

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191182** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.08.12

(51) Int. Cl. **C04B 2/06** (2006.01)
C01F 11/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.11.05

(54) ИЗВЕСТКОВОЕ МОЛОКО

(31) **201805774**

(32) **2018.11.07**

(33) **BE**

(86) **PCT/EP2019/080170**

(87) **WO 2020/094607 2020.05.14**

(71) Заявитель:
**КАРМЕЗ РИСЕЧ ЭНД
ТЕКНОЛОДЖИ (BE)**

(72) Изобретатель:

**Девань Селин, Поншон Франсуа,
Векони Никола (BE)**

(74) Представитель:

**Харин А.В., Стойко Г.В., Буре Н.Н.,
Алексеев В.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к известковому молоку, содержащему по меньшей мере 40 вес.% сухого вещества, состоящего из гидратированной извести; от 0,1 до 3% по весу сухого вещества углеводных диспергирующих средств, выбранных из группы, включающей моносахариды, дисахариды, олигосахариды, их алкоксидную форму и их производные, полученные посредством окисления или гидрогенизации; от 0,1 до 3% по весу сухого вещества диспергирующего средства из семейства сополимеров полиэфиров и многоосновных карбоновых кислот, полученных посредством сополимеризации этилен-ненасыщенных мономеров, содержащих от 15 до 100 моль C_2 - C_3 -оксиалкиленовых групп и этилен-ненасыщенных мономеров моно- или дикарбоновых кислот, и/или их солей, и/или их сложных C_1 - C_4 -алкиловых эфиров, при этом соотношение между диспергирующим средством углеводного типа и диспергирующим средством сополимерного типа составляет от 5:1 до 1:1 и предпочтительно от 3:1 до 1:1; при этом распределение частиц гидратированной извести по размеру характеризуется тем, что по меньшей мере 99% частиц имеет размер менее 100 мкм, предпочтительно 75 мкм; по меньшей мере 75% частиц имеет размер более 1,2 мкм.

A1

202191182

202191182

A1

ИЗВЕСТКОВОЕ МОЛОКО**Объект изобретения**

[0001] Настоящее изобретение относится к известковому молоку (LM), в частности
5 – к суспензии с высокой концентрацией извести, которая стабильна с течением времени.

Уровень техники

[0002] Известковое молоко хорошо известно в данной области техники. Оно
представляет собой коллоидную суспензию гидроксида щелочноземельного металла со
10 значениями концентрации сухого вещества приблизительно 15-35 вес. % от общего веса
молока. Данную суспензию получают либо посредством гашения кальциевой извести CaO
(негашеной извести) или доломитовой извести (Ca,Mg)O избытком воды, или посредством
смешивания с водой гидроксида кальция Ca(OH)₂ (гашеная известь, гидрат кальция) или
полностью или частично гидратированной доломитовой извести, или посредством
15 разведения гидроксида кальция или известкового теста. Сырьевые материалы естественно
содержат примеси, такие как диоксид кремния, оксид алюминия или оксид железа, с
долей, составляющей несколько процентов.

[0003] Известковое молоко применяют в различных вариантах применения в
качестве химического реагента, например, для обработки и устранения загрязнения
20 питьевой воды, сточных вод и ила, а также для нейтрализации кислотных отходов и
регулирования pH в химической отрасли промышленности и цветной металлургии. Его
также применяют для очистки кислотных дымовых газов или в строительной отрасли и
отрасли сельского хозяйства. Преимущество применения извести в виде известкового
молока заключается в том, что она содержится в жидкой среде, что не только облегчает
25 введение и реакцию, но также ограничивает и даже предотвращает выбросы пыли,
которые могут вызвать проблемы при некоторых условиях применения.

[0004] Концентрация сухого вещества для известкового молока является важной
характеристикой, поскольку она обеспечивает лучший контроль количества воды,
задействованной при применении. Некоторые варианты применения требуют
30 оптимальной концентрации реагентов для обеспечения идеальной реакции извести или
простого снижения энергии, необходимой для удаления воды после применения. Это
обеспечивается, например, если известковое молоко применяют для коагуляции и
флокуляции частиц в суспензии с их последующей дегидратацией. Количество воды
также оказывает очень значительное влияние на объем, который необходимо

транспортировать, хранить и обрабатывать, что влечет за собой значительные технические и экономические ограничения. Следовательно, в интересах пользователя максимально применять данное сухое вещество для транспортировки и хранения с целью снижения затрат.

5 **[0005]** Реакционная способность, седиментация и вязкость являются свойствами известкового молока, на которые непосредственно влияют его концентрация сухого вещества и размер частиц.

10 **[0006]** Известковое молоко состоит из отдельных частиц гидроксида кальция, склонность которых к седиментации зависит от размера частиц в суспензии, от концентрации твердого вещества и от вязкости известкового молока. В дополнение к данным параметрам, пористость частиц извести и/или гидрата и электростатические заряды частиц влияют на седиментацию.

15 **[0007]** Вязкость или реологические свойства известкового молока являются внутренней характеристикой, на которую влияет концентрация сухого вещества в нем. Известковое молоко с содержанием сухого вещества менее 20% ведет себя как ньютоновские жидкости, в которых напряжения сдвига пропорциональны градиенту скорости. При концентрациях более 20% наблюдается неньютоновское поведение вязкоупругого или даже бингамовского типа. Поведение такого тела приводит к упругому состоянию, когда порог сдвига ниже критического значения, и к пластическому поведению, когда данный порог сдвига превышает. Такое поведение обычно связано с существованием трехмерной структуры, которая разрушается только при приложении достаточной силы. Следовательно, если приложенное к текучей среде напряжение ниже порогового значения, деформации не происходит и текучая среда не течет. Для обеспечения течения необходимо достичь минимального напряжения.

25 **[0008]** Кроме того, при выдерживании суспензий обнаруживаются другие, зачастую необратимые реологические эффекты. В частности, они вызваны изменениями удельной площади поверхности, кристаллической системы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, седиментацией крупных частиц и повторной агрегацией частиц. Стабильное известковое молоко не сильно зависит от данного выдерживания, поскольку свойственные ему характеристики, такие как вязкость, меняются слабо.

