výhodou při hmotnostním poměru voda/nehašené vápno 0,83 a při hmotnostním poměru aditivum/nehašené vápno 0,008:1.

- 20 Suspenze hydroxidu vápenatého a/nebo hořečnatého ve vodě se tradičně v závislosti na jejich viskozitě nazývají vápenné mléko nebo pasta.

Takové mléko vápna a/nebo dolomitu (směs $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ a/nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Mg}(\text{OH})_2$) se může používat v chemických postupech, při úpravě vody, stabilizování půdy, při způsobech čištění kyselých plynů a při výrobě uhličitanu z uvedeného vápna.

- 25 Pasty $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a/nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Mg}(\text{OH})_2$ se používají například v průmyslu vyrábějícím malty, omítky apod.

- 30 Kvalita mléka a/nebo pasty $\text{Ca}(\text{OH})_2$, popřípadě směsí s $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a jejich vlastnosti, například reaktivnost, závisí na struktuře aglomerátů nebo micel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a/nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Mg}(\text{OH})_2$ v suspenzi. Lze pozorovat, že částice $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a/nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Mg}(\text{OH})_2$ aglomerátů nebo micel musí mít jemnou granulometrii a velkou pórovitost, aby se získalo mléko nebo pasta s vysokou reaktivitou a aby se zmenšilo nebo odstranilo usazování částic. V případě past se pozoruje, že jemná granulometrie a velká pórovitost umožňuje získávat takové malty, jež jsou velmi plastické a mají značnou schopnost zadržovat vodu.

- 40 Taková granulometrie a taková pórovitost částic představují dva parametry, které mají vliv na měrný povrch micel a aglomerátů. Nyní lze reaktivitu mléka nebo pasty stanovit nebo odhadnout měřením měrného povrchu.

Byly již uskutečněny pokusy, aby se získalo mléko nebo pasty, u nichž je důležitý měrný povrch micel nebo aglomerátů. Při těchto pokusech se měnily různé faktory, jako je

- 45 - stupeň kalcinace kyslíčků (CaO , MgO),
 - jemnost mletí,
 - teplota hašení,
 - rozetírání a
 - intenzita míchání.

Byly zjištěné optimální podmínky, to jest, když se

- 50 - kyslíčnický získávají při nižší teplotě ($900\text{ }^\circ\text{C}$) a jsou jemně rozetřené,
 - teplota hašení je vyšší než $60\text{ }^\circ\text{C}$,
 - míchání je intenzivní a
 - prodlouží se rozetírání za vlhka, avšak bez použití aditiva,

nebo se mohou vyrábět aglomeráty a/nebo micely, jejichž měrný povrch je přibližně $25 \text{ m}^2/\text{g}$, přičemž měrný povrch se vypočítává po sušení při 70°C (ve vzduchoprázdnu).

- 5 Podle vynálezu, to jest za použití aditiva vybraného ze skupiny zahrnující ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, monoethanolamin, diethanolamin, triethanolamin a jejich směsi, se mohou vyrábět mléko nebo pasty, u nichž aglomeráty a/nebo micely mají větší povrch větší než $35 \text{ m}^2/\text{g}$, zejména mezi $40 \text{ m}^2/\text{g}$ a $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 10 Při postupu podle vynálezu, při němž se připravuje směs podle vynálezu, se produkt reakce CaO a/nebo MgO s vodou podrobí s výhodou rozetírání za vlhka.

Při jedné formě provedení zvláštního způsobu se rozetírání za vlhka provádí v průběhu reakce CaO a/nebo MgO s vodou.

- 15 Je samozřejmé, že vychází-li se ze směsi získané shora popsaným postupem, může se po sušení získat hydroxid vápenatý a/nebo hořečnatý podle vynálezu, u něhož obsah vlhkosti může být menší než 50 %, s výhodou menší než 25 %, ještě výhodněji méně než 15 %, ba dokonce 0 %.

- 20 Jiné zvláštnosti a podrobnosti vynálezu vyplývají z následujícího podrobného popisu, v němž se odkazuje na příklady provedení a využití, jež následují.

Příklady provedení vynálezu

25

Příklad 1

V tomto příkladě se používají různé hydroxidy vápenaté při čištění kouřových plynů.

