

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480038692.3

[51] Int. Cl.

C01F 11/02 (2006.01)

C01F 11/00 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100494067C

[22] 申请日 2004.12.14

[21] 申请号 200480038692.3

[30] 优先权

[32] 2003.12.24 [33] BE [31] 2003/0684

[86] 国际申请 PCT/EP2004/053437 2004.12.14

[87] 国际公布 WO2005/070830 法 2005.8.4

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.23

[73] 专利权人 勒瓦研究开发股份有限公司

地址 比利时奥蒂尼-勒芬-拉-讷沃

[72] 发明人 A·冈班 A·洛代

O·弗朗索瓦丝

[56] 参考文献

JP2003081631A 2003.3.19

JP9165216A 1997.6.24

审查员 董 刚

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 张力更

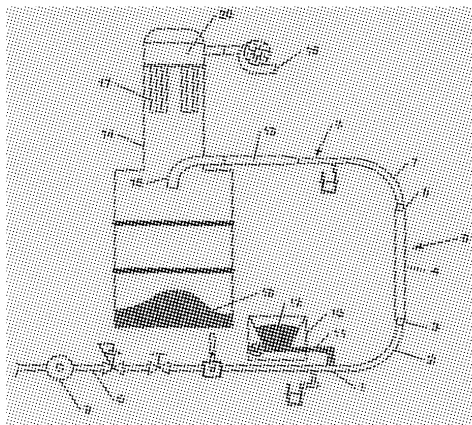
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

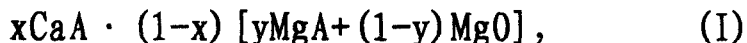
基于含钙镁化合物的粉末状组合物

[57] 摘要

本发明涉及基于符合化学式 I 的含钙镁化合物的粉末状组合物： $x\text{CaA} \cdot (1-x) [\text{yMgA} + (1-y)\text{MgO}]$ (I)，其中 A 为 $=(\text{OH})_2$ 或 $=\text{CO}_3$ 基团，并且 x 和 y 是摩尔份数，其中 $0 < x \leq 1$ 且 $0 \leq y \leq 1$ ，该粉末状组合物包含数量为小于所述组合物的 5 重量% 的选自蛭石、珍珠岩、硅藻土和硅石的无机固体流动剂，其为尺寸大于 $90 \mu\text{m}$ 的颗粒形式。



1. 基于符合化学式 I 的含钙镁化合物的粉末状组合物



其中 A 为 $=(\text{OH})_2$ 或 $=\text{CO}_3$ 基团, 并且

x 和 y 是摩尔份数, 其中 $0 < x \leq 1$ 且 $0 \leq y < 1$,

该粉末状组合物包含数量为小于所述组合物的 5 重量%的选自绿坡缕石、蛭石、珍珠岩、硅藻土和硅石的无机固体流动剂, 其为尺寸大于 $90 \mu\text{m}$ 的颗粒形式。

2. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于它包含数量小于或等于 3 重量%的流动剂。

3. 权利要求 1 和 2 之一的组合物, 其特征在于无机固体流动剂具有大于 $250 \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸。

4. 权利要求 1-2 中任一项的组合物, 其特征在于无机固体流动剂是硅石砂。

5. 权利要求 1-2 中任一项的组合物, 其特征在于无机固体流动剂是未加工蛭石。

6. 权利要求 1-2 中任一项的组合物, 其特征在于无机固体流动剂是膨胀蛭石。

7. 权利要求 1-2 中任一项的组合物, 其特征在于无机固体流动剂是膨胀珍珠岩。

8. 权利要求 1-2 中任一项的组合物, 其特征在于含钙镁化合物在组合物中的纯度大于 90 重量%。

9. 权利要求 1-2 中任一项的组合物, 其特征在于含钙镁化合物具有小于 $20 \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸。

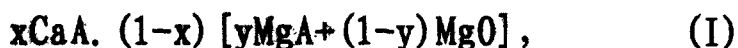
基于含钙镁化合物的粉末状组合物

技术领域

本发明涉及基于粉末状含钙镁化合物 (composé calco-magnésien) 的组合物。

背景技术

粉末状含钙镁化合物是指符合以下化学式 I 的氢氧化物形式或者碳酸盐形式的固体颗粒的总和：



其中 A 为 $=(\text{OH})_2$ 或 $=\text{CO}_3$ 基团, x 和 y 是摩尔份数, 其中 $0 < x \leq 1$ 且 $0 \leq y < 1$ 。