30 **[0009]** Вязкость и стабильность известкового молока являются основными характеристиками его применения, использования и обращения с ним: получение, упаковка, транспортировка, растекание, перекачивание и т. д. В литературе применяют термин «способная к перекачиванию» суспензия. Уровень вязкости должен быть таким,

чтобы обеспечивать ее перемешивание (поддержание в состоянии суспензии без осаждения, повторную гомогенизацию, ресуспендирование) и ее перемещение (транспортировку по трубопроводам, перекачивание). Экспериментально данная «перекачиваемость» достигается, если динамическая вязкость суспензий составляет менее 2000 сП, предпочтительно менее 1500 сП (динамическая вязкость выражается в сантипуазах или мПа·с, измеряется при скорости сдвига 5 с^{-1}). Тем не менее, некоторые параметры иногда необходимо адаптировать к размеру установок (резервуарам, типу перемешивания, транспортным трубопроводам и т. д.).

[0010] Как правило, вязкость известкового молока увеличивается, если концентрация сухого вещества увеличивается, если размер частиц в суспензии уменьшается и если вещество в суспензии характеризуется высокой удельной площадью поверхности. Концентрированное известковое молоко, имеющее низкую вязкость, частицы небольшого размера и содержание сухого вещества выше приблизительно 30%, является сложным в приготовлении.

[0011] Кроме того, большая часть известкового молока является нестабильной с течением времени. Нестабильность суспензии проявляется в значительном увеличении вязкости, порога сдвига и пластической вязкости. Фаза выдерживания суспензий происходит либо в статических условиях (соответствующих фазе покоя), либо в динамических условиях (соответствующих фазе перемешивания или субсдвига), либо в смешанных условиях (соответствующих чередующимся фазам покоя-перемешивания). Выдерживание в статических условиях также сопровождается более или менее быстрой седиментацией в зависимости от размера частиц, иногда обеспечивая еще более высокую концентрацию сухого вещества.

[0012] Фазы выдерживания суспензий отражают обычную производственную практику (включая производственные фазы хранения, транспортировки, перекачивания и т. д.). Фазы перемешивания предотвращают седиментацию, вредную для оптимального применения продукта. Данное реологическое поведение тем более выражено, чем больше увеличивается напряжение сдвига, время и содержание сухого вещества. Они зависят от самой природы сырья, но также и от крупности частиц гидрата: крупные частицы (несколько десятков мкм) стабильны, но имеют большую склонность к седиментации, мелкие частицы (менее 10 мкм) обычно меньше стабильны, но дольше не поддаются седиментации.

[0013] Изменение реологических свойств известкового молока, в особенности когда оно является высококонцентрированным, порождает множество недостатков, среди

которых невозможность перемешивания или транспортировки при увеличении динамической вязкости, порога сдвига и пластической вязкости, которые зачастую вызывают повреждение оборудования (трубопроводов, насоса, импеллера мешалки, двигателя, преждевременный износ импеллеров мешалки и т. д.) и высокие затраты на электроэнергию. Поэтому крайне важно найти решение проблемы стабильности суспензий, которые будут продаваться.

[0014] Для стабилизации известкового молока были предложены многочисленные диспергирующие средства, применяемые в других областях, такие как акриловые, метакриловые кислоты или катионные и амфотерные полиэлектролиты с азотсодержащими группами, такие как полиамины, полимеры хлорида диаллилдиметиламмония, полифосфаты. Данные средства улучшают текучесть концентрированных суспензий $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но зачастую вызывают внезапное повышение вязкости, которое не поддается контролю, так как она сильно повышается с течением времени.

[0015] Были описаны другие семейства диспергирующих средств, такие как производные водорастворимых полисахаридов, такие как частично гидролизованная целлюлоза, содержащая карбоксильные группы и/или гидроксильные группы, и/или сульфат, частично гидролизованный крахмал с высокой долей амилозных и сульфоалкильных групп с 1-4 атомами углерода. Данные добавки обладают низкой вязкостью и пластифицирующими свойствами в отношении минеральных суспензий, включая цемент, известь или гипс. Показано, что фруктоза и некоторые моно- и дисахариды снижают вязкость водных суспензий извести.

[0016] В документе EP 0313483 раскрыто несколько полиакрилатов (водорастворимый этиленовый полимер и/или сополимер), которые, при добавлении в количестве от 500 до 20000 ppm в качестве измельчающих средств, позволяют получать водные суспензии извести с микрочастицами с высокой концентрацией сухого вещества, с низкой и стабильной вязкостью, с частицами необходимого размера и значительно улучшенной реакционной способностью.

[0017] В документе EP 1292538 B1 раскрыты композиции, содержащие водную пасту из гидроксида кальция, содержащую от 25 до 65 вес. % твердых частиц, кислотный полимер или водорастворимую соль и дополнительную добавку на основе целого ряда возможных солей.

[0018] В документе WO 01/96240 A описано применение анионных полисахаридов (производных полисахаридов, полученных посредством окисления, например,

производных инулина) в качестве добавки для стабилизации вязкости суспензий известкового молока на основе кальциевой извести.

[0019] В документе EP 1999082 B1 описано применение углеводов, выбранных из моносахаридов, дисахаридов, олигосахаридов или производных углеводов, полученных посредством окисления или гидрогенизации, в качестве добавок для стабилизации вязкости суспензий известкового молока на основе кальциевой извести и/или магниевой извести.

[0020] В документе WO 2006/050567 описано известковое молоко с низкой вязкостью, в котором в качестве диспергирующих средств применяют комбинацию сополимеров глюкозного сиропа и поликарбоксилата.

[0021] В документе US 2018/0065887 A1 описано концентрированное известковое молоко со средним размером частиц и стабилизированное с течением времени при определенных условиях pH диспергирующей добавкой поликарбоксилатного типа.

[0022] Ни одно из предложенных решений не подходит для поддержания стабильности высококонцентрированных суспензий известкового молока при всех условиях, встречающихся в промышленных условиях, в течение долгого времени.

