

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01F 11/18

C09C 1/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99804166.1

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1172855C

[22] 申请日 1999. 1. 19 [21] 申请号 99804166. 1

[30] 优先权

[32] 1998. 1. 19 [33] FI [31] 980107

[86] 国际申请 PCT/FI1999/000033 1999. 1. 19

[87] 国际公布 WO1999/036361 英 1999. 7. 22

[85] 进入国家阶段日期 2000. 9. 19

[71] 专利权人 FP 颜料有限公司

地址 芬兰埃斯波

[72] 发明人 P·维尔塔宁

审查员 焦 磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

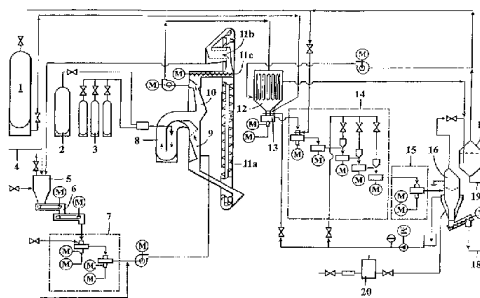
代理人 卢新华 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 3 页

[54] 发明名称 合成碳酸钙的制备和改进方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在水存在下由氧化钙和/或氢氧化钙和二氧化碳制备碳酸钙基颜料的方法。按照本发明,起始原料在流体状态中进行反应,该原料中至少含有 20 体积份气体/每体积份由水和固体物质形成的悬浮液,其水含量基本上相当于反应过程中所蒸发掉的水量以及碳酸钙产品中残留的水量,该产品的性质类似粉末。按照本发明,不必首先将该产品从淤浆中分离出来即可制成粉末状的 PCC。



1. 一种在水存在下, 通过碳酸化作用, 从相应的包含氧化钙和/或氢氧化钙和二氧化碳的起始原料, 制备基于碳酸钙的颜料的方法, 其特征在于, 氧化钙和/或氢氧化钙和二氧化碳是在流体状态中进行反应, 其中,

- 将现成的颜料组分溶解于所用体积的水中, 并且/或者该水中含有加入的、乳化的或悬浮的或胶状溶解的现成的颜料组分,
- 在碳酸化反应过程中, 气体的量为至少包含 20 体积份气体/每体积份由水和固体物形成的悬浮物, 气体的体积至少比现成的颜料的体积大 20 倍,
- 水是呈蒸汽状或雾状, 水的量为当气体的温度约为 100℃时, 包含 0.8-1.2 重量份水/每重量份 Ca 原料,

因此, 生成的碳酸钙所含的水量是如此的小, 以至于它的性质类似一种粉末。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中, 从碳酸化过程中得到的微粒通过摩擦电的作用从气相中分离出来。

3. 按照权利要求 2 的方法, 其中, 碳酸化过程是在若干个混合阶段中完成的, 其中的微粒在最后混合段中已是如此的干燥, 以至于它们都带有电荷, 这种电荷在微粒与接地的接受装置接触时, 被用于将微粒从流动气体中分离出来。

4. 按照权利要求 3 的方法, 其中的微粒在最后混合阶段与陶瓷材料接触。

5. 按照权利要求 1 的方法, 其中, 外加的热被带给循环气, 通过对该循环气的加热, 用于从生成的微粒中蒸发掉更多的水。

6. 按照权利要求 1 的方法, 其中, 该过程的循环气在分离微粒之后进行冷却, 以便除去包含在其中的多余的蒸发水。

7. 按照权利要求 1 的方法, 其中碳酸钙的生产是通过多段碳酸化过程完成的, 其中, 添加剂和任选的化学改性剂是在碳酸化第一步之后的早期加入到过程中的, 以便提供一个涂复的非均相添加剂区。

8. 按照权利要求 7 的方法, 该方法包括往过程中加入添加剂, 这些添加剂能给予微粒希望得到的性质, 诸如, 白度、不透明性、荧光、磷光, 或能够改善摩擦电性质的形成、能提高电导性、在酸性条件下,

