

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 6 月 6 日 (06.06.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/104744 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 9/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/114481

(22) 国际申请日: 2017 年 12 月 4 日 (04.12.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711252121.5 2017 年 12 月 1 日 (01.12.2017) CN

(71) 申请人: 广州科城环保科技有限公司 (GUANGZHOU COSMO ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区光谱东路 3 号, Guangdong 510535 (CN)。

(72) 发明人: 黄智源 (HUANG, Zhiyuan); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区光谱东路 3 号, Guangdong 510535 (CN)。 吴阳东 (WU, Yangdong); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区光谱东路 3 号, Guangdong 510535 (CN)。 叶成伟 (YE, Chengwei); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区光谱东路 3 号, Guangdong 510535 (CN)。 王皓 (WANG, Hao); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区光谱东路 3 号, Guangdong 510535 (CN)。 查正炯 (ZHA, Zhengjiong); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区光谱东路 3 号, Guangdong 510535 (CN)。 王永成 (WANG, Yongcheng); 中国广东省广州市广州高新技术产业开发区光谱东路 3 号, Guangdong 510535 (CN)。

(54) Title: BASIC ZINC CHLORIDE PARTICULATE MATTER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种碱式氯化锌颗粒物及其制备方法

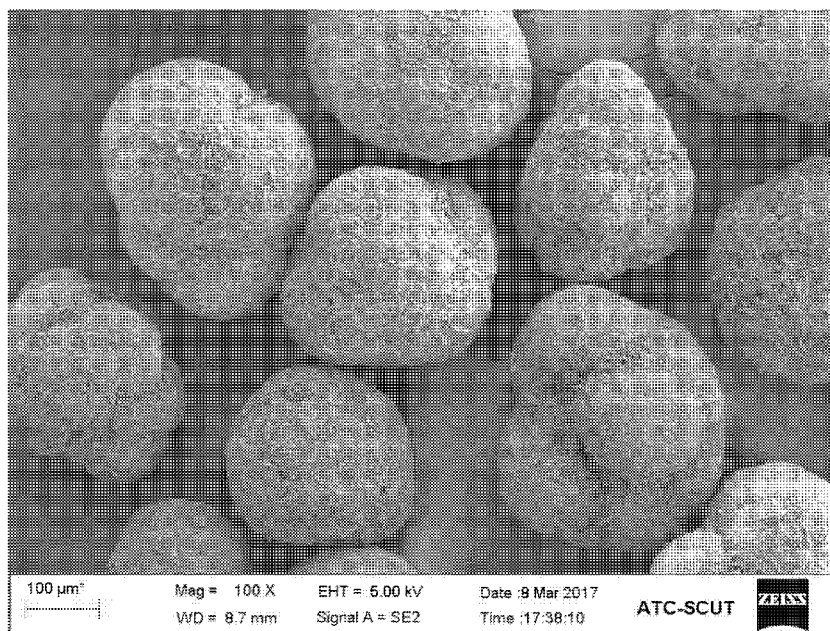


图 3

(57) Abstract: A basic zinc chloride particulate matter and a preparation method therefor. The basic zinc chloride particulate matter mainly consists of basic zinc chloride particles. In the basic zinc chloride particulate matter, $D_{10} > 100 \mu\text{m}$, and $D_{95} > 450 \mu\text{m}$. The basic zinc chloride particles do not contain a binder. The basic zinc chloride particles contained in the basic zinc chloride particulate matter are approximately spherical, and the basic zinc chloride particles with the particle diameter $> 500 \mu\text{m}$ in the basic zinc chloride particulate matter accounts

[见续页]



WO 2019/104744 A1

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路 191 号中石化大厦 B 塔 44 楼陈卫, Guangdong 510620 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

for 1% or less of the total weight of the basic zinc chloride particulate matter. The basic zinc chloride particulate matter has a relatively large particle size and good flowability, does not cause dust flying and is easy to flow during use, thereby solving the problems in the existing feed enterprises that the work environment is dusty and it is difficult to uniformly mix a premix in the process of preparing the premix with basic zinc chloride. The preparation process uses ammonium chloride as an inducer without additional introduction of impurities, the production wastewater can be fully recycled, the production cost is low, and the production process is environmentally friendly and economical.

(57) 摘要: 一种碱式氯化锌颗粒物及其制备方法。所述碱式氯化锌颗粒物, 其主要由碱式氯化锌颗粒组成, 所述碱式氯化锌颗粒物的 $D_{10} > 100\mu\text{m}$, $D_{95} > 450\mu\text{m}$, 所述碱式氯化锌颗粒不含有粘结剂; 所述碱式氯化锌颗粒物中所含的碱式氯化锌颗粒的外观大部分呈类球形, 且所述碱式氯化锌物中颗粒粒径 $> 500\mu\text{m}$ 的碱式氯化锌颗粒占碱式氯化锌颗粒物总重量的 1% 以下。所述碱式氯化锌颗粒物具有较大的粒径和良好的流动性, 使用过程中不扬尘、易于流动, 解决了现有饲料企业使用碱式氯化锌制备预混料过程中存在的工作环境粉尘大和预混料难以混合均匀的问题。制备过程以氯化铵作为诱导剂, 没有额外引入杂质, 生产废水可以全部回收利用, 生产成本低, 而且生产过程环保经济。

一种碱式氯化锌颗粒物及其制备方法

技术领域

本发明涉及矿物质饲料添加剂的领域，具体地，涉及一种碱式氯化锌颗粒物及其制备方法。

背景技术

碱式氯化锌作为一种新型的矿物质饲料添加剂，与常规的矿物质饲料添加剂硫酸锌、氧化锌相比，具有化学结构稳定、用量少、生物利用率高、不结块等优点。现有的许多液相-固相合成法和液相-液相合成法虽然都能合成碱式氯化锌，但普遍存在原材料价格相对较昂贵，合成的碱式氯化锌尺寸小，比表面积大，过滤洗涤性能差，干燥后为粉末状产品，产生大量扬尘，生产环境恶劣，且大多数为间歇反应生产。

增加碱式氯化锌的粒径可以有效的解决扬尘的问题，现有技术也一直在努力合成大颗粒的碱式氯化锌，例如有采用粘合剂将碱式氯化锌粉末进行再造粒的方法来增大碱式氯化锌的粒径；或者是采用有机酸性诱导体系中合成了粒径较大的碱式氯化锌颗粒，但是有机诱导剂的加入增加了后续废水处理的难度，同时，该方法制备的碱式氯化锌颗粒的外观不规整，不具备良好的流动性。

因此，开发一种不扬尘，生产成本低，没有废水排出的矿物质饲料添加剂碱式氯化锌非常具有经济价值和意义。能很好的解决现有饲料企业使用碱式氯化锌制备预混料过程中存在的工作环境粉尘大、预混料难以混合均匀等问题。

发明内容

本发明的目的旨在克服上述现有技术的不足，提供一种碱式氯化锌颗粒物，构成该碱式氯化锌颗粒物的碱式氯化锌颗粒具有较大的粒径，并且具有良好的流动性，可以满足饲料厂使用过程中不扬尘、易于流动的要求。

本发明的另一目的在于提供所述碱式氯化锌颗粒物的制备方法。

本发明的上述目的通过如下技术方案予以实现：

一种碱式氯化锌颗粒物，主要由碱式氯化锌颗粒组成所述碱式氯化锌颗粒物的 $D_{10} > 100\mu\text{m}$ ， $D_{95} > 450\mu\text{m}$ ，所述碱式氯化锌颗粒不含有粘结剂；其所含的碱式氯化锌颗粒的外观大部分呈类球形，且所述碱式氯化锌物中颗粒粒径 $> 500\mu\text{m}$ 的碱式氯化锌颗粒占碱式氯化锌颗粒物总重量的 1% 以下。

现有的碱式氯化锌容易发生扬尘，主要是因为常规方法获得的碱式氯化锌的尺寸过小。通过二次造粒的方法或有机诱导剂的方法虽然能获得较大尺寸的碱式氯化锌颗粒，但是工艺变得更复杂，而且效果难以控制，并且给后处理带来更多不便，并且加入了粘合剂，氯化锌的绝对含量出现下降。而本发明提供的碱式氯化锌颗粒物由通过所提供的方法制备，其与现有的任何方法制备得到的相比，碱式氯化锌的尺寸要大得多，同时其尺寸均一，具有优秀的流动性。