Цели изобретения

[0023] Настоящее изобретение направлено на получение известкового молока с высокой концентрацией сухого вещества, сохраняющего стабильные реологические характеристики с течением времени (такие как динамическая вязкость, порог сдвига или пластическая вязкость и седиментация) на уровнях, которые совместимы с оптимальным обращением с ним с течением времени в статических, динамических или смешанных условиях. Следовательно, в конце обычного периода выдерживания эти характеристики должны быть немного изменены.

Сущность изобретения

[0024] В настоящем изобретении раскрыто известковое молоко, содержащее:

- по меньшей мере 40 вес. % сухого вещества, состоящего из гидратированной извести;
- от 0,1 до 3% по весу сухого вещества углеводных диспергирующих средств, выбранных из группы, включающей моносахариды, дисахариды, олигосахариды, их алкоксидную форму и их производные, полученные посредством окисления или гидрогенизации;

- от 0,1 до 3% по весу сухого вещества диспергирующего средства из семейства сополимеров полиэфиров и многоосновных карбоновых кислот, полученных посредством сополимеризации этилен-ненасыщенных мономеров, содержащих от 15 до 100 моль C2-C3-оксиалкиленовых групп, и этилен-ненасыщенных мономеров моно- или дикарбоновых кислот, и/или их солей, и/или их сложных C1-C4-алкиловых эфиров, при этом соотношение между диспергирующим средством углеводного типа и диспергирующим средством сополимерного типа составляет от 5:1 до 1:1 и предпочтительно от 3:1 до 1:1;

при этом распределение частиц гидратированной извести по размеру характеризуется тем, что:

- по меньшей мере 99% частиц имеет размер менее 100 мкм, предпочтительно 75 мкм;
- по меньшей мере 75% частиц имеет размер более 1,2 мкм.

[0025] Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения предусматривают по меньшей мере одну или любую подходящую комбинацию следующих признаков.

- Распределение частиц гидратированной извести по размеру характеризуется тем, что:
 - по меньшей мере 90% частиц имеет размер менее 50 мкм;
 - по меньшей мере 90% частиц имеет размер, который больше или равняется 0,8 мкм.
- Распределение частиц гидратированной извести по размеру характеризуется тем, что:
 - по меньшей мере 90% частиц имеет размер менее 50 мкм;
 - по меньшей мере 50% частиц имеет размер менее 15 мкм, предпочтительно менее 8 мкм;
 - по меньшей мере 90% частиц имеет размер, который больше или равняется 0,8 мкм.
- Доля сухого вещества составляет от 45 до 60 вес. %, при этом указанное молоко характеризуется вязкостью, измеренной через 14 дней выдерживания, при 25°C со скоростью сдвига 5 с⁻¹, составляющей менее 1500 сП (1,5 Па·с), предпочтительно менее 1300 сП (1,3 Па·с).
- Доля сухого вещества составляет от 45 до 60 вес. %, при этом указанное молоко характеризуется вязкостью, измеренной в свежеполученном известковом молоке, при 25°C со скоростью сдвига 5 с⁻¹, составляющей менее 800 сП (0,8 Па·с), предпочтительно менее 600 сП (0,6 Па·с).

- Сополимер полиэфира и многоосновной карбоновой кислоты представляет собой продукт реакции по меньшей мере одного этилен-ненасыщенного мономера, предусматривающего:
- от 75 до 95 мол. % (мет)акрилата C1-C3-алкоксиполиоксиалкилена и малеата C1-C3-алкоксиполиоксиалкилена, при этом степень полимеризации оксиалкилена составляет от 15 до 100, предпочтительно от 20 до 50;
 - от 5 до 25 мол.% (мет)акриловой кислоты, итаконовой кислоты, кротоновой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и их аммонийных солей со щелочными металлами.
- 10 – Алкоксиполиоксиалкилен в сополимере диспергирующего средства содержит оксиалкиленовые звенья, выбранные из оксиэтилена и оксипропилена.
- Алкоксиполиоксиалкилен в сополимере диспергирующего средства содержит оксиалкиленовые звенья, выбранные из оксиэтилена и оксипропилена, предусматривая от 5 до 95 звеньев оксиэтилена и от 5 до 95 звеньев оксипропилена.
- 15 – Кислотная группа сополимера получена посредством сополимеризации (мет)акриловой кислоты.
- Диспергирующее средство сополимерного типа имеет средневесовую молекулярную массу от 10000 до 100000 г/моль, предпочтительно от 10000 до 60000 г/моль, измеренную посредством гель-проникающей хроматографии в тетрагидрофуране
- 20 относительно стандартов полистирола.
- Полидисперсность по молекулярной массе указанного сополимера составляет от 1,1 до 1,6, предпочтительно от 1,3 до 1,4.
- Диспергирующее средство сополимерного типа характеризуется средней вязкостью от 0,2 до 1 Па·с, предпочтительно от 0,3 до 0,8 Па·с и более предпочтительно от 0,3 до
- 25 0,6 Па·с, измеренной при 25°C со скоростью сдвига от 0,1 до 400 с-1.
- [0026]** В настоящем изобретении также раскрыт способ получения известкового молока, при котором жидкость, содержащую диспергирующие средства, приводят в контакт с негашеной известью или гидратированной известью с обеспечением получения известкового молока в соответствии с настоящим изобретением, а также его применение
- 30 для нейтрализации кислотных отходов, в частности в дымовых газах, и для обработки ила.

Подробное описание изобретения

[0027] Производители уже много лет стремятся оптимизировать параметры известкового молока. Повышение количества сухого вещества (DM) сопровождается

экспоненциальным увеличением вязкости продукта, что делает невозможным любое последующее обращение с оборудованием, обычно используемым для обращения с жидкостями в промышленности.

[0028] В настоящем изобретении раскрыто известковое молоко с высокой концентрацией сухого вещества, имеющее характеристики вязкости и седиментации, которые достаточно стабильны с течением времени для его оптимального применения.

[0029] Существует два типа добавок, которые позволяют контролировать и стабилизировать вязкость известкового молока: добавки, действующие за счет хемосорбции, и добавки, действующие посредством обеспечения эффекта стерического затруднения и/или электростатического поглощения. Хемосорбция позволяет стабилизировать продукт на длительный срок, при этом эффект стерического затруднения и/или электростатического поглощения позволяет снизить вязкость известкового молока за счет эффекта диспергирования.