这种含钙镁物质显然包含达到百分之几的杂质, 例如硅石、氧化铝等。通常, 这种粉末状物质的颗粒尺寸全部地小于 1mm, 常常小于 250 μm 。

粉末状含钙镁化合物的特定实例是消石灰, 也称为熟石灰 (氢氧化钙 $-\text{Ca}(\text{OH})_2$), 其也可包含达到百分之几的杂质, 例如硅石、氧化铝、氧化镁或碳酸钙, 并且包含最多约 5% 的游离水分, 即不与该化合物化学结合的水。

这种化合物为众人所知之处在于其在储存、处理和传送期间在流动时缺乏流动性, 尤其是在消石灰情况下常常使用的稀释相气动传送时。这些流动问题, 尤其是与熟石灰的颗粒细度相关的流动问题主要表现为颗粒之间的附聚或者颗粒在器壁上的积聚。这种性能对于所述化合物的使用是有害的:

- 由于化合物在器壁上的逐步沉积而降低了气动传送过程中的流速, 这可能竟会导致设备阻塞,
- 当该化合物用作酸性化合物的中和剂时会干扰调节,

- 对于有时不太容易到达的位置来说, 需要特殊和定期的维护操作。

目前已知利用有机液体添加剂, 特别是表面活性剂[JP 08-109016, JP 09-165 216]来促进粉末的流动。然而, 将有时有毒的这些有机液体引入到无机化合物(如消石灰)中通常对其应用来说是不利的, 尤其是在用于净化废气的情况下(由有机添加剂的释放所引起的挥发性有机化合物的问题)。

发明内容

本发明的目的在于获得一种基于含钙镁化合物的粉末状组合物, 具有高纯度并且是完全无机的, 其限制了上述的缺乏流动性的问题, 并且不需要求助有机添加剂。

根据本发明, 上述问题通过一种基于符合上述化学式 I 的含钙镁化合物的粉末状组合物得以解决, 该粉末状组合物包含数量为小于所述组合物的 5 重量%的选自绿坡缕石、蛭石、珍珠岩、硅藻土和硅石的无机固体流动剂, 其为尺寸大于 90 μm 的颗粒形式。

尺寸大于给定值是指至少 95%的颗粒将具有最少大于这个尺寸的尺寸。

许多方法可以描述粉末状产品例如消石灰的流动。这些判断方法特别基于剪切池(特别是 Jenike 池)的使用, 或者基于流动指数的测定, 该测定基于 Carr 理论, 或者基于摩擦角和落角的测定。

然而, 上述流动判断方法总是涉及应力下的流动(“静态”方法), 无法辨别基于含钙镁化合物的各种粉末状组合物在气动(动态)传送流动下(即在空气流中稀释相的粉末的真实流动的过程中)的性能。

因此, 看来需要研究一种适合于气动传送时粉末状产物的流动的判断方法。该方法在于在特定设备中进行动态粘性试验(DAT)。

附图说明

这种设备在唯一的附图中示出。

它包括粉末传送回路, 该回路由一连串直线导管 1、6 和 8 形成, 这

些导管由肘管 2 和 7 连接。直线导管 1 在粉末注入点下游具有 10cm 的长度和 2.54cm 的内径,而直线导管 8 具有 27.5cm 的长度和 2.54cm 的内径。直线导管 6 由长度 8.90cm 且入口直径 2.54cm 的扩口管 3、长度 30cm 且内径 4.25cm 的套管 4、以及长度 9.85cm 且出口直径 2.54cm 的缩口管 5 组成。连接它们的肘管 2 和 7 具有 20cm 的曲率半径。

该设备还包括压缩机 9 形式的压缩空气源,其将压缩的干燥空气引入导管 0。配备有输送螺杆 11 的计量供料装置 10 将有待研究的粉末状物质 12 送入导管 1。

最后的直线导管 8 的出口连接到软管 13,其通过向下的肘管 15 进入储器 14。在储器 14 的顶部布置有吸风扇 16,其具有 1200W 的功率并且配有过滤器 17,该过滤器 17 具有 1.2m^2 的总过滤面积。经过导管的粉末状物质积聚在储器 18 的底部。