能降低 SCC 微粒表面的溶解度、能提高微粒与阴离子纤维或表面的粘附性，或降低微粒的附聚和絮凝的倾向性。

5 9. 按照权利要求 7 的方法，其中制得的产品用一种或多种化学物质进行改性，该化学物质中含有阳离子：Mg、Zn、Al、Mn、Cu、或 Ba，或其中含有阴离子：Si、Ti、S、P、F，或该产品用多糖或明胶或其已知的改性剂进行改性。

10. 按照权利要求 9 的方法，其中的 Si-或 Ti-化合物是有机硅烷或有机钛酸盐，它们会水解并会沉淀在 SCC 微粒的表面，其作用象载体。

10 11. 按照权利要求 1-10 任一项的方法，该方法包括制备一种结构性碳酸钙产品，其中，结构性微粒的中心部分由碳酸钙微粒包围着，这些碳酸钙微粒的性质已经过改性得到提高，提高了光的散射和/或衍射。

15 12. 按照权利要求 1-10 任一项的方法，其中用于生产结构性微粒的水，由于改性的原因，含有水溶性有机化学物质和/或其聚合物形式的物质，这些物质已知能够限制结晶度的增长。

13. 按照权利要求 1-10 任一项的方法，其中的碳酸化反应是在流体介质中完成的，该流体介质中存在 100-10,000 体积份气体和蒸汽，1 体积份固体物质和 0.5-1 体积份水。

20

合成碳酸钙的制备和改进方法

本发明涉及一种在水存在下，从相应的包含氧化钙和/或氢氧化钙和二氧化碳的起始原料，制备基于碳酸钙的颜料的方法，特别是含有碳酸钙微粒的颜料微粒的制备方法，因此，为了改善其性质，要往微粒中另外加入一些物质，使其形成所述微粒。

按照本发明的方法，含氧化钙的起始原料在水存在下与碳酸盐离子和其它化学改性剂进行反应。或者，让其它化学改性剂以未反应的形式留在其余的原料中。该起始原料中也可包含干的熟 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，或是其中带有一些生石灰，或是相互混合在一起。

在许多工业领域，诸如，在造纸、塑料和医药工业中，碳酸钙，特别是沉淀碳酸钙的应用正日益普遍。其目的是将沉淀的碳酸钙（PCC）配制成细粉碎的纯颜料，其光学性质，例如，光泽度在许多应用中是很重要的性质。合成碳酸钙（SCC）是一个总称，也包括除传统的液相沉淀法外的其它制备方法。

已知有若干方法可用于生产 PCC。在我们的早期 FI 专利申请 No. 950411 中已提到过，用微细的熟石灰作原料，让晶体生长，基本上不用混合，并在达到一定的微粒粒度后，通过剧烈的搅拌使反应中断，即可制得极微细的 PCC 颜料。

在 FI 专利申请 No. 964132 中，上述方法通过对成核质量的粘度进行监控，以便找到中断微粒生长的合适时间，已经得到进一步的发展。

FI 专利申请 No. 971161 公开了氢氧化钙与二氧化碳在一个高密度的混合装置中进行碳酸化的方法，在该装置混合区的自由空间，上述的能强度大于 1000 kW/m^3 。

例如，已公布的 EP 专利申请 Nos. 0375 683 和 0640 095 中，曾描述过碳酸钙在外来微粒表面沉淀的作用。

通过上述方法，可制得淤浆状的 PCC 产品，如果想得到完全干燥的产品，就必须对该产品进行过滤。

本发明的目的是提供一种技术方案，不必通过，例如过滤方法，将产品首先从淤浆中分离出来，即可直接生产出粉末状的 PCC。本发

明的目的还在于在该制备方法的同时，通过将所需的改性化学物质一起加入，提供一种容易改善 PCC 产品性质的方法。

我们曾进行过旨在制备尽可能微细的碳酸钙的试验。该试验令我们意外地发现，在合成的中间阶段，形成离子所需的水分与以往的经验 and 认识相比是非常少的。如果我们自己不局限于某些既定的理论，那么，这种现象我们似乎可以用下面的事实来解释：即使少量的水仅能够溶解极少量该离子形成过程中所需的可溶性离子，那么该方法极大的质量传递速率也能补偿正常沉淀所需的水量。