本发明所述碱式氯化锌颗粒物中，碱式氯化锌的含量在 98% 以上。

更优选地，外形呈类球形的颗粒占颗粒物总质量的 95% 以上，更优选 98% 以上。具有本发明上述特征的碱式氯化锌颗粒物，其休止角为 30~35°。

本发明所述碱式氯化锌颗粒物中的粒径分布范围通常在 1~1000 μ m 的区间内。根据工艺条件的变化，粒径分布的情况会在此范围内发生变化，即粒径分布的最小尺寸可能大于 1 μ m，粒径分布的最大尺寸可能小于 1000 μ m。因此，只要在符合上述 D_{10} 及 D_{95} 范围的产品内，在 1~1000 μ m 范围内进行调整获得粒径分布更窄的碱式氯化锌颗粒物。

例如本发明中，还可以通过过筛等方式，以获得粒径分布更窄的碱式氯化锌产品。优选地，一种碱式氯化锌颗粒物，主要由碱式氯化锌颗粒组成，所述碱式氯化锌颗粒物中的碱式氯化锌颗粒粒径分布范围为 1~500 μ m，且所述碱式氯化锌颗粒物的 D_{10} >100 μ m， D_{95} >450 μ m，所述碱式氯化锌颗粒不含有粘结剂；所述碱式氯化锌颗粒物中所含的碱式氯化锌颗粒的外观大部分呈类球形。

本发明所述碱式氯化锌颗粒是通过碱式氯化锌的制备过程中直接获得的，因此所述碱式氯化锌颗粒不含有粘结剂。

所述碱式氯化锌颗粒物的制备方法，包括如下步骤：

S1. 配制锌浓度 60~150g/L 的氯化锌溶液；

S2. 配制 pH 为 10 以上氨水溶液，并且在氨水溶液中，加入氯化氨作为诱导剂，且氯化铵作为溶液中氯离子主要来源，使得最终溶液中氨氮浓度为 140~170g/L，氯离子浓度为 80~160g/L；

S3. 采用 S2 所得混合溶液对含锌原料进行络合氨浸，制备锌氨络合溶液，所述锌氨络合溶液中锌浓度为 60~150 g/L；

S4.在反应容器中加入清水或碱式氯化锌生产母液，加热至 70~90℃，以并流进料的方式同时加入 S1.所述氯化锌溶液及 S3.所述锌氨络合溶液，维持反应 pH 值为 6.0~7.0，搅拌速率为 1200~1500r/min，反应 2~4 小时，反应得到沉淀物和含锌母液，所述沉淀物经洗涤、烘干即为所述碱式氯化锌颗粒物。

通过扫描电镜可以观察发现，本发明方法制备的碱式氯化锌颗粒形貌大部分接近类球形，因此具有更好的流动性。利用氯化铵作为诱导剂，没有额外引入杂质，废水处理简单，通过控制反应 pH 值、搅拌速度等参数，制备出类球形、粒径大的碱式氯化锌产品，产品具有不扬尘，流动性好等优点。

为了获得本发明所述粒径分布范围为更窄的碱式氯化锌颗粒物，优选还包括在 S4.完成后，对烘干后的沉淀物进行过筛筛选，除去粒径较大的颗粒的步骤。通过过筛设备的选择，可以获得粒径分布更窄的碱式氯化锌颗粒物。

优选地，所述过筛筛选为收集能通过 35 目筛的颗粒物。

优选地，S4.所述含锌母液通过碱汽提、喷淋吸收的方法回收氨水。

优选地，S4.所述含锌母液通过碱汽提去除氨氮后，经深度除重金属，浓缩结晶回收氯化钠。

优选地，S1.所述氯化锌溶液通过如下方法制备：以含锌烟道灰为原料，经酸浸出，除杂得到。烟道灰是钢铁厂的生产废料，利用烟道灰制备氯化锌溶液可以实现废物利用，经济环保。

优选地，所述含锌原料为含锌烟道灰，采用含锌烟道灰作为原料时，得到的锌氨络合溶液还包括加入锌粉进行置换除杂的步骤。

一种饲料添加剂，含有所述碱式氯化锌颗粒物。

S1.中所述的氯化锌溶液也可以为氯化锌或氧化锌固体中加入水或盐酸溶液溶解得到。

本方法制备碱式氯化锌的废水中主要成分为锌氨络合物、氯化铵，通过简单处理就可以回收氨水、氢氧化锌、蒸馏水，保证锌和氨氮的闭路循环，整个工艺流程没有废水排出，实现连续环保生产。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明提供了一种碱式氯化锌颗粒物及其制备方法，所述碱式氯化锌颗粒物具有较大的粒径和良好的流动性，使用过程中不扬尘、易于流动，解决了现有饲

料企业使用碱式氯化锌制备预混料过程中存在的工作环境粉尘大和预混料难以混合均匀的问题。本发明的制备过程以氯化铵作为诱导剂，没有额外引入杂质，生产废水可以全部回收利用，生产成本低，而且生产过程环保经济。

附图说明

图 1 为实施例 1 制得的碱式氯化锌颗粒物产品的粒径分布图。

图 2 为实施例 1 制得的碱式氯化锌颗粒物产品放大 300 倍的 SEM 图。

图 3 为实施例 1 制得的碱式氯化锌颗粒物产品放大 100 倍的 SEM 图。

图 4 为实施例 1 制得的碱式氯化锌颗粒物产品放大 50 倍的 SEM 图。

图 5 为实施例 1 得的碱式氯化锌颗粒物产品放大 30 倍的 SEM 图。

图 6 为市售碱式氯化锌产品的粒径分布图。

图 7 为市售碱式氯化锌产品放大 300 倍的 SEM 图。

图 8 为市售碱式氯化锌产品放大 100 倍的 SEM 图。

图 9 为市售碱式氯化锌产品放大 50 倍的 SEM 图。

图 10 为市售碱式氯化锌产品放大 30 倍的 SEM 图。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明，但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明，本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。

市售碱式氯化锌购自符合中国标准《饲料添加剂 碱式氯化锌》（GB/T 22546-2008）的市售产品。

休止角的测试方法依据《表面活性剂 粉体和颗粒休止角的测量》（GB/T 11986-1989）进行测试。

粒径分布、D10、D95 采用 GB/T19077-2016 激光衍射法进行测试。

碱式氯化锌的形貌通过扫描电镜观察。

实施例

S1.氧化锌用盐酸溶解配制成氯化锌溶液；

S2.配制 pH 为 10 以上氨水溶液，并且在氨水溶液中，加入氯化氨作为诱导剂，且氯化铵作为溶液中氯离子主要来源，使得最终溶液中氨氮浓度为 140~170g/L，氯离子浓度为 80~160g/L；

S3.采用 S2 所得混合溶液对氧化锌进行络合氨浸，制备锌氨络合溶液；

S4.在反应容器中加入清水，加热至 70~90℃，以并流进料的方式同时加入 S1.所述氯化锌溶液及 S3.所述锌氨络合溶液，维持反应 pH 值为 6.0~7.0，反应 2~4 小时，反应得到沉淀物和含锌母液，所述沉淀物经洗涤、烘干即为米黄色或白色碱式氯化锌颗粒物。

各实施例中具体的参数如表 1 所示：

表 1

	S1.氯化锌 溶液中锌 含量 g/L	S2.最终溶 液中氨氮 含量 g/L	S2.最终 溶液中 氯含量 g/L	S3.锌氨络合溶 液中锌含量 g/L	S4.搅拌 速率 r/min	反应 时间
实施例 1	60	140	80	60	1200	2
实施例 2	150	140	80	60	1200	2
实施例 3	60	170	80	110	1200	2
实施例 4	60	140	80	60	1500	2
实施例 5	110	155	80	110	1300	4
实施例 6	110	155	160	110	1300	4
实施例 7	110	155	120	110	1300	4

实施例 8

S1.以含锌烟道灰为原料，经过盐酸浸出、除杂，得到氯化锌溶液。在溶液中加入水将锌浓度调节至 60g/L 之间，得到纯化后的氯化锌溶液。

S2.配制 pH 为 10 以上氨水溶液，并且在氨水溶液中，加入氯化氨作为诱导剂，且氯化铵作为溶液中氯离子主要来源，使得最终溶液中氨氮浓度为 140~170g/L，氯离子浓度为 80~160g/L；