[0030] Согласно настоящему изобретению применяют по меньшей мере два типа добавок, оказывающих синергетический эффект. Более конкретно они представляют собой добавки, принадлежащие к семейству углеводов и к семейству иономерных сополимеров, предпочтительно к полиэфир-поликарбоксилатному типу, причем оба связаны в оптимизированных долях.

[0031] Известковое молоко, описанное в настоящем изобретении, состоит из суспензий, характеризующихся содержанием сухого вещества от 40 до 65%, предпочтительно от 45 до 65%, выраженным по весу сухого вещества относительно веса известкового молока.

[0032] Известковое молоко по настоящему изобретению может быть получено посредством различных способов:

1. посредством гашения кальциевых известей и/или доломитовых известей;
2. из гидратированной извести и/или гидратированной доломитовой извести в виде порошка;
3. посредством разбавления паст гидратов кальция и/или магния.

[0033] Данные сырьевые материалы естественно содержат примеси (оксид кремния, оксид алюминия и т. д.). Жидкость, применяемая для суспендирования, в основном представляет собой воду. Могут быть предусмотрены другие неводные растворители, а также смеси неводных растворителей или смеси воды и неводного(неводных) растворителя(растворителей).

[0034] Частицы твердого вещества в суспензии гидроксидов щелочноземельных металлов соответствуют общей формуле $a \text{ Ca(OH)}_2 \cdot b \text{ Mg(OH)}_2 \cdot c \text{ MgO}$ в суспензии в воде, где a , b и c представляют собой мольные доли, при этом $a + b + c$ составляет от 90 до 100%; « a » предпочтительно имеет значение от 80% до 100%, предпочтительно значение 100%.

[0035] Предпочтительным является обеспечение известкового молока, характеризующегося мелким гранулометрическим составом, обеспечивающим более длительное пребывание частиц в состоянии суспензии (более медленная седиментация) и лучшую химическую реакционную способность. Распределение частиц по размеру в суспензии характеризуется максимальным размером, представленным D_{99} , который составляет менее 150 мкм или предпочтительно равняется или составляет менее 100 мкм, средним размером частиц, представленным D_{90} , который составляет менее 70 мкм, предпочтительно менее 50 мкм, и средним размером частиц, представленным D_{50} , который составляет менее 15 мкм, предпочтительно менее 10 мкм, даже менее 8 мкм, предпочтительно в сочетании со средним размером частиц, представленным D_{25} , который составляет более 1 мкм, предпочтительно составляет 1,2 мкм, в сочетании со средним размером частиц, представленным D_{10} , который превышает или равен 0,5 мкм, предпочтительно составляет 0,8 мкм. Распределения D_{99} , D_{90} , D_{50} , D_{25} и D_{10} соответствуют размерам, при которых соответственно 99%, 90%, 50%, 25% или 10% частиц по объему (или по массе) являются соответственно меньше или больше указанных размеров. Для регулирования размера частиц данное известковое молоко можно подвергнуть измельчению (например, бисерному), просеиванию (например, на сите) или любым другим способам уменьшения размера частиц.

[0036] Распределение частиц по размеру (PSD) выражается в виде совокупного процента прохождения частиц в зависимости от диаметра частиц и измеряется посредством лазерной дифракции (рассчитывается в соответствии со способом Фраунгофера и/или Густава Ми). Распределения, характеризуемые условиями от D_{99} до D_{10} , представляют собой интерполированные значения кривой распределения частиц по размеру. Используемое устройство представляет собой анализатор Sympatec, HELOS (H2968), имеющий так называемую линзу «R4» для анализа продуктов с размером от 1,8 до 350 мкм.

[0037] Предпочтительно известковое молоко по настоящему изобретению характеризуется содержанием сухого вещества по меньшей мере 40 %, предпочтительно по меньшей мере 45 %, вязкостью свежеполученного продукта менее 800 сП (0,8 Па·с),

предпочтительно менее 600 сП (0,6 Па·с) и вязкостью выдержанного продукта менее 2000 сП (2 Па·с), предпочтительно менее 1500 сП (1,5 Па·с) и даже 1300 сП (1,3 Па·с).

[0038] Значения вязкости известкового молока по настоящему изобретению измеряют на вискозиметре: «Thermo Fischer Rheostress 6000» с криостатом «Haake C 25»,
5 оснащенный калиброванным цилиндром и шпинделем (ротором) «Haake Z 40» со скоростью сдвига (т. е. скоростью сдвига) 5 с^{-1} . Принцип измерения хорошо известен и основан на погружении шпинделя (ротора) в калиброванный цилиндрический сосуд, содержащий известковое молоко для анализа при температуре 25°C. Если шпиндель (ротор) вращается в известковом молоке, молоко оказывает сопротивление вращению
10 благодаря своей вязкости. Протокол измерения включает увеличение скорости вращения с последующим постепенным уменьшением скорости вращения шпинделя (ротора), что позволяет управлять гистерезисом вязкости в зависимости от уровня вязкости. В протоколе по настоящему изобретению результат измерения вязкости получен посредством вычисления среднего из значений вязкости, соответствующих скорости
15 сдвига 5 с^{-1} , соответственно измеренных во время фазы увеличения скорости и фазы уменьшения скорости шпинделя (ротора).

[0039] Среди добавок углеводного типа, применяемых в настоящем изобретении, различают моносахариды, дисахариды, олигосахариды и полисахариды. Они подробно описаны в документе EP 1999082 A1.

20 **[0040]** Среди моносахаридов в качестве примеров можно упомянуть эритрозу, треозу, ксилозу, рибозу, аллозу, глюкозу, галактозу, фруктозу, маннозу.

[0041] Среди дисахаридов в качестве примеров можно упомянуть сахарозу, лактозу, мальтозу, трегалозу.

[0042] Среди полисахаридов в качестве примеров можно упомянуть крахмал,
25 модифицированный крахмал, гидролизированный крахмал, гликоген, инулин, модифицированный инулин, целлюлозу, модифицированную целлюлозу, пектины, декстрины и циклодекстрины.

[0043] Среди модифицированных углеводов рассматриваются полиолы, которые представляют собой гидрогенизированные формы. В качестве примеров стоит упомянуть
30 сорбит (или глюцит), эритрит, ксилит, лактит, мальтит.