由计量供料装置 10 供应的粉末在回路中由其中产生的空气流运送。在试验后,通过称重来测定沉积在元件 1 至 8 的各个壁上的粉末的总质量。这个沉积粉末的总质量与计量质量的积分(intégrale)相关联,并且它是通过在空气中稀释相气动传送的粉末的流动性质的逆测量。

上述试验的结果看起来符合粉末状含钙镁化合物的工业用途实践,即,这个试验有效地将存在动态流动问题的产品与具有令人满意的性能的产品区分开。尤其发现,当其他条件都相同时,含钙镁化合物的颗粒尺寸越小,其在稀释相中的动态流动越不好。

为了改善含钙镁化合物的动态流动,无机固体添加剂最初选自被认为防止形成结块,防止附聚或者是“流动剂”的粉末状化合物;主要可以提及的是滑石、硅石、海泡石、蛭石、膨润土、硅藻土和石灰石,以及碳酸镁、氧化镁和氢氧化镁。

令人惊讶地是,在本发明所提问题的范围内,并不是所有的上述防止附聚的添加剂均能够系统地改善基于含钙镁化合物的粉末状组合物的动态流动。特别地,添加已知是润滑剂的滑石并不能对动态流动产生正面的作用,而甚至会使其劣化。当使用海泡石或膨润土作为添加剂时,观察到同样的情况。

使用碳酸镁、氧化镁或氢氧化镁作为添加剂只会略微地改善动态流动试验的结果，该改善不足以解决上述的流动问题。

另一方面，出人意料地是，根据本发明添加蛭石，尤其是“未加工”蛭石，珍珠岩或硅藻土，绿坡缕石，或者硅石，特别是砂，将导致基于含钙镁化合物的粉末状组合物的动态流动明显改善。

根据本发明的基于含钙镁化合物的粉末状组合物包含选自硅石，特别是砂，蛭石、珍珠岩或硅藻土，绿坡缕石的无机添加剂中的一种或者另一种或者它们的组合，其用量为组合物重量的小于5重量%，优选不大于3重量%，特别有利地不大于2重量%。必须保持本发明组合物中含钙镁化合物的纯度为大于90%的值，优选大于92%，以限制活性含钙镁化合物的稀释，并保持在所寻求的应用中的性能。

此外，上述的无机添加剂具有相当粗的颗粒尺寸分布。这是因为，与文献中指出使用微硅石（热解法氧化硅）或细碎的无机物作为添加剂的教导不同，在本发明含钙镁化合物中引入的添加剂具有基本上大于 $90\mu\text{m}$ ，优选大于 $250\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸。

出人意料地是，本发明的基于含钙镁化合物的粉末状组合物在稀释相中具有良好的动态流动，并且对其颗粒的细度没有限制，这与在不含添加剂的传统含钙镁化合物情况下观察到的情形是相反的，在该传统含钙镁化合物中，尤其是，小于 $20\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸对气动设备的快速堵塞具有影响。本发明化合物的该性能使得可以扩大其应用领域。这是因为，尤其是在熟石灰的许多应用中，例如在净化废气时，细产品将会更好地反应。

现在将利用非限制性的实施例更详细地描述本发明。

具体实施方式

实施例1

选择工业生产的熟石灰作为参比含钙镁化合物。其纯度是95质量%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ；它具有最高达 $250\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸分布和1%的游离水含量。将该石灰引入到上述动态流动试验的计量供料装置中。

向该装置提供预热至 30℃, 流速 25m³/小时的干燥压缩空气(露点 3℃), 这提供了大约 14 米/秒的初始速度。以 1 千克/小时分配参比熟石灰。该试验规定如此计量 2kg 的物质。

在试验结束时, 测定积聚在所有导管的壁上的熟石灰质量, 并与计量出的总质量(即 2 千克)相比较。在参比熟石灰的情况下, 结果是 65g/kg。

依据相对于工业用产品流的性质的本发明动态试验的校准, 作为试验结果具有小于 45g/kg 积聚在器壁上的产物的化合物应当被认为在稀释相动态流动下具有非常良好的性能。同样地, 作为试验结果具有大于 58g/kg 积聚在器壁上的产物的化合物被认为具有在工业应用时会带来问题的流动性能, 尤其是在以稀释相气动传送期间。