- 30 Kouřové plyny pocházejí z teplárny (výkon $2,5 \text{ MW}$), v níž se spaluje uhlí obsahující 1,4 % síry. Tato teplárna je vybavena roštovým hořákem (spalované uhlí se přivádí na uvedený rošt), výměníkem tepla pro rekuperaci energie vyráběné v hořáku, větráky k odstranění polévatého popílku z plynů a věží, v níž se rozstřikuje hydroxid vápenatý, aby se z kouřových plynů odstranily SO_2 a HCl . Tato věž je umístěna mezi výměníkem tepla a filtrem k odstraňování
35 tuhých částic, jako je zbylý hydroxid vápenatý, deriváty vápníku, jako je síran vápenatý, prach apod. Kouřové plyny obsahují 1600 až 1900 (střední hodnota 1800) $\text{mg SO}_2/\text{m}^3$.

- 40 Při testech týkajících se odstraňování HCl z kouřových plynů používalo se uhlí s velmi malým obsahem síry a HCl , jež se rozprašovalo v hořáku tak, aby se získaly kouřové plyny obsahující 1450 až 1800 $\text{mg HCl}/\text{m}^3$ (střední hodnota 1600 $\text{mg HCl}/\text{m}^3$).

- 45 Při uskutečněných testech se celkové množství plynů vystupujících z teplárny pohybovalo mezi 3200 až 4900 Nm^3/h . Teplota kouřových plynů uváděných ve styk s vstřikovaným hydroxidem vápenatým ve věži je přibližně 115°C , zatím co doba styku kouřových plynů s hydroxidem vápenatým vstřikovaným do věže byla asi 3,7 a 5,6 sekund. Obsah SO_2 a HCl v kouřových plynech se měří před jejich stykem s hydroxidem vápenatým a po něm.

- 50 Označí-li se obsahy HCl a SO_2 v kouřových plynech před jejich zpracováním (čištěním) jako $[\text{HCl}]_0$ a $[\text{SO}_2]_0$ a zbývající obsahy HCl a SO_2 v kouřových plynech po jejich zpracování jako $[\text{HCl}]_f$ a $[\text{SO}_2]_f$, lze účinnost čištění v % vypočítat z následujících vztahů:

$$\frac{[\text{HCl}]_o - [\text{HCl}]_f}{[\text{HCl}]_o} \times 100 \text{ pro dechloraci a}$$

$$\frac{[\text{SO}_2]_o - [\text{SO}_2]_f}{[\text{SO}_2]_o} \times 100 \text{ pro odsíření}$$

- Účinnost čištění závisí na množství použitého hydroxidu vápenatého vzhledem k množství SO_2 nebo HCl přítomných v kouřových plynech, to znamená na molekulárním poměru Ca:S nebo Ca:2HCl .

Při těchto pokusech se používalo následujících hydroxidů vápenatých.

Hydroxid vápenatý A

- Rozemleté nehasené vápno se nechá reagovat s množstvím vody, jež odpovídá poměru voda/vápno 0,58:1. Takto získaný hydroxid vápenatý obsahuje 0,8 % vlhkosti a má měrný povrch 17 m^2/g . Hydroxid vápenatý jakož i páry vznikající při reakci během hašení se vstřikují při teplotě 90–100 °C do kouřových plynů.

Hydroxid vápenatý B

- Rozemleté nehasené vápno se nechá reagovat s vodou v přítomnosti diethylenglykolu, přičemž poměr voda/vápno je 0,5. Hmotnostní poměr diethylenglykol/vápno je 0,001. Takto se získá hydroxid vápenatý, který vykazuje měrný povrch 25 m^2/g . Tento hydroxid stejně jako i páry vznikající během hašení se vstřikují při teplotě 90–100 °C do kouřových plynů.

Hydroxid vápenatý C

- Rozemleté pálené vápno se hasí s 0,83 hmotnostními díly vody na 1 díl hmotnostní páleného vápna v přítomnosti 0,008 dílu hmotnostního diethylenglykolu vztaženo na 1 díl hmotnostní páleného vápna.
- Získaný hydroxid vápenatý obsahuje 12 % vlhkosti a má měrný povrch 46 m^2/g . Hydroxid vápenatý a páry vznikající při hašení se vstřikují při teplotě 90–100 °C do kouřových plynů.

V následující tabulce I jsou uvedeny účinnosti odsíření a odchlorování pro hydroxidy vápenaté A, B a C v závislosti na poměru Ca:S nebo Ca:HCl .