[0044] Семейство сополимеров полиэфиров и многоосновных карбоновых кислот, в частности, включает акриловые со- и терполимеры. Данное семейство полимеров подробно описано в документах EP 2920128 A1 и EP 2920129 A1; коммерческие продукты

из данных типов полимеров могут быть получены, например, под торговым наименованием RheospenseTM от Arkema.

[0045] Каждая из добавок, применяемых в комбинации, включена в состав известкового молока по настоящему изобретению в количестве от 0,1 до 3 вес. % и предпочтительно от 0,1 до 2 вес. %. Их концентрация относится к концентрации сухого вещества. Чем выше концентрация сухого вещества, тем больше должна быть повышена концентрация двух добавок. Для значений концентрации сухого вещества от 35 до 40% значения от 0,1 до 0,3 можно применять для каждой из добавок, при этом для значений концентрации сухого вещества от 50 до 60% значения концентрации скорее находятся в диапазоне от 0,7 до 1,5%.

[0046] Процент добавки выражается по весу сухого вещества добавки относительно общего содержания сухого вещества в весе известкового молока. На один килограмм известкового молока с 50% концентрацией сухого вещества, который, следовательно, содержит 500 г гидрата кальция и примесей, 2 вес. % добавки, следовательно, представляют 10 г дополнительного сухого вещества и, следовательно, 510 г сухого вещества на килограмм известкового молока.

[0047] Данная доля полиэфир-поликарбонатов/углеводов будет зависеть не только от концентрации сухого вещества, но также от типа сырьевых материалов, условий выдерживания и т. д. Целью регулирования концентрации добавки является соответствие критерию реологической стабильности известкового молока. Требования производителя, клиента и условия применения должны быть соблюдены. Данную концентрацию необходимо свести к минимуму, в частности, из соображений стоимости.

[0048] Выбор одной или нескольких добавок, применяемых в смеси, также можно определить в зависимости от области применения. Некоторые варианты применения предъявляют строгие требования в отношении совместимости с пищевыми продуктами, соблюдения экологических стандартов, совместимости процессов и т. д. Другие критерии, такие как экономичность, доступность, упаковка, простота использования, также могут определять данный выбор.

[0049] Как правило, добавки, относящиеся к настоящему изобретению, могут быть включены в состав известкового молока несколькими способами. Применение данных добавок совсем не мешает получению известкового молока и имеет преимущество, заключающееся в том, что оно является модулируемым. Действительно, они могут быть добавлены в ходе одной стадии или за нескольких стадий в течение разных фаз упаковки

сырьевых материалов или в ходе получения известкового молока по настоящему изобретению.

[0050] Например, данными стадиями являются гидратация или гашение извести, измельчение извести и/или гидрата, получение известкового молока, хранение, 5 транспортировка и т. д. Более подробно способ получения стабильного известкового молока в отношении изменений реологических характеристик с течением времени может быть предусмотрен в статических, динамических или смешанных условиях (чередование одной или нескольких статических и динамических фаз). Таким образом, данный способ может быть осуществлен посредством:

- 10 а. включения посредством смешивания одной из твердых добавок или водного раствора в предварительно полученное известковое молоко;
- б. введения посредством смешивания твердой добавки или водного раствора в подготовительную жидкость для известкового молока с последующим введением гашеной извести посредством смешивания;
- 15 в. включения посредством смешивания твердой добавки или водного раствора в подготовительную жидкость для известкового молока, подлежащую применению для гашения негашеной извести (CaO или доломитовой извести), и гашения извести с помощью данной жидкости;
- д. смешивания сухой безводной гашеной извести (или доломитовой извести) с твердой 20 добавкой и суспендирование смеси в воде;
- е. смешивания твердой добавки с негашеной известью (CaO или доломитовой известью) и гашения негашеной извести водой;
- ф. пропитывания сухой безводной гашеной извести (или доломитовой извести) водным раствором твердой добавки;
- 25 г. пропитывания негашеной извести (CaO или доломитовой извести) водным раствором твердой добавки.

Протокол получения для примеров:

- получение смеси воды и добавок в точных пропорциях;
- 30 - перемешивание пропеллерной лопастной мешалкой со скоростью 300 об./мин. в течение нескольких минут;
- взвешивание и постепенное добавление гидратированной извести при поддержании перемешивания в течение 15-20 минут.

Измерения характеристик известкового молока:

- измерение уровня сухого вещества посредством отслеживания потери при высушивании на инфракрасных весах;
- 5 - измерение динамической вязкости для свежеполученного продукта: измерение вязкости известкового молока с помощью вискозиметра типа «Thermo Fischer Rheostress 6000» с криостатом «Haake C 25», оборудованным калиброванным цилиндром и шпинделем (ротором) «Haake Z 40» со скоростью сдвига 5 с^{-1} и при 25°C в течение одного часа после момента получения;
- 10 - измерение динамической вязкости выдержанного продукта: известковое молоко оставляют на хранение в резервуаре. Каждый час его перемешивают 5 минут, чтобы осаждение не привело к комкованию гидрата на дне резервуара и засорению транспортных трубопроводов для известкового молока. Вязкость измеряют на образце через 14 дней с использованием вискозиметра типа «Thermo Fischer Rheostress 6000» с криостатом «Haake C 25», оснащенного калиброванным
- 15 цилиндром и шпинделем (ротором) «Haake Z 40» со скоростью сдвига 5 с^{-1} и при 25°C
- измерение уровня осаждения: измеряют посредством выдерживания образца известкового молока в течение 24 часов в градуированном цилиндре объемом 250 мл и определения объема надосадочной жидкости относительно начального объема,
- 20 который должен быть как можно меньшим. Считается, что известковое молоко вызывает проблемы, если осаждение достигает значения более 25%.