实施例 2

在这个实施例 2 中, 在与实施例 1 相同的熟石灰中添加用于输送的工业产品添加剂。

根据本发明, 向如此得到的组合物中加入 2 重量%的“未加工”蛭石, 混合以使其均匀。这种添加剂的颗粒尺寸大于 90 μm。然后令组合物在与实施例 1 相同的条件下进行动态流动试验。

在熟石灰与未加工蛭石的本混合物的情况下, 试验结果是 40g/kg 积聚在器壁上的产物, 根据在实施例 1 中所引述的标准(小于 45g/kg), 这可以将这种组合物归类为具有非常好的动态流动性能。

同样地, 本发明的组合物由实施例 1 的熟石灰作为起始来制备, 以使得分别包含 2 重量%的膨胀或片状剥落蛭石、膨胀珍珠岩和绿坡缕石。这些添加剂的颗粒尺寸大于 90 μm。相对于计量重量, 试验结果分别为 31、38 和 39g/kg 积聚在器壁上的产物。

为了表明本发明基于含钙镁化合物的粉末状组合物对其流动性质的益处, 有用的是该动态流动试验的结果以积聚在器壁上的量相对于没有添加剂的参比含钙镁化合物情况下的相应量的降低的百分数来表示。对于分别包含未加工蛭石、膨胀蛭石、膨胀珍珠岩和绿坡缕石的化合物, 分别达到 38%、52%、42%和 40%的降低。

另一方面，如果添加占最终组合物达 2 重量%的滑石、海泡石或膨润土作为添加剂，相对于计量的质量，试验结果分别是 64、60 和 84g/kg 积聚在器壁上的产物。这些添加剂导致获得具有差的动态流动性能的配方(结果>58g/kg)，在膨润土的情况下，与没有添加剂的化合物相比，甚至极大地降低了流动性能。

所有这些结果均概括在表 1 中。

表 1. 参比熟石灰、本发明基于这种石灰的组合物、以及具有不改善动态流动的添加剂的组合物动态流动试验的结果。

试验的组合物	积聚在器壁上的产物的质量比例[g/kg]	相对于熟石灰的在器壁上积聚降低的百分数
参比熟石灰	65	-
具有 2 重量%未加工蛭石的混合物	40	38%
具有 2 重量%膨胀蛭石的混合物	32	52%
具有 2 重量%膨胀珍珠岩的混合物	38	42%
具有 2 重量%绿坡缕石的混合物	39	40%
具有 2 重量%滑石的混合物	64	2%
具有 2 重量%海泡石的混合物	60	8%
具有 2 重量%膨润土的混合物	84	-30%

实施例 3

在这个实施例 3 中，通过筛选对实施例 2 的添加剂进行粒度分离，以便仅保留小于 125 μm 的颗粒。

向与实施例 1 相同的熟石灰中，加入重量达如此获得的组合物 2 重量%的小于 125 μm 的“未加工”蛭石，进行混合以使其均匀。然后令组合物在与实施例 1 相同的条件下进行动态流动试验。试验结果表明：与没有添加剂的石灰相比，劣化非常严重，有 122g/kg 的物质粘附到壁上。

同样地，由实施例 1 的熟石灰为起始制备组合物，以获得分别含 2 重量%的小于 125 μm 的膨胀蛭石、小于 125 μm 的绿坡缕石和小于 125 μm 的砂。相对于计量的质量，试验结果分别是 62、58 和 57g/kg 积聚在

器壁上的产物。这些配方因而表现出差的动态流动性能，分别仅具有 5%、11%和 13%的粘附器壁量的降低。

这些结果表明了本发明中使用的添加剂的颗粒尺寸分布的临界特征，如果太细，添加剂将失去其功效。

实施例 3 的所有结果均概括于表 2 中。

表 2. 参比熟石灰和在基于小于 $125\mu\text{m}$ 添加剂的配方的情况下的动态流动试验结果。

试验的组合物	积聚在器壁上的产物的质量比例[g/kg]	相对于熟石灰的在器壁上积聚降低的百分数
参比熟石灰	65	-
具有 2 重量%小于 $125\mu\text{m}$ 的未加工蛭石的混合物	122	-88%
具有 2 重量%小于 $125\mu\text{m}$ 的膨胀蛭石的混合物	62	5%
具有 2 重量%小于 $125\mu\text{m}$ 的绿坡缕石的混合物	58	11%
具有 2 重量%小于 $125\mu\text{m}$ 的砂的混合物	57	13%