该发明是基于这样一种概念：诸如石灰，即氧化钙的熟化和熟石灰的碳酸化这些相继的方法，是在一种高能的装置中完成的，该装置中高强能量所提供的湍流取代了基于仅是液体和气体扩散的缓慢方法。该方法的反应是在最大的干物质含量，即在粉末状态下进行的，结果，其最终产品无须采用，例如，过滤或其它方法来浓缩，但该最终产品可用作为，例如，纸张的填料和涂复材料的淤浆的生产。一般来说，值得指出的是，在碳酸化反应过程中，至少有 20 体积份气体/每体积份由水和固体物质形成的悬浮物 [主要是 CaO ， Ca(OH)_2 和 Ca(CO)_3]。实际上，水的需要量只相当于反应过程中（在放热反应和/或过程温度的影响下）所蒸发的水量以及残留在碳酸钙产品中的水量，该产品的性质类似粉末。因此，当气体的温度为，例如，大约 100℃ 时，每重量份 Ca 起始原料只需要大约 0.8-1.2 重量份水。产品中水的最大残留量约为 40 %。在本发明的反应过程中，水（反应过程的水）是用作反应水和用于热传递/冷却。

正如已出版的 EP 专利申请 Nos. 0 375 683 和 0 604 095 中所公开的那样，按照本发明，碳酸钙并不沉淀在连续相中外来微粒的表面上。早期文献也没有对 PCC 制备过程建议，在氧化钙熟化之前，即可引发碳酸化过程。按照本发明，碳酸钙是直接由氧化钙或氢氧化钙生成的，不必经过非均匀的三相合成形式的中间阶段。在此上下文中，“三相合成”的意思是，在碳酸钙生成的过程中，存在着固相（氧化钙/氢氧化钙/碳酸钙）、液相（水和溶于水的任选改性剂）和气相（二氧化碳）。碳酸钙是在存在于固相表面的液相中生成的，同时碳酸钙也是从形成产生它的基质的固相中释放出来的。释放的碳酸钙晶体停止了不断增长，因为它们不再与反应的基质接触。微粒的释放是在三

种不同特性的影响下发生的：反应过程中固相的迅速增长；由于产生反应热引起温度的迅速提高；和设备中更进一步极强烈的湍流。

在高效混合的影响下，氧化钙的水合作用和水合部分的碳酸化作用一个紧接另一个地完成。然后，按照本发明，立即生成极小的微粒，该微粒又立即聚结成 20nm 的初级微粒，然后又附聚成坚固的 50nm 集聚体，再进一步产生疏松的 100nm 次级集聚体，整个过程相当于作用于微粒上的各种力之间的平衡。

这些力是，例如，由水的含量引起的毛细力，范德瓦尔斯力，由混合湍流引起的机械力和由 Z-电势引起的电力。由于该过程本身会使 pH 达到约 11 这样一个极合适的范围，所以，Z 电势的等电点是闭合的，而且对范得瓦尔斯力不存在很大的阻力。按照我们的计算和测量，微粒表面所生成的水层厚度为 1-5 个分子。所有的离子反应和非离子沉淀作用都是通过上述水层发生的。

更具体地说，本发明涉及一种在水存在下，从相应的包含氧化钙和/或氢氧化钙和二氧化碳的起始原料，制备基于碳酸钙的颜料的方法，其特征在于，氧化钙和/或氢氧化钙和二氧化碳是在流体状态中进行反应，其中，