Tabulka I

Hydroxid vápenatý	Účinnost odsíření % Ca:S			Účinnost odchlorování % Ca:HCl		
	1:1	2:1	3:1	1:2	2:2	3:2
A	24	33	39	33	46	54
B	37	58	63	41	60	73
C	47	81	88	58	83	96

- Z této tabulky vyplývá, že hydroxid vápenatý C podle vynálezu umožňuje dosahovat účinnosti odsíření nebo odchlorování, jež jsou vysoké i v případě, že poměr Ca:S nebo Ca:2HCl zůstává omezený.

Zvýšeným účinkem se umožňuje lepší využití hydroxidu vápenatého, to jest lze používat menšího množství hydroxidu vápenatého, aby se dosáhlo požadovaného výsledku odsíření nebo odchlorování; filtr pro stanovený výsledek odsíření nebo odchlorování bude tudíž v důsledku
5 toho obsahovat menší množství částic.

Lepší výsledky čištění, které se získávají pomocí hydroxidu vápenatého podle vynálezu, se zdají být netoliko důsledkem zvětšení měrného povrchu, ale rovněž zvětšení pórovitosti hydroxidu vápenatého, jakož i zvětšení průměru pórů. Tím pádem se zvětšuje pronikání SO_2 do pórů
10 hydroxidu vápenatého a zlepšuje jeho absorpce.

Příklad 2

15 Smícháním 50 g práškovitého nehaseného vápna o velikosti částic menší než 90 mikronů a o značné reaktivitě (jež se získá kalcinací kolem 900°C v rotační peci) se 600 g horké vody (teplota 80°C), která obsahuje X % hmotnostních aditiva vztaženo hmotnostně na CaO, se získá mléko. Použité pálené vápno má čistotu asi 98 %.

20 Po několika minutách reakce je teplota směsi blízko 100°C .

Takto vzniklé vápenné mléko se potom zfiltruje a takto získaný produkt se potom suší při 70°C pod vakuem.

25 Při jedné variantě shora popsaného postupu se směs před filtrací a sušením nejprve rozetře za vlhka. K tomuto rozetírání se používá rotační roztírací stroj v laboratorním provedení typu DYNO-MILL s kapacitou 1,4 litru. Jeho mlecími tělesy jsou koule o průměru 0,125 až 0,8 mm. Kuličky jsou z kysličníku zirkoničitého. Třecí stroj se otáčí rychlostí 3400 otáček/minutu, zatím co doba mletí je kratší než 1 minutu.

30 Jako srovnávací příklad se připraví vápenaté mléko, u něhož se nepoužije amin a/nebo glykol, a to stejným způsobem, jako je uvedeno shora.

Měrný povrch micel vápenného mléka po sušení se měří metodou BET.

35 V následující tabulce II jsou uvedeny parametry a výsledky (měrný povrch) u vápenných mlék získávaných shora popsaným postupem.

40 Tabulka II

Aditivum	Měrný povrch, m^2/g	
	bez rozetírání za mokra	při rozetírání za mokra
0	28,3	31,2
0,5 % diethylenglykolu	35,7	46,7
1 % diethylenglykolu	39,1	63,9
0,5 % triethanolaminu	40,3	58,4
1 % triethanolaminu	48,5	67,9

Obsah diethylenglykolu nebo triethanolaminu ve směsi, vyjádřený v % hmotnostních vztaženo na možnost $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se může stanovit podle vzorce:

45

$$X \cdot \frac{56}{74}$$

v němž X je hmotnostní % aditiv vztaženo na hmotnost CaO, 56 a 74 značí jednotlivě molární hmotnosti CaO a Ca(OH)₂.

Tudíž, použije-li se 0,5 % hmotnostního aditiva vztaženo na hmotnost CaO, obsahuje směs přibližně 0,35 % hmotnostního uvedeného aditiva vztaženo na hmotnost Ca(OH)₂, atd.

Z tabulky vyplývá, že použitím 0,5 % a 1 % diethylenglykolu a triethanolaminu, se umožňuje jednak

zvětšit měrný povrch micel ve směsi před rozetíráním v porovnání s měrným povrchem micel směsi, která se připraví jednoduchou reakcí obchodního nehasšeného vápna s vodou, a na druhé straně

zvětšit účinnost rozetírání směsi za mokra.