S3.在 S2.制得的混合溶液中加入含锌烟道灰，进行络合氨浸，当液相中锌浓度达到 60g/L 时，进行过滤分离，固相继续络合氨浸，液相加入锌粉置换除杂，得到纯化后的锌氨络合溶液；

S4.碱式氯化锌的合成

往反应釜中加入清水，加热至 70℃，然后以并流进料的方式同时加入纯化

后的氯化锌溶液及锌氨络合溶液，维持反应 pH 值在 6.0~7.0，反应 2 小时，反应得到沉淀物和含锌母液，所述沉淀物经洗涤、烘干即为碱式氯化锌颗粒物。

S5.废水处理

往含锌母液中加入氢氧化钠汽提，气相用喷淋吸收的方法回收氨水，可以回用于生产或出售；液相蒸氨后得到的固相为氢氧化锌固体，可以返回到前端，用盐酸溶解配制成氯化锌溶液回用于生产；除氨氮后的废水经深度除重金属后，用 MVR 浓缩结晶则可以回收氯化钠，蒸发的水分经冷却后可以作为中水回用于生产，没有废水排出。

对比例 1

与上述实施例 1 基本相同，将 S4.碱式氯化锌的合成中的反应 pH 值设置为 5。

对比例 2

与上述实施例 1 基本相同，将 S4.碱式氯化锌的合成中的反应 pH 值设置为 8。

对比例 3

与上述实施例 1 基本相同，将 S4.碱式氯化锌的合成中的搅拌速度设置为 1600r/min。

对比例 4

与上述实施例 1 基本相同，将 S4.碱式氯化锌的合成中的搅拌速度设置为 1100r/min。

对比例 5

与上述实施例 6 基本相同，将 S2.所得混合溶液中氯离子浓度为 70g/L。

对比例 6

与上述实施例 6 基本相同，将 S2.所得混合溶液中氯离子浓度为 170g/L。

对各实施例及对比例制备得到的碱式氯化锌颗粒物进行粒径分布测试和流动性测试，结果如表 2 所示：

表 2

	碱式氯化 锌颗粒粒	D10/ μm	D95/ μm	碱式氯化 锌颗粒物	形貌	颗粒物中碱式 氯化锌含量%
--	--------------	------------	------------	--------------	----	------------------

	径 范 围 /μm			休止角/度		
实施例 1	4~900	106	518	30	类球形白色颗粒	98.5
实施例 2	10~880	115	530	32	类球形白色颗粒	98.6
实施例 3	8~850	112	550	35	类球形白色颗粒	98.6
实施例 4	5~890	118	515	33	类球形白色颗粒	98.6
实施例 5	10~810	115	540	35	类球形白色颗粒	98.7
实施例 6	15~750	120	579	35	类球形白色颗粒	98.8
实施例 7	15~690	118	575	35	类球形白色颗粒	98.8
实施例 8	6~800	108	560	31	类球形白色颗粒	98.7
对比例 1	1~80	45	78	58	白色粉末	96.7
对比例 2	1~90	55	85	65	白色粉末	97.5
对比例 3	1~105	62	100	55	白色粉末	96.1
对比例 4	1~300	83	288	48	白色固体	97.5
对比例 5	1~120	44	115	52	白色粉末	96.2
对比例 6	1~180	52	160	50	白色粉末	97.1
市售碱式氯化锌颗粒物	1~110	20	100	55~60	浅黄色粉末	98.1

从上述实施例和对比例数据可以看出 pH 值、氨水溶液中氯离子的含量、搅拌速度对制备得到碱式氯化锌颗粒有重要的影响,在本发明的 pH 值范围内制备

的碱式氯化锌颗粒的形状为类球形，休止角在 30~35°，具有很好的流动性，利于存储和预混料混合均匀。碱式氯化锌颗粒 $D_{10}>100\mu\text{m}$ ， $D_{95}>450\mu\text{m}$ ，说明主要由粒径较大的颗粒构成，粒径大小均匀，相比于市售碱式氯化锌产品粒径太小且大小不均匀，更便于使用。从对比例可以看出，如果不在本发明的制备工艺范围内，虽然也有可能获得粒径较大的颗粒(如对比例 4)，但该产品的流动性能仍然较差，分散较困难。

将实施例 1~8 制备得到的碱式氯化锌颗粒物过 35 目筛，收集能通过 35 目筛的颗粒，再次进行测量其 D_{10} 和 D_{95} ，结果如表 3 所示：

表 3

	过筛 前重 量 g	过 筛 后 重 量 g	过筛后碱 式氯化锌 颗粒粒径 范围/ μm	$D_{10}/$ μm	$D_{95}/$ μm	碱 式 氯 化 锌 颗 粒 物 休 止角/度	形貌	颗 粒 物 中 碱 式 氯 化 锌 含量%
实 施 例 1	200	198.9	4~450	115	488	30	类球形白 色颗粒	98.8
实 施 例 2	200	199.3	10~450	115	510	30	类球形白 色颗粒	98.6
实 施 例 3	200	199.4	8~450	110	550	35	类球形白 色颗粒	98.6
实 施 例 4	200	199.1	5~450	120	485	30	类球形白 色颗粒	98.6
实 施 例 5	200	198.4	10~450	125	510	35	类球形白 色颗粒	98.7
实 施 例 6	200	198.8	15~450	110	479	35	类球形白 色颗粒	98.1
实 施 例 7	200	198.7	15~450	108	475	35	类球形白 色颗粒	98.2
实 施 例 8	200	198.5	6~450	117	480	35	类球形白 色颗粒	98.7

权利要求书

1. 一种碱式氯化锌颗粒物，其特征在于，主要由碱式氯化锌颗粒组成，所述碱式氯化锌颗粒物的 $D_{10}>100\mu\text{m}$ ， $D_{95}>450\mu\text{m}$ ，所述碱式氯化锌颗粒不含有粘结剂；所述碱式氯化锌颗粒物中所含的碱式氯化锌颗粒的外观大部分呈类球形，且所述碱式氯化锌物中颗粒粒径 $>500\mu\text{m}$ 的碱式氯化锌颗粒占碱式氯化锌颗粒物总重量的 1% 以下。
2. 根据权利要求 1 所述碱式氯化锌颗粒物，其特征在于，所述碱式氯化锌颗粒物的粒径分布范围为 $1\sim1000\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的碱式氯化锌颗粒物，其特征在于，所述碱式氯化锌颗粒物中外形呈类球形的颗粒占颗粒物总质量的 95% 以上。
4. 一种权利要求 1 所述碱式氯化锌颗粒物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
S1. 配制锌浓度 $60\sim150\text{g/L}$ 的氯化锌溶液；
S2. 配制 pH 为 10 以上氨水溶液，并且在氨水溶液中，加入氯化氨作为诱导剂，且氯化铵作为溶液中氯离子主要来源，使得最终溶液中氨氮浓度为 $140\sim170\text{g/L}$ ，氯离子浓度为 $80\sim160\text{g/L}$ ；
S3. 采用 S2 所得混合溶液对含锌原料进行络合氨浸，制备锌氨络合溶液，所述锌氨络合溶液中锌浓度为 $60\sim150\text{g/L}$ ；
S4. 在反应容器中加入清水或碱式氯化锌生产母液，加热至 $70\sim90^\circ\text{C}$ ，以并流进料的方式同时加入 S1. 所述氯化锌溶液及 S3. 所述锌氨络合溶液，维持反应 pH 值为 $6.0\sim7.0$ ，搅拌速度为 $1200\sim1500\text{r/min}$ ，反应 $2\sim4$ 小时，反应得到沉淀物和含锌母液，所述沉淀物经洗涤、烘干即为所述碱式氯化锌颗粒物。
5. 根据权利要求 4 所述碱式氯化锌颗粒物的制备方法，其特征在于，还包括在 S4. 完成后，对烘干后的沉淀物进行过筛筛选，除去粒径较大的颗粒的步骤。
6. 根据权利要求 4 或 5 所述碱式氯化锌颗粒物的制备方法，其特征在于，S4. 所述含锌母液通过碱汽提、喷淋吸收的方法回收氨水。
7. 根据权利要求 4 或 5 所述碱式氯化锌颗粒物的制备方法，其特征在于，S4. 所述含锌母液通过碱汽提去除氨氮后，经深度除重金属，浓缩结晶回收氯化钠。
8. 根据权利要求 4 或 5 所述碱式氯化锌颗粒物的制备方法，其特征在于，S1. 所述氯化锌溶液通过如下方法制备：以含锌烟道灰为原料，经酸浸出，除杂得到。
9. 根据权利要求 4 或 5 所述碱式氯化锌颗粒物的制备方法，其特征在于，所述含锌原料为含锌烟道灰，采用含锌烟道灰作为原料时，得到的锌氨络合溶液还包括加入锌粉进行置换除杂的步骤。
10. 一种饲料添加剂，其特征在于，含有权利要求 1 至 3 任一项所述碱式氯化锌颗粒物。