实施例 4

在这个实施例 4 中，通过筛选对实施例 2 的添加剂进行粒度分离，以便仅保留大于 $250\mu\text{m}$ 的颗粒。

向与实施例 1 相同的熟石灰中，加入重量达如此获得的组合物的 2 重量%的大于 $250\mu\text{m}$ 的“未加工”蛭石，进行混合以使其均匀。然后令组合物在与实施例 1 相同的条件下进行动态流动试验。试验结果表明：与没有添加剂的石灰相比，流动性能明显改善，只有 39g/kg 的物质粘附到壁上，即与未处理的石灰相比降低 41%。

同样地，由实施例 1 的熟石灰为起始来制备组合物，以获得分别含 2 重量%的大于 $250\mu\text{m}$ 的膨胀蛭石、大于 $250\mu\text{m}$ 的绿坡缕石和大于 $250\mu\text{m}$ 的砂。相对于计量的质量，试验结果分别是 32、39 和 42g/kg 积聚在器壁上的产物，表明组合物具有非常好的动态流动性能。分别实现在器

壁上粘附降低 52%、40%和 35%。

这些结果证实了添加剂的颗粒尺寸分布的决定性特征。

但是,如果大于 $250\mu\text{m}$ 的石灰石或大于 $250\mu\text{m}$ 的未加工白云石(混合的碳酸钙和碳酸镁)被用作实施例 1 的石灰的添加剂(其重量为最终混合物的 2 重量%),则在试验期间粘附至壁上的物质分别是 53 和 52g/kg。需要回顾的是,良好的动态流动性能被表征为在器壁上的粘附程度小于 45g/kg。因此这些配方不具有令人满意的动态流动性能。

因此,添加剂具有粗的颗粒尺寸(即大于 $250\mu\text{m}$)并不是获得具有良好动态流动性能的组合物的充分条件。

实施例 4 的所有结果概括于表 3 中。

表 3. 参比熟石灰和在基于大于 $250\mu\text{m}$ 添加剂的组合物的情况下的动态流动试验结果。

试验的组合物	积聚在器壁上的产物的质量比例[g/kg]	相对于熟石灰的在器壁上积聚降低的百分数
参比熟石灰	65	-
具有 2 重量%大于 $250\mu\text{m}$ 未加工蛭石的混合物	39	41%
具有 2 重量%大于 $250\mu\text{m}$ 膨胀蛭石的混合物	32	52%
具有 2 重量%大于 $250\mu\text{m}$ 绿坡缕石的混合物	39	40%
具有 2 重量%大于 $250\mu\text{m}$ 砂的混合物	42	35%
具有 2 重量%大于 $250\mu\text{m}$ 石灰石的混合物	53	20%
具有 2 重量%大于 $250\mu\text{m}$ 未加工白云石的混合物	52	18%

实施例 5

在动态分离器中选择实施例 1 的参比熟石灰,以致仅保留小于 $20\mu\text{m}$

的颗粒。在与实施例 1 相同的条件下，在动态流动设备上试验这种选择的熟石灰。然而，这种选择的石灰没有参比石灰的流动性好，因为其更细；可以测出在该试验设备完全堵塞之前仅 0.75kg 的石灰。相对于计量的质量，在器壁上积聚的质量为 97g/kg。

由这种选择的熟石灰为起始来制备本发明的组合物，以获得分别包含 2%和 4%膨胀蛭石的组合物。在这两种情况下，可以测量出 2kg 的组合物，设备没有堵塞。此外，相对于计量的质量，在器壁上积聚的质量对于具有 2%蛭石的组合物来说是 39g/kg，而对于具有 4%蛭石的组合物来说是 22g/kg。相对于所选的熟石灰，积聚在器壁上的质量降低分别是 60%和 77%。

实施例 5 的所有结果概括于表 4 中。

表 4. 所选熟石灰和本发明基于这种石灰的复合物的动态流动试验结果。

试验的组合物	积聚在器壁上的产物的质量比例 [g/kg]	相对于熟石灰的在器壁上积聚降低的百分数
选择的熟石灰	97	-
具有 2 重量 % 膨胀蛭石的混合物	39	60%
具有 4 重量 % 膨胀蛭石的混合物	22	77%

当然本发明并不限于如上所述的实施方式，而是可以对其进行许多改变而不脱离所附权利要求的范围。