Серия испытаний**Серия испытаний 1. Взаимосвязь между вязкостью и осаждением в зависимости от уровня сухого вещества**

Известковое молоко с различным содержанием сухого вещества получали согласно описанному выше способу, но без добавки, способствующей диспергированию. Применяли стандартный гидрат, называемый S97, основные характеристики которого

30 приведены в таблице 1. Значения вязкости свежеполученного известкового молока и выдержанного известкового молока, т. е. после хранения в течение 14 дней, приведены в таблице 2 в соответствии с протоколами, описанными выше. Считается, что известковое молоко имеет хорошее качество с точки зрения вязкости, если вязкость свежеполученного продукта при 5 с^{-1} составляет менее 800 сП и если вязкость после хранения в течение 14

дней при 5 с^{-1} составляет менее 2000 сП, предпочтительно менее 1500 сП и более предпочтительно менее 1300 сП. Также приводится уровень осаждения после 24 ч отстаивания.

5 **Таблица 1. Характеристики используемого гидрата**

Ca(OH) ₂ (%)	C (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	MgO (%)	S (%)	SiO ₂ (%)	X50 (мкм)	X90 (мкм)	X99 (мкм)
96,61%	0,24%	0,032%	0,051%	0,408%	0,024%	0,084%	5,3	26,4	64,7

Распределение частиц по размеру, выбранное для серии испытаний 1-3, является следующим:

D ₁₀ (мкм)	D ₂₅ (мкм)	D ₅₀ (мкм)	D ₉₀ (мкм)	D ₉₉ (мкм)
1,1	2,1	5,3	26,4	64,7

10 **Таблица 2. Известковое молоко без добавок**

Пр. №	Сухое вещество (%)	Вязкость свежеполученного продукта при 5 с^{-1} (сП)	Вязкость выдержанного продукта при 5 с^{-1} (сП)	Осаждение после отстаивания в течение 24 ч
2.1	20	24	529	30%
2.2	35	1048	8524	5%
2.3	50	> 10000	> 10000	< 2%

Следует отметить, что известковое молоко с низким содержанием сухого вещества имеет низкую вязкость, что способствует значительному осаждению при отстаивании и требует регулярного и постоянного перемешивания в промышленных масштабах для предотвращения образования отложений и засорения трубопроводов. Увеличение содержания сухого вещества в известковом молоке снижает данную склонность к осаждению за счет увеличения вязкости и увеличения числа частиц на единицу объема, но существует предел, который нельзя превышать во избежание каких-либо проблем, связанных со слишком высокой вязкостью (1300 сП или мПа·с, как указано выше).

20 Поэтому производство известкового молока без добавок становится проблемой, если содержание сухого вещества превышает 30%.

Серия испытаний 2. Испытания только с одной добавкой и сравнение двух добавок

Известковое молоко с содержанием сухого вещества 50% получали в соответствии с описанным выше способом, но в данном случае с использованием только одной из добавок.

- 5 – Полиэфир-поликарбоксилат, применяемый в настоящем изобретении, состоит из:
- 13 вес. % мономеров метакриловой кислоты, полностью нейтрализованных с помощью NaOH;
 - 87 вес. % мономеров полиэфир-метакрилата, в которых полиэфир содержит 60 этиленоксидных звеньев.

10 Он имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) 165000 и полидисперсность по M_w/M_n 1,35.

Полиэфир-поликарбоксилат применяют в смеси в воде, содержащей 60 вес. % воды и 40 вес. % полиэфир-поликарбоксилата.

- Углевод, применяемый в настоящем изобретении, представляет собой сахарозу в смеси с водой, содержащей 35 вес. % воды и 65 вес. % сахарозы.

Концентрации добавок представлены в весовых процентах активного вещества добавки.

Следовательно, 1 вес. % смеси вода/полиэфир-поликарбоксилат содержит 0,4 вес. % полиэфир-поликарбоксилата, и 1 вес. % смеси вода/сахароза содержит 0,65 вес. % сахарозы.

20 Цель заключается в снижении вязкости свежеполученного продукта, а также известкового молока, хранящегося в течение 14 дней в промышленных условиях, при сохранении низкого уровня осаждения. Использовали стандартный гидрат из примера 1. Те же характеристики, что и в примере 1, приведены в таблице 3. Объектом настоящего изобретения является только известковое молоко, получаемое с использованием двух добавок. Остальные виды известкового молока приведены для сравнения, поскольку они содержат только одну добавку.

Таблица 3. Молоко с 50% сухого вещества и только одной добавкой, обеспечивающее осадение менее 2% после отстаивания в течение 24 ч

Пр. №	Добавка	Содержание добавки	Вязкость свежеполученного продукта при 5 с-1 (сП)	Вязкость выдержанного продукта при 5 с-1 (сП)

3.1	-	0%	> 10000	> 10000
3.2	Полимерный карбоксилат	0,5%	135	> 10000
3.3	Полимерный карбоксилат	1,0%	67	1627
3.4	Полимерный карбоксилат	1,5%	40	1402
3.5	Полимерный карбоксилат	2,0%	26	1349
3.6	Углеводы	0,5%	2549	3722
3.7	Углеводы	1,0%	1968	2170
3.8	Углеводы	1,5%	1423	1651
3.9	Углеводы	2,0%	881	1421

Добавление добавок по отдельности позволяет получить хорошие результаты касательно вязкости в свежеполученном известковом молоке, а также надлежащее поведение с точки зрения осаждения благодаря высокому содержанию сухого вещества. Тем не менее, ни одна из применяемых добавок по отдельности не позволяет поддерживать вязкость молока, хранимого в течение 14 дней в промышленных условиях, ниже рекомендуемого значения 1300 сП при 5 с⁻¹.

Таблица 4. Молоко с 50% сухого вещества и двумя добавками, обеспечивающее осаждение менее 2% после отстаивания в течение 24 ч

Пр. №	Полимерные карбоксилаты	Углеводы	Вязкость свежеполученного продукта при 5 с ⁻¹ (сП)	Вязкость выдержанного продукта при 5 с ⁻¹ (сП)
4.1	0,05%	0,05%	1853	3458
4.2	0,1%	0,1%	745	1253
4.3	0,2%	0,2%	642	1041
4.4	0,3%	0,3%	329	892
4.5	0,5%	0,5%	36	197

Исключительно молоко № 4.2, 4.3, 4.4 и 4.5 в таблице 4 по настоящему изобретению позволяет достичь цели для выдержанного молока, имеющего вязкость менее 1300 сП при 5 с-1 при общей концентрации добавки, составляющей менее или равной 1%.