样品名	: 碱式氯化锌	频径	: 280.7515(μm)
批量号	: 20171118-01	平均径	: 272.67117(μm)
仪器种类	: LA960DRY	累积百分率%直径	: (1)0.000 (%) - 0.0100(μm)
折射率(B)	: 碱式氯化锌		: (2)10.00 (%) - 106.0089(μm)
	[碱式氯化锌(1.710 - 0.000i),Air(0.000)]		: (3)30.00 (%) - 204.7676(μm)
透光率(Laser)	: 98.3(%)		: (4)50.00 (%) - 262.9906(μm)
粒径基准	: 体积		: (5)90.00 (%) - 444.9629(μm)
分布形态	: 自动		: (6)95.00 (%) - 518.1334(μm)
压缩空气	: 0.40 MPa		: (7)100.0 (%) - 890.0873(μm)
波长(LD)	: 655.0		

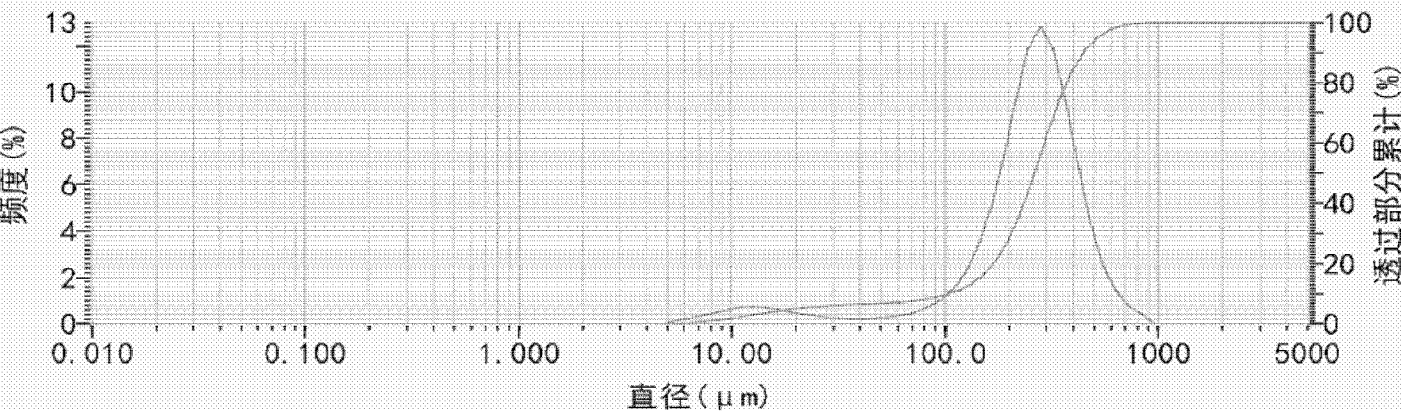


图 1

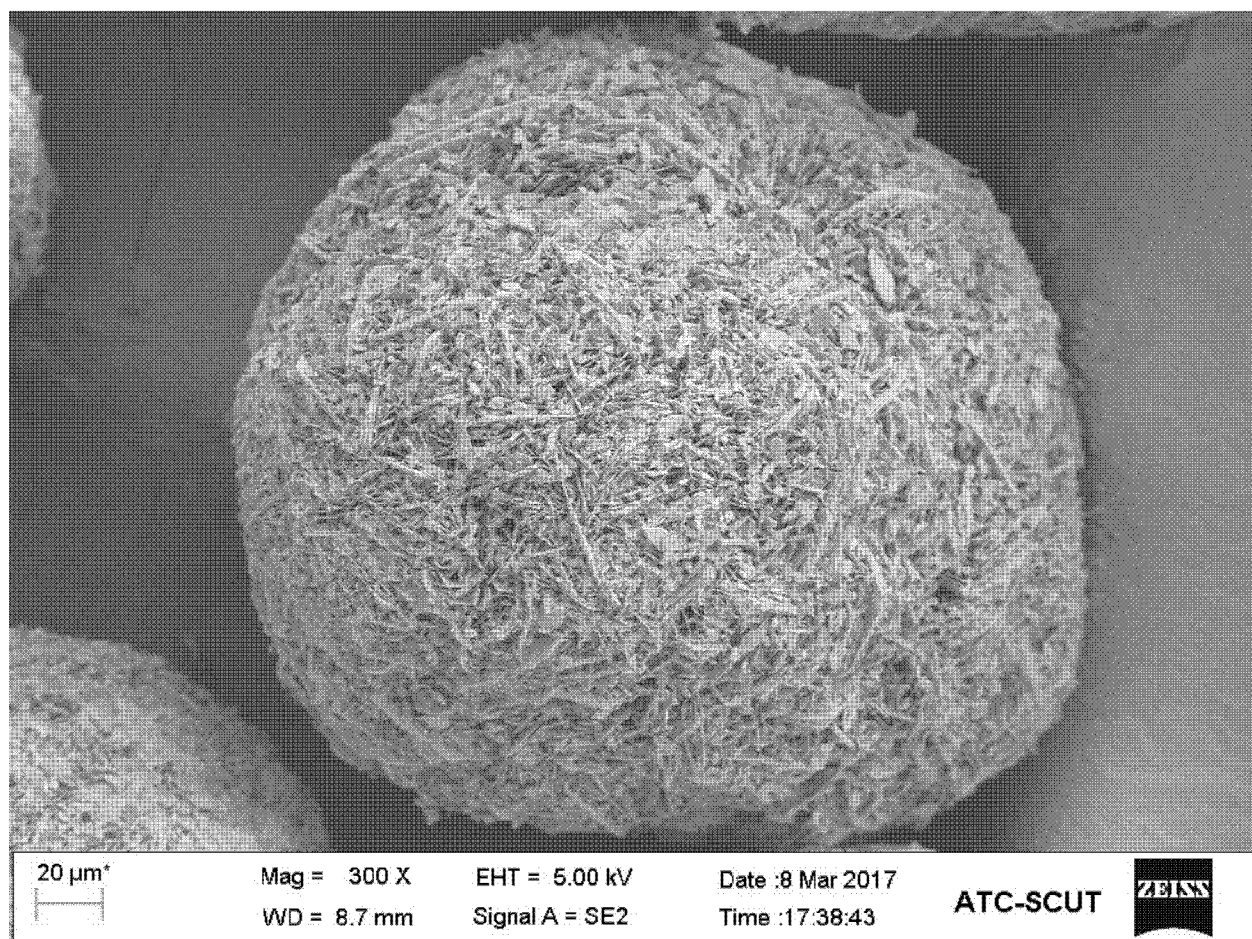


图 2

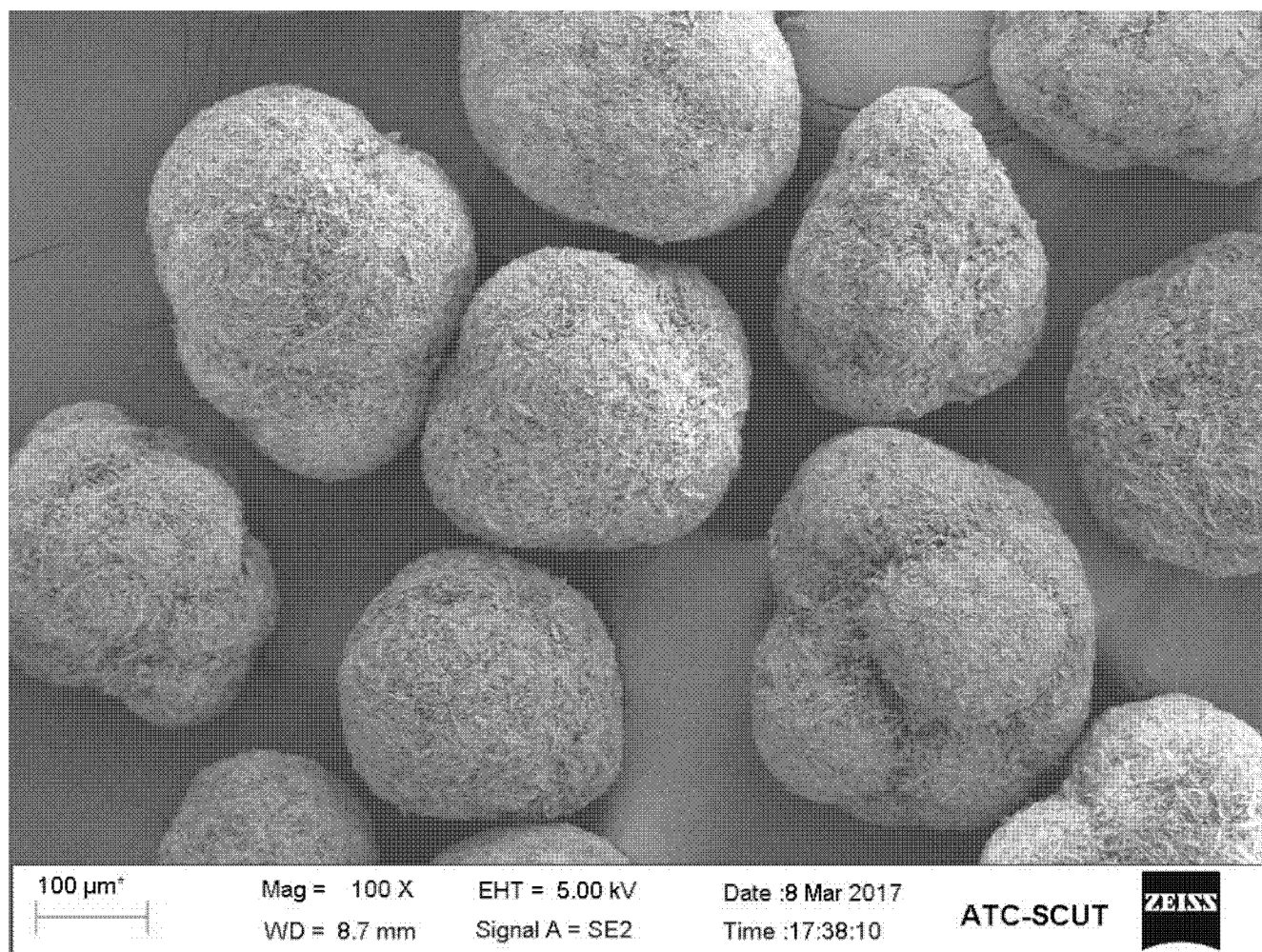


图 3

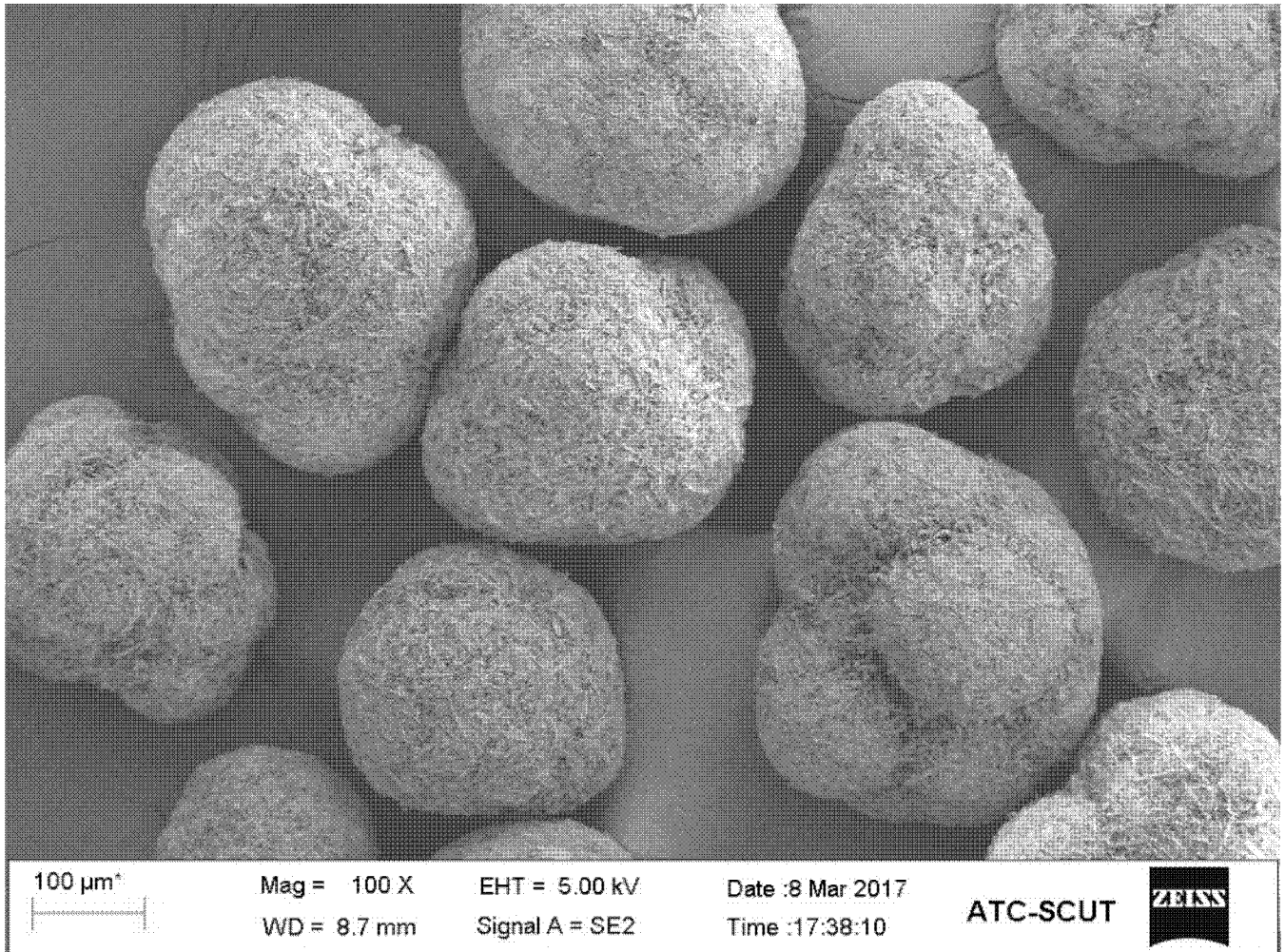


图 4

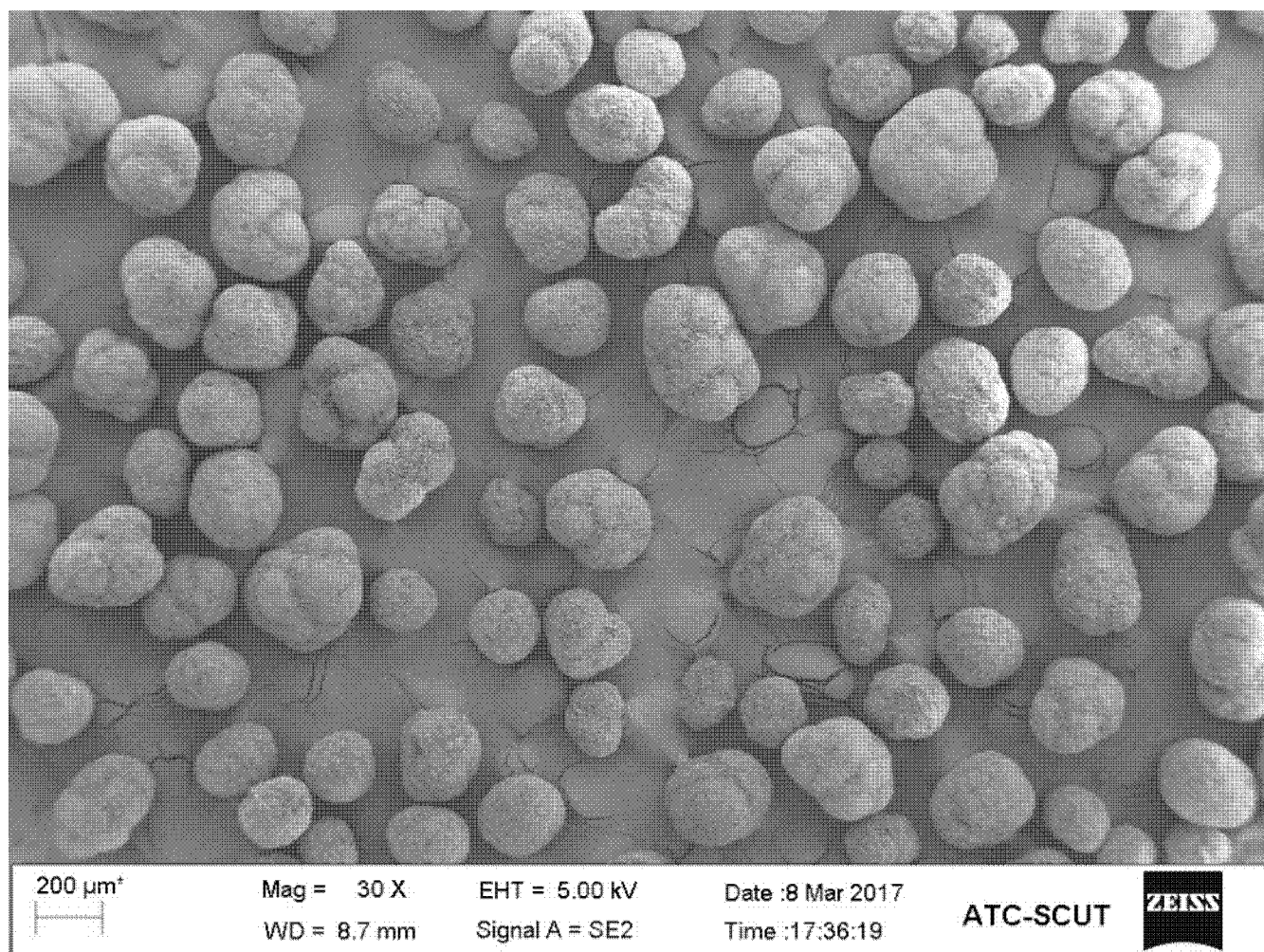


图 5

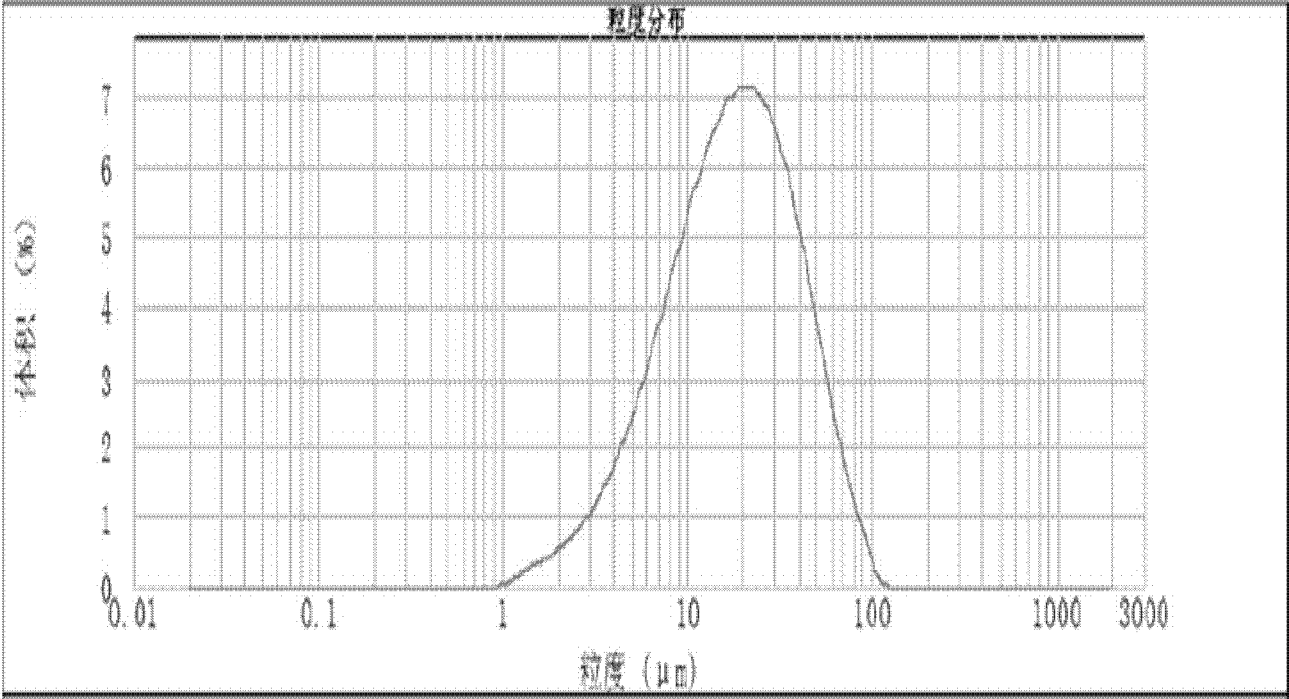


图 6

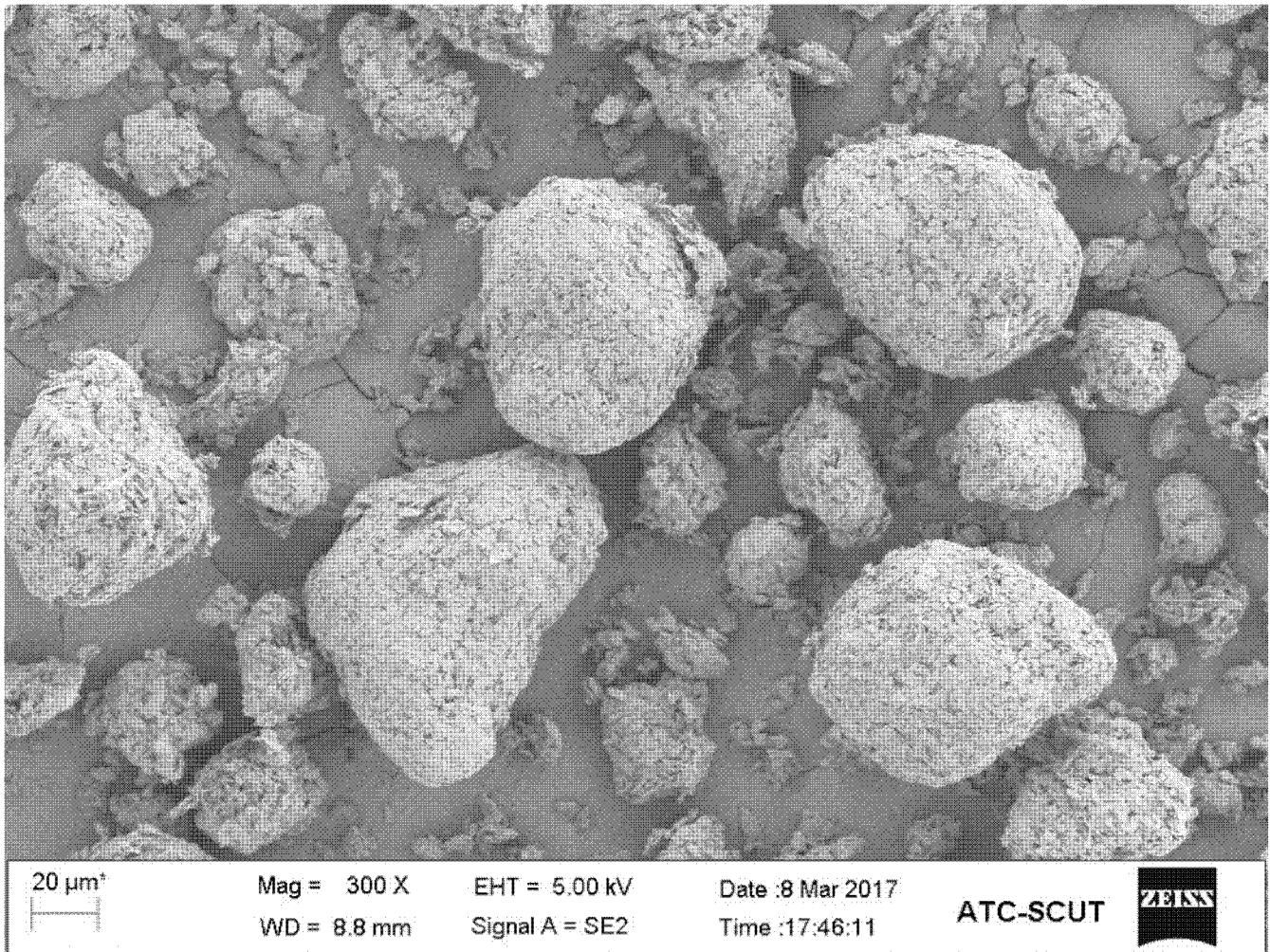


图 7

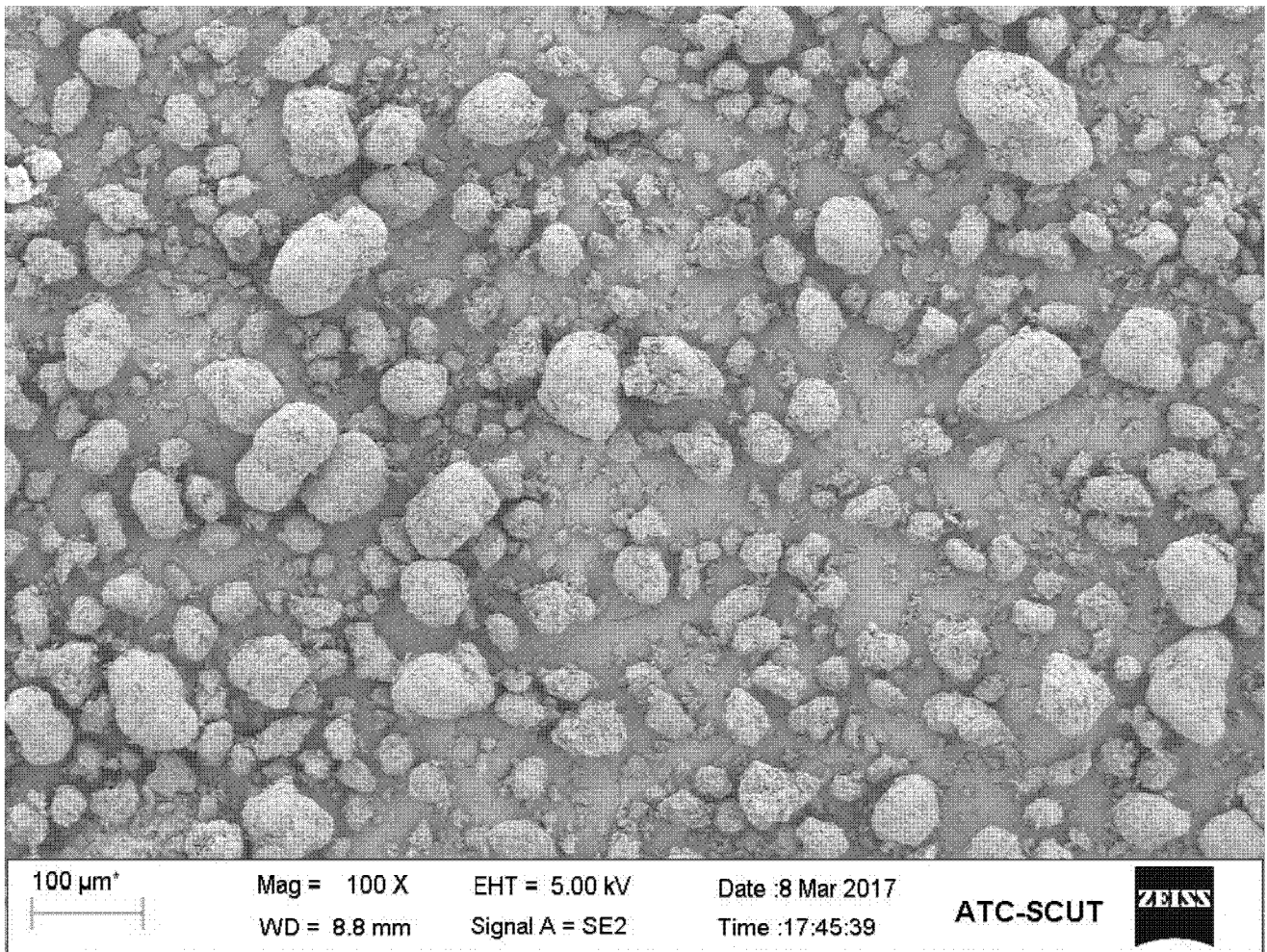


图 8

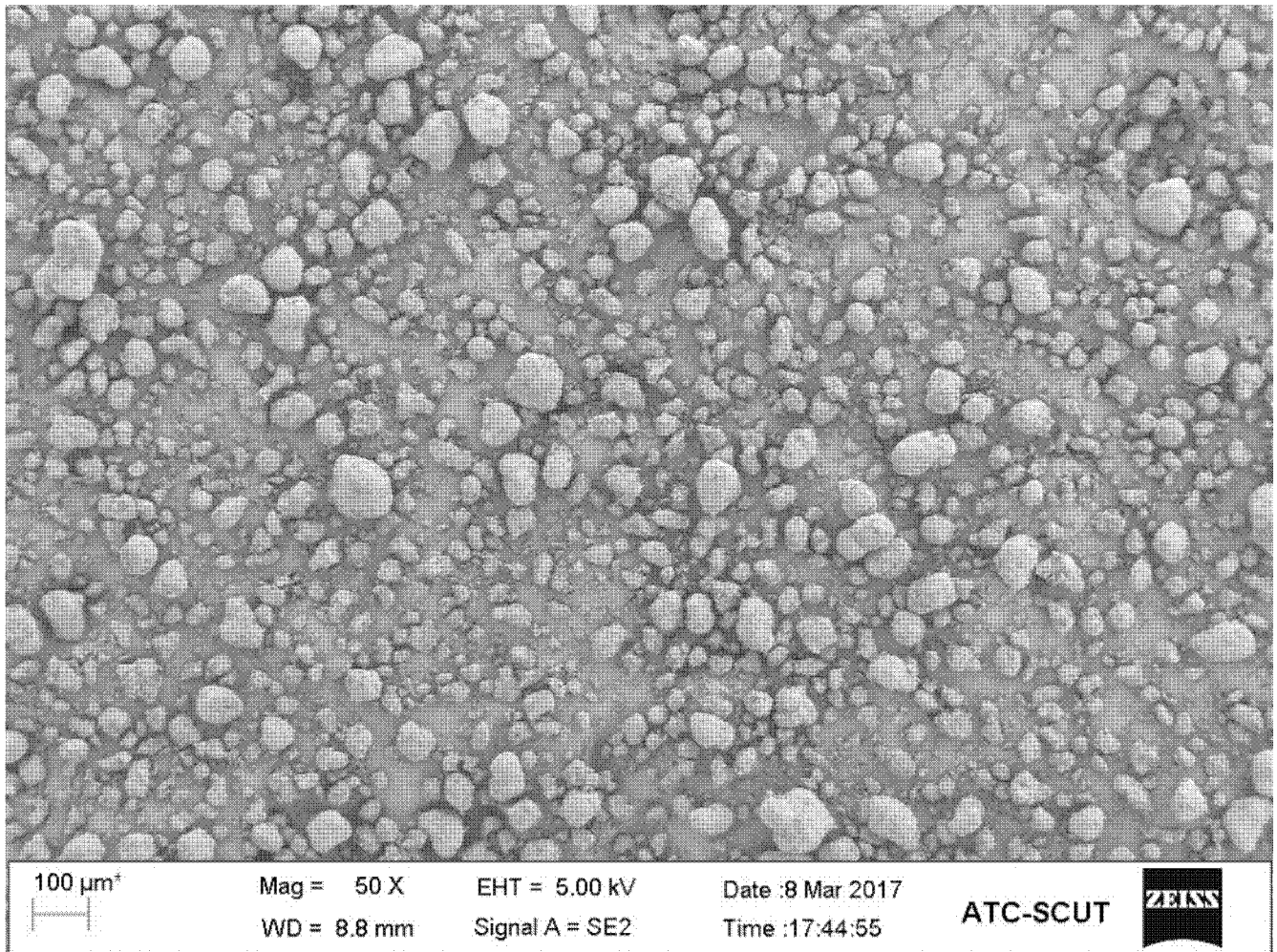


图 9

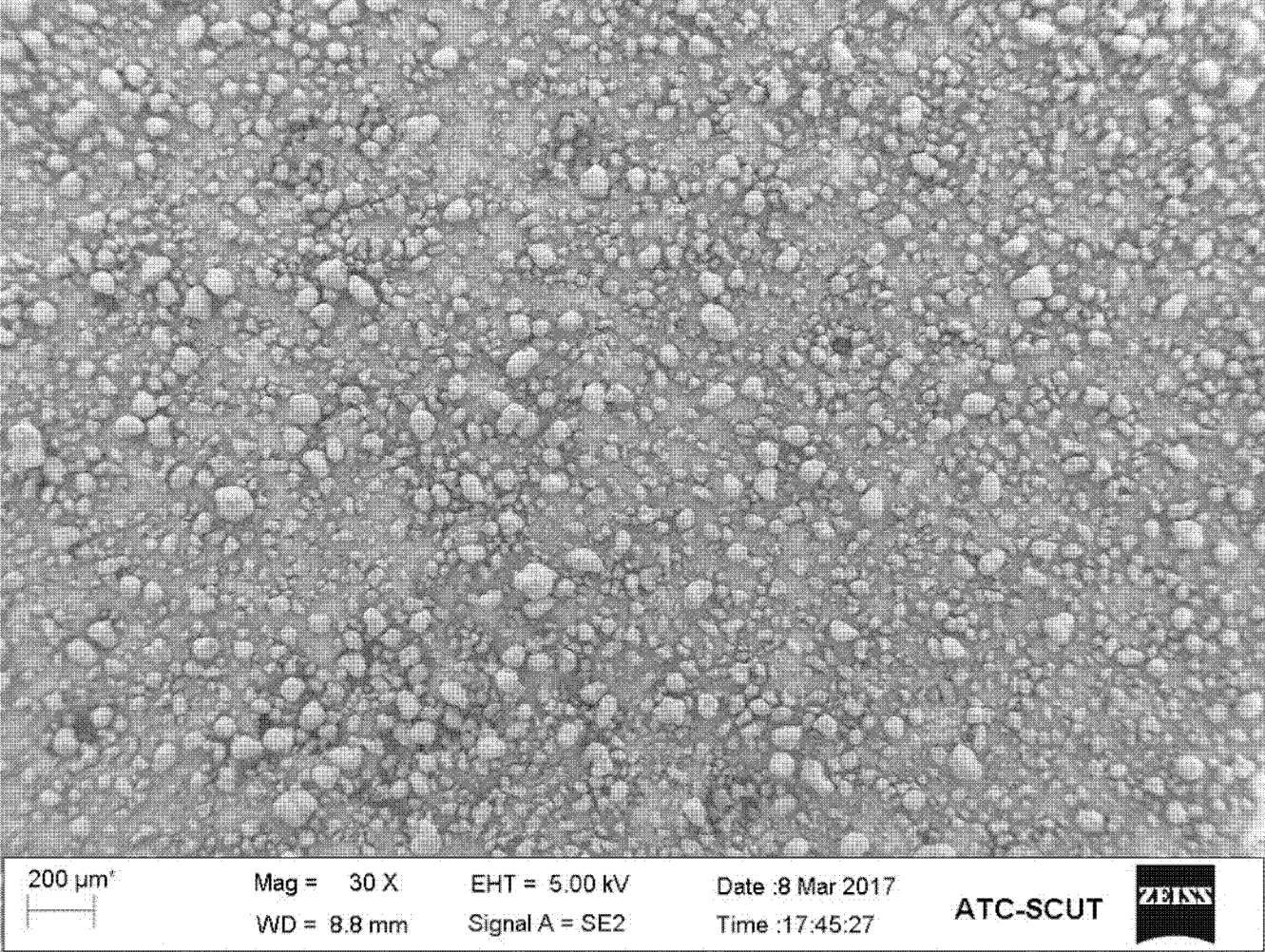