Rozetíráním za vlhka směsi připravené jednoduchou reakcí nehasšeného komerčního vápna s vodou se nedosáhne zvětšení většího než 10 % měrného povrchu, zatím co rozetíráním za mokra směsi, která se získá reakcí nehasšeného vápna v přítomnosti 0,5 a 1 % diethylenglykolu a triethanolaminu, s vodou se měrný povrch zvětšuje přibližně o 45 %.

Tento příklad rovněž dokazuje, že sušením směsi podle vynálezu se může získávat hydroxid podle vynálezu.

Příklad 3

Připraví se pasty hydratovaného dolomitu, a to tak, že se smísí 1 díl hmotnostní dekarbonizovaného, jemně rozemletého (částice menší než 90 μm) dolomitu, který se získá mírnou kalcinací dolomitu při 900 °C v rotační peci, s 2,5 dílu hmotnostního vody, která obsahuje popřípadě aditivum. Počáteční teplota směsi je 80 °C (teplota vody) a po několika minutách se dosáhne teploty 100 °C, a to tím, že dekarbonizovaný dolomit se zcela hydratuje [Ca(OH)₂-Mg(OH)₂].

Po usušení pasty při teplotě 70 °C a pod vakuem měří se měrný povrch částic tvořících směs. Výsledky těchto měření jsou uvedené v následující tabulce III.

Tabulka III

	Měrný povrch m ² /g
Bez aditiva	25
1 % hmotnostní diethylenglykolu vztaženo na hmotnost CaO-MgO	35
1 % hmotnostní triethanolaminu vztaženo na hmotnost CaO-MgO	45

Příklad 4

Mleté nehasené vápno se hasí s 0,83 díly hmotnostního vody v přítomnosti Y dílu hmotnostního diethylenglykolu. Získaný hydrát obsahuje řádově 10 % vlhkosti a má měrný povrch uvedený v následujících sloupcích:

Y	Povrch (BET), m ² /g
0,004	37
0,006	38,3
0,008	46

5

Průmyslová využitelnost

Směsi podle tohoto vynálezu, jako jsou mléka a pasty, se mohou používat k neutralizování vody, průmyslových kouřových plynů, jako složka do malt pro zednické práce a do omítek, při výrobě dispergovadel, maziv, vápenných mýdel a povrchově aktivních činidel.

Vzhledem k vysoké reaktivnosti hydroxidu vápenatého a/nebo hořečnatého je možné jejich využití pro odstraňování takových složek plynů, jako je HCl a SO₂ podle vynálezu. Při tomto postupu se čištěné plyny uvádějí ve styk s vápenným mlékem, například rozprašováním.

Hydroxid vápenatý a/nebo hořečnatý vyrobený podle vynálezu, zejména směs ve formě mléka nebo pasty, se mohou s výhodou používat k výrobě malt (na zednické omítky). Takové malty mají výborné plastické vlastnosti a mohou se skládat například z písku, vody, cementu a hydroxidu vápenatého.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy hydroxidu vápenatého a/nebo hydroxidu hořečnatého s měrným povrchem nad 35 m²/g a obsahem vody do 50 % hmotnostních, při němž se oxid vápenatý CaO a/nebo oxid hořečnatý MgO nechá reagovat s vodou, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se CaO a/nebo MgO nechá reagovat s vodou v přítomnosti aditiva vybraného ze skupiny zahrnující ethylenglykol, diethylenglykol, tiethylenglykol, monoethanolamin, diethanolamin a triethanolamin a jejich směsi, přičemž hmotnostní poměr aditiva ku CaO a/nebo MgO je nad 0,002:1.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se aditivum vzhledem ku CaO a/nebo MgO používá v hmotnostním poměru 0,003:1 až 0,03:1.

3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se aditivum vzhledem ku CaO a/nebo MgO používá v hmotnostním poměru 0,005:1 až 0,02:1.

4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se používá množství vody, při němž hmotnostní poměr vody ku CaO a/nebo MgO je 0,6:1 až 2:1, s výhodou 0,7:1 až 1,5:1.

5. Způsob podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se používá množství vody, při němž hmotnostní poměr vody ku CaO a/nebo MgO je 0,8:1 až 1,2:1, s výhodou 0,9:1 až 1,1:1.

6. Způsob podle nároku 1 přípravy hydroxidu vápenatého, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí při hmotnostním poměru voda/nehašené vápno rovném 0,83.

7. Způsob podle nároku 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí při hmotnostním poměru aditivum/nehašené vápno rovném 0,008:1.

5

Konec dokumentu