5 **Серия испытаний 3. Испытания с двумя добавками и различными концентрациями**

В свете данных результатов добавки в виде полиэфир-поликарбоната и сахарозы применяли для получения известкового молока, все также из гидрата кальция по примеру 1, в различных концентрациях с целью демонстрации предела синергизма при одновременном применении данных двух добавок в зависимости от содержания сухого вещества. Некоторые виды известкового молока в предыдущих примерах воспроизведены в таблицах.

В таблице 5 представлены концентрации двух добавок, необходимых для более высоких концентраций сухого вещества

15 Можно видеть, что для увеличения концентраций сухого вещества необходимо также увеличение концентраций диспергирующих добавок.

Таблица 5. Известковое молоко с применением обеих добавок

Пр. №	Сухое вещество (%)	Полимерные карбоксилаты	Углеводы	Вязкость свежеполученного продукта при 5 с-1 (сП)	Вязкость выдержанного продукта при 5 с-1 (сП)	Осаждение после отстаивания в течение 24 ч
5.1	40	0,1%	0,1%	221	751	4,7%
5.2		0,2%	0,2%	103	246	3,2%
5.3		0,5%	0,5%	8	9	< 2%
5.4	45	0,1%	0,1%	453	1092	< 2%
5.5		0,2%	0,2%	391	785	< 2%
5.6		0,3%	0,3%	244	516	< 2%
5.7		0,5%	0,5%	22	123	< 2%
5.8	50	0,05%	0,05%	1853	<u>3458</u>	< 2%
5.9		0,1%	0,1%	745	1253	< 2%
5.10		0,2%	0,2%	642	1041	< 2%
5.11		0,3%	0,3%	329	892	< 2%
5.12		0,5%	0,5%	36	197	< 2%
5.13	55	0,5%	0,5%	158	<u>5463</u>	< 2%
5.14		0,7%	0,7%	146	947	< 2%
5.15		1,0%	1,0%	127	57	< 2%
5.16	60	0,5%	0,5%	400	<u>> 10000</u>	< 2%
5.17		0,7%	0,7%	387	<u>4531</u>	< 2%
5.18		1,0%	1,0%	308	678	< 2%

Таблица 6. Известковое молоко с применением обеих добавок в различных долях

№	Сухое вещество (%)	Карбоксилатные полимеры	Углеводы	Вязкость свежеполученного продукта при 5 с-1 (сП)	Вязкость выдержанного продукта при 5 с-1 (сП)	Осаждение после 24 ч отстаивания
6.1	40	0,1%	0,1%	221	751	4,7%
6.2		0,1%	0,2%	189	428	3,8%
6.3	45	0,1%	0,1%	453	1092	< 2%
6.4		0,1%	0,2%	415	897	< 2%
6.5		0,1%	0,3%	398	826	< 2%
6.6	50	0,1%	0,1%	745	1253	< 2%
6.7		0,1%	0,2%	923	1148	< 2%
6.8		0,2%	0,2%	642	1041	< 2%
6.9		0,2%	0,3%	571	981	< 2%
6.10		0,2%	0,5%	494	929	< 2%
6.11	55	0,5%	0,5%	158	5463	< 2%
6.12		0,5%	0,7%	155	3431	< 2%
6.13		0,7%	0,7%	146	947	< 2%
6.14		0,7%	1,0%	139	520	< 2%
6.15		0,7%	1,5%	131	306	< 2%
6.16	60	0,7%	0,7%	387	4531	< 2%
6.17		0,7%	1,0%	342	2421	< 2%
6.18		0,7%	1,5%	339	1194	< 2%
6.19		0,7%	2,0%	320	946	< 2%

Серия испытаний 4. Испытания с двумя добавками и различными гранулометрическими характеристиками

- 5 В свете данных результатов получали различные виды известкового молока с использованием различных гидратов, химически близких к гидратам, описанным в примере 1, но с различным распределением частиц по размеру. Полученное известковое молоко описано касательно распределения частиц по размеру (PSD), полученного при помощи лазера, и сравнивается с известковым молоком из предыдущих примеров.

Таблица 7. Известковое молоко с 50% сухого вещества и с различным распределением частиц по размеру при использовании различных концентраций диспергирующих средств, демонстрирующее осаждение менее 2% через 24 ч

Пр. №	Полимерные карбоксилаты	Углеводы	Вязкость свежеполученного продукта при 5 с-1 (сП)	Вязкость выдержанного продукта при 5 с-1 (сП)	D ₁₀ (мкм)	D ₂₅ (мкм)	D ₅₀ (мкм)	D ₉₀ (мкм)	D ₉₉ (мкм)
7.1	0,5%	0,5%	36	197	1,1	2,1	5,3	26,4	64,7
7.2	0,5%	0,5%	33	189	1,0	1,7	4,3	36,7	70,1
7.3	0,5%	0,5%	59	251	1,0	1,6	3,23	18,1	45,2
7.4	0,5%	0,5%	231	824	0,8	1,3	2,4	8,0	16,8
7.5	0,5%	0,5%	548	1453	0,7	1,1	2,2	6,0	10,4
7.6	0,5%	0,5%	742	1786	0,6	1,0	1,9	5,3	9,5
7.7	1,0%	1,0%	< 30	122	1,1	2,1	5,3	26,4	64,7
7.8	1,0%	1,0%	< 30	103	1,0	1,7	4,3	36,7	70,1
7.9	1,0%	1,0%	< 30	143	1,0	1,6	3,23	18,1	45,2
7.10	1,0%	1,0%	206	791	0,8	1,3	2,4	8,0	16,8
7.11	1,0%	1,0%	425	1350	0,7	1,1	1,9	5,3	9,5
7.12	1,5%	1,5%	< 30	83	1,1	2,1	5,3	26,4	64,7
7.13	1,5%	1,5%	< 30	74	1,0	1,7	4,3	36,7	70,1
7.14	1,5%	1,5%	< 30	95	1,0	1,6	3,2	18,	45,

							3	1	2
7.15	1,5%	1,5%	187	474	0,8	1,3	2,4	8,0	16,8
7.16	1,5%	1,5%	305	1305	0,7	1,1	1,9	5,3	9,5