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/114481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 9/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G; A23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI; SIPOABS; CNKI; CNABS; 碱式氯化锌, 球, 粒径, 氯化铵, 氨水, 络合, 氯化锌, basic zinc chloirde, shpere, particle, size, diameter, NH4Cl, ammonium chloirde, ammonia, complex, zinc chloirde

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104276595 A (DONGJIANG ENVIRONMENTAL CO., LTD.) 14 January 2015 (14.01.2015), description, paragraphs [0008]-[0014], embodiments 1-3, and figures 1-6	1-10
A	CN 107324375 A (HEBEI AOXIN METAL MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 November 2017 (07.11.2017), entire document	1-10
A	CN 104108741 A (UNIVERSITY OF SHANGHAI FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 October 2014 (22.10.2014), entire document	1-10
A	CN 102745737 A (DALIAN JIAOTONG UNIVERSITY) 24 October 2012 (24.10.2012), entire document	1-10
A	CN 102502783 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 20 June 2012 (20.06.2012), entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 May 2018	Date of mailing of the international search report 13 June 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WEI, Jing Telephone No. (86-10) 53962705

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/114481

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RO 100384 A (CHTI-N CENT CHIMIE TIMISOA) 30 November 1990 (30.11.1990), entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/114481

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104276595 A	14 January 2015	CN 104276595 B	17 August 2016
		US 2016326006 A1	10 November 2016
		US 9731978 B2	15 August 2017
		WO 2016065950 A1	06 May 2016
CN 107324375 A	07 November 2017	None	
CN 104108741 A	22 October 2014	CN 104108741 B	03 February 2016
CN 102745737 A	24 October 2012	CN 102745737 B	09 April 2014