- 将现成的颜料组分溶解于所用体积的水中，并且/或者该水中含有加入的、乳化的或悬浮的或胶状溶解的现成的颜料组分，
 - 在碳酸化反应过程中，气体的量为至少包含 20 体积份气体/每体积份由水和固体物形成的悬浮物，气体的体积至少比现成的颜料的体积大 20 倍，
 - 水是呈蒸汽状或雾状，水的量为当气体的温度约为 100℃ 时，包含 0.8-1.2 重量份水/每重量份 Ca 原料，
- 因此，生成的碳酸钙所含的水量是如此的小，以至于它的性质类似一种粉末。

按照本发明的方法，其中碳酸钙的生产是通过多段碳酸化过程完成的，其中，添加剂和任选的化学改性剂是在碳酸化第一步之后的早期加入到过程中的，以便提供一个涂复的非均相添加剂区。

按照本发明的方法，其中制得的产品用一种或多种化学物质进行改性，该化学物质中含有阳离子：Mg、Zn、Al、Mn、Cu、或 Ba，或其中含有阴离子：Si、Ti、S、P、F，或该产品用多糖或明胶或其已

知的改性剂进行改性。

按照本发明的方法，其中的 Si-或 Ti-化合物是有机硅烷或有机钛酸盐，它们会水解并会沉淀在 SCC 微粒的表面，其作用象载体。

按照本发明的方法，该方法包括制备一种结构性碳酸钙产品，
5 其中，结构性微粒的中心部分由碳酸钙微粒包围着，这些碳酸钙微粒的性质已经过改性得到提高，提高了光的散射和/或衍射。

按照本发明的方法，其中的碳酸化反应是在流体介质中完成的，该流体介质中存在 100-10,000 体积份气体和蒸汽，1 体积份固体物质和 0.5-1 体积份水。

10 本发明具有相当多的优点。例如，由原料至最终产品的单程生产时间只有几秒钟。本发明能产生多功能的过程，在该过程中，与早期技术方案相结合，只须极短的停留时间和很少的操作程序即可生产出理想的最终产品。同时，有可能去掉中间储存段，而且我们进一步发现，当经过处理的原料中干物质的含量比水高的时候，能达到高强度的混合。
15

该过程中水的性能是令人感到意外的。从所周知，汽态水是不能够使盐溶解的，但我们又知道，在表面性质（在目前合成碳酸钙的情况中）的影响下，水散开呈 1-5 分子厚层的大面积时，也不能起到溶剂的作用。这种意外现象提供了一种用以影响晶体结构的新选择。在
20 温度提高的影响下，当适量的水由于蒸发而转变成气态时，这种情况就会发生。

生成微粒的粒度可以例如，用 NaOH 或 H_2SO_4 ，通过调节 pH 范围来控制，也可改变混合强度和/或调节起始的水量来控制。按照本发明，该过程的起始原料中包含水、CaO/Ca(OH)₂ 和 CO₂。在这些物质
25 中，只有氧化钙和氢氧化钙是实际上可变的。按照本发明，最好使用原本就已熟化的 CaO 或采用所谓的干熟化法，在强烈的搅拌下于过程中进行熟化，以便使 Ca(OH)₂ 的结构变成多孔结构，当熟化期间的搅拌强度足够时，生成微粒的粒度为<3 微米，优选的是<1 微米。

通过上述三相非均匀合成方法生产的微粒是不透明的（即光没有
30 特定的反射方向），它的形态原来就是六方球方解石型。这种形态非常适用于纸张的涂复，因为可以得到很高的不透明度。

按照本发明生产的碳酸钙可以用于，具体地说，不仅可以用作纸

张和纸板的涂复颜料，而且可用作纸张和纸板的填料。此外，它还可用作聚合物，诸如塑料和橡胶的填料和颜料，还可用作涂料和类似的分散剂。该粉末状产品可以与水混合，形成一种理想干物质含量，例如，约为 60-80% 的混合物。