Примеры 7.5 и 7.6, а также 7.11 и 7.16 с концентрациями полиэфир-поликарбоната и углеводов (0,5 + 0,5%; 1,0 + 1,0% и 1,5 + 1,5%) являются сравнительными примерами, демонстрирующими, что слишком мелкие частицы имеют тенденцию увеличивать вязкость смеси выше порогового значения, что считается приемлемым. Для D₉₉ приблизительно 15 мкм и D₅₀ приблизительно 2 вязкость выдержанного образца повышается до неприемлемого порогового значения, что может быть частично компенсировано повышением концентрации углевода и полиэфир-поликарбоната. Тем не менее, специалисты в данной области будут стремиться ограничить количество добавок из соображений стоимости.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**1.** Известковое молоко, содержащее:

- по меньшей мере 40 вес. % сухого вещества, состоящего из гидратированной извести;
- 5 - от 0,1 до 3% по весу сухого вещества углеводных диспергирующих средств, выбранных из группы, включающей моносахариды, дисахариды, олигосахариды, их алкоксидную форму и их производные, полученные посредством окисления или гидрогенизации;
- от 0,1 до 3% по весу сухого вещества диспергирующего средства из семейства
10 сополимеров полиэфиров и многоосновных карбоновых кислот, полученных посредством сополимеризации этилен-ненасыщенных мономеров, содержащих от 15 до 100 моль C2-C3-оксиалкиленовых групп, и этилен-ненасыщенных мономеров моно- или дикарбоновых кислот, и/или их солей, и/или их сложных C1-C4-алкиловых эфиров, при этом соотношение между диспергирующим средством углеводного типа и
15 диспергирующим средством сополимерного типа составляет от 5:1 до 1:1 и предпочтительно от 3:1 до 1:1;

при этом распределение частиц гидратированной извести по размеру характеризуется тем, что:

- по меньшей мере 99% частиц имеет размер менее 100 мкм, предпочтительно 75 мкм;
- 20 - по меньшей мере 75% частиц имеет размер более 1,2 мкм.

2. Известковое молоко по п. 1, где распределение частиц гидратированной извести по размеру характеризуется тем, что:

- по меньшей мере 90% частиц имеет размер менее 50 мкм;
- по меньшей мере 90% частиц имеет размер, который больше или равняется 0,8 мкм.

25 **3.** Известковое молоко по п. 1 или п. 2, где распределение частиц гидратированной извести по размеру характеризуется тем, что:

- по меньшей мере 90% частиц имеет размер менее 50 мкм;
- по меньшей мере 50% частиц имеет размер менее 15 мкм, предпочтительно менее 8 мкм;
- 30 - по меньшей мере 90% частиц имеет размер, который больше или равняется 0,8 мкм.

4. Известковое молоко по любому из предыдущих пунктов, где доля сухого вещества составляет от 45 до 60 вес. %, при этом указанное молоко характеризуется вязкостью после выдерживания в течение 14 дней, измеренной при 25°C со скоростью

сдвига 5 с⁻¹, составляющей менее 1500 сП (1,5 Па·с), предпочтительно менее 1300 сП (1,3 Па·с).

5. Известковое молоко по любому из предыдущих пунктов, где доля сухого вещества составляет от 45 до 60 вес.%, при этом указанное молоко характеризуется вязкостью, измеренной в свежеполученном молоке при 25°C со скоростью сдвига 5 с⁻¹, составляющей менее 800 сП (0,8 Па·с), предпочтительно менее 600 сП (0,6 Па·с).

6. Известковое молоко по любому из предыдущих пунктов, где сополимер полиэфира и многоосновной карбоновой кислоты представляет собой продукт реакции по меньшей мере одного этилен-ненасыщенного мономера, предусматривающего:

- от 75 до 95 мол.% (мет)акрилата C1-C3-алкоксиполиоксиалкилена и малеата C1-C3-алкоксиполиоксиалкилена, при этом степень полимеризации оксиалкилена составляет от 15 до 100, предпочтительно от 20 до 50;
- от 5 до 25 мол.% (мет)акриловой кислоты, итаконовой кислоты, кротоновой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и их аммонийных солей со щелочными металлами.

7. Известковое молоко по любому из предыдущих пунктов, где алкоксиполиоксиалкилен в сополимере диспергирующего средства содержит оксиалкиленовые звенья, выбранные из оксиэтилена и оксипропилена.

8. Известковое молоко по любому из предыдущих пунктов, где алкоксиполиоксиалкилен в сополимере диспергирующего средства содержит оксиалкиленовые звенья, выбранные из оксиэтилена и оксипропилена, предусматривая от 5 до 95 оксиэтиленовых звеньев и от 5 до 95 оксипропиленовых звеньев.

9. Известковое молоко по любому из предыдущих пунктов, где кислотная группа сополимера получена посредством сополимеризации (мет)акриловой кислоты.

10. Известковое молоко по любому из предыдущих пунктов, где диспергирующее средство сополимерного типа имеет средневесовую молекулярную массу от 10000 до 100000 г/моль, предпочтительно от 10000 до 60000 г/моль, измеренную посредством гель-проникающей хроматографии в тетрагидрофуране относительно стандартов полистирола.

11. Известковое молоко по любому из предыдущих пунктов, где полидисперсность по молекулярной массе указанного сополимера составляет от 1,1 до 1,6, предпочтительно от 1,3 до 1,4.

12. Известковое молоко по любому из предыдущих пунктов, где диспергирующее средство сополимерного типа характеризуется средней вязкостью от 0,2

до 1 Па·с, предпочтительно от 0,3 до 0,8 Па·с и более предпочтительно от 0,3 до 0,6 Па·с, измеренной при 25°C со скоростью сдвига от 0,1 до 400 с⁻¹.

5 **13.** Способ получения известкового молока, где жидкость, содержащую диспергирующие средства, приводят в контакт с негашеной известью или гидратированной известью с обеспечением получения известкового молока по любому из предыдущих пунктов.

14. Применение известкового молока по любому из пп. 1-13 для нейтрализации кислотных отходов, в частности в дымовых газах, и для обработки ила.