CN 102502783 A	20 June 2012	CN 102502783 B	02 April 2014
RO 100384 A	30 November 1990	RO 100384 A2	29 October 1990
		RO 100384 B1	30 November 1990

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/114481

A. 主题的分类

C01G 9/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01G; A23K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI; SIPOABS; CNKI; CNABS; 碱式氯化锌, 球, 粒径, 氯化铵, 氨水, 络合, 氯化锌, basic zinc chloide, shpere, particle, size, diameter, NH4Cl, ammonium chloide, ammonia, complex, zinc chloide

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104276595 A (东江环保股份有限公司) 2015年 1月 14日 (2015 - 01 - 14) 说明书第[0008]-[0014]段, 实施例1-3, 说明书附图1-6	1-10
A	CN 107324375 A (河北奥新金属材料科技有限公司) 2017年 11月 7日 (2017 - 11 - 07) 全文	1-10
A	CN 104108741 A (上海理工大学) 2014年 10月 22日 (2014 - 10 - 22) 全文	1-10
A	CN 102745737 A (大连交通大学) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 全文	1-10
A	CN 102502783 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20) 全文	1-10
A	RO 100384 A (CHTI-N CENT CHIMIE TIMISOA) 1990年 11月 30日 (1990 - 11 - 30) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 5月 18日

国际检索报告邮寄日期

2018年 6月 13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

魏静

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)53962705

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/114481

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104276595	A	2015年 1月 14日	CN	104276595	B	2016年 8月 17日
				US	2016326006	A1	2016年 11月 10日
				US	9731978	B2	2017年 8月 15日
				WO	2016065950	A1	2016年 5月 6日
CN	107324375	A	2017年 11月 7日	无			
CN	104108741	A	2014年 10月 22日	CN	104108741	B	2016年 2月 3日
CN	102745737	A	2012年 10月 24日	CN	102745737	B	2014年 4月 9日
CN	102502783	A	2012年 6月 20日	CN	102502783	B	2014年 4月 2日
RO	100384	A	1990年 11月 30日	RO	100384	A2	1990年 10月 29日
				RO	100384	B1	1990年 11月 30日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)