5 下面，将通过详细的描述和参照附图对本发明进行更严密的考查。

图 1 示出的是产品的生产原理，被碳酸化的微粒是氧化钙；

图 2 示出的是同样产品的生产机理，氢氧化钙微粒在反应过程中被碳酸化；和

10 图 3 通过示意图描述本发明优选实施方案的设备基本结构。

在本发明的过程中，产品不采用传统的沉淀方法，而是采用非均相合成方法生成。SCC（合成碳酸钙）这个词更能说明这种产品，因为其性质在基础粒子的细微结构、形态以及基础粒子非常窄的粒度分布方面，与传统 PCC 产品质量基本上是不同的。

15 均相合成微粒改性的含义是，原来溶解在伴生水中的可溶性物质会粘附到晶格上和/或粘附到生成微粒的非结晶基质上。可溶性物质不会形成自己的分离相，但是由于伴生游离水的减少所引起的该物质的溶解度下降，会迫使这些物质反向迁移至生成的微粒中。这些物质
20 可以以离子化形式存在或它们可以包含悬浮在过量水中的其它微粒，或包含乳化在上述水中的物质或胶质大分子化合物，诸如蛋白质或碳水化合物。这些离子一般都是平均地分布在该载体的内部和部分地分布在其表面。这些化合物是，例如，碳酸盐形式的 Ba-，Mg-，Zn-，Al-，Mn-，Co-和 Cu-化合物和通过阳离子化作用和加入阴离子而生成的
25 其它化合物。

在此上下文中，非均相改性的含义是，在该载体中形成诸如硫酸盐、硅酸盐（例如水玻璃）、硫化物、磷酸盐等亚相。这些包括原则上能从晶态的和非晶态的碳酸钙基体中分离出来的若干独立小区。

30 均相改性的目的是为无定型物质的结晶过程提供所需的构架，或改善例如，其发光现象或提高方解石的发光性质。均相改性的含义是，添加剂是处在晶格中或它们呈分离的分子存在，但它们自己没有形成分离的晶体或其它无定形区。

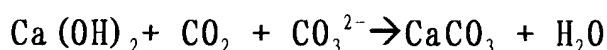
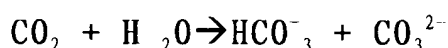
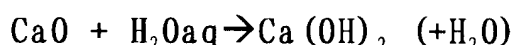
非均相改性的目的是在晶体或无定形基质之间引入外部物质。这些外部物质改变了光的运动，它们使干扰物继续结晶或它们会影响碳酸钙的化学性质，例如，溶解度或表面特性，这会提高 SCC 与，例如，分散剂、定型剂、润滑剂或着色剂的亲合力，它们可用于（并非限定本发明的应用范围）进一步提高白度，诸如 1, 2-二苯乙烯衍生物，和提高荧光性，诸如，硫化锌（Cu 激活的）或部分或全部涂复该粒子，提高对于溶解的稳定性，诸如磷酸盐或氟化物，或提高分散性和降低附聚作用，诸如聚丙烯酸盐、聚丙烯酸酰胺、淀粉和阳离子淀粉。某些有机金属化合物形成碱性化合物，其中这些碱性化合物含有会在水和醇中水解的烷氧基化合物，这些烷氧基化合物非常适用于这一目的，因为它使 SCC 粒子的表面带有交联的涂层，其中包含，例如，二氧化钛或二氧化硅。还有许多其它的可能性，但在此就不能详细地讨论了。发明目的已经表明，采用该方法有可能添加无数的附加添加剂和涂料，这是已知的其它方法所不容易达到的。

制得的 PCC 产品是粉末状的。就本发明来说，这就意味着，它可通过吹气试验来进行吹气分离。该产品不含游离水，其干物质含量大于 60%，优选 80-100%。

本发明的方法被分成各种不同的实施方案，所有过程的物料通过速度一般都很快，并具有所需的高强度的混合过程。

一般来说，生石灰和水在一个强有力的混合器中在流体状态下混合。流体中的主要部分是含固体物质和液体（分散剂+气溶胶）的气体。流体中的气相量至少为 20 体积份/每一体积份悬浮液，液相的量为 1-20 份/每份固体物相。高强度混合过程最好在流体介质中运行，其中一般会有，例如，1000-10,000 体积份气体和蒸汽/湿气和 1 份固体物和 0.5-2 份水，上述的份均以体积表示。在这种流体中的处理并未发现由此引起对粘度的限制或其它现象，诸如在中间相中原料的难以输送等。如果要想得到粉末状产品的话，可以往反应中加入更多的水，但要特别注意确保蒸发过程或相应的除水过程。

本发明的方法是通过如下反应步骤完成的：



将溶解的改性剂和添加剂与石灰的熟化水一起送至生成的微粒中及其表面上。纳米级聚集体和附聚体的生成机理也在附图 1 和 2 中示出。

在碳酸化作用期间，氧化钙（图 1）与水 and 二氧化碳一起受到强烈的搅拌，因此它的表层成为水合物，并由于该水合作用的结果而得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并立即成为碳酸盐。由该反应得到的碳酸钙质量是均匀的。也就是说，在碳酸化过程中产生了非常细的 PCC 微粒或相应地苛化到石灰微粒的表面上。但是，由于混合设备所产生的湍流、冲击能和生成热，这些微粒便会脱离氧化钙或氢氧化钙微粒的表面。它们不会独自留在混合器流体中，大部分粒子很快会结成较大的微粒聚集体或结成约 10-30 颗粒子，典型的是约 15-20 颗粒子的粉团。其颗粒度约为 40-100 nm。这些聚集体会形成附聚物，即，成葡萄串一样的细粉束，其中约含 500-600 个相互结合在一起的聚集体。附聚物的粒度约为 100-1000 nm，例如，约 500 nm。它们相当坚固，能经受得住反应器的湍流。当较大较疏松的附聚物增长的时候，湍流便会下降。调节 pH 值，使粒子的 Z 电势尽可能地低，通过这种方法即可形成附聚物。图 2 中的实施方案类似于上述内容。但其不同之处在于所用的起始原料是氢氧化钙，而不是氧化钙。

本发明产品的颗粒度分布是相当严格的，这是因为对微粒形成的过程进行了精确控制的缘故。因此，实际上有 90% 或甚至 95% 的微粒粒度小于 500 nm。

如上所述，往过程中加入添加剂，使形成的粒子得到理想的性质，这样，就可改善 PCC 产品的性质，诸如，白度、不透明性、荧光、磷光，该添加剂能改善摩擦电性质的形成，提高电导性，降低 SCC 微粒表面在酸条件下的溶解度，提高微粒与阴离子纤维或表面的粘结性，或降低微粒变成附聚物或絮凝物的倾向性。在图 1 和图 2 中，以字母 M 表示化学改性剂。

实际上，本发明的设备是将几个大功率的混合器/研磨机串联在一起，形成一个级联，其中至少在第一阶段，至少有部分氧化钙发生了水合作用，此后立即或与此同时导入能引起碳酸化作用的试剂-二氧化碳。这些氧化钙也可以分开熟化，但该特点并非限定本发明的特征。

从往设备中送入氧化钙原料到从设备中取出成品的全过程，最长时间为 5 秒，最短为 0.1 秒，一般为 1.5-3 秒。

如上所述，该过程中产生的碳酸钙微粒并不是结晶体，因为在这样短的开始反应时间内是不能发生正常的结晶作用的。它们是属于所谓的六方球方解石类别，即无定形的碳酸钙。这种无定形性以及同时产生的完全的圆形、球形以及非常精确的相同的粒度分布说明，每个个别粒子的表面能都是相同的。因此，它们在抗结晶过程和溶解过程中是稳定的，此外，在结晶成一种热力学上更加稳定的新形态时也是稳定的。

该过程可进一步用于制备结构性颜料，因此要另外往起始原料，CaO 和/或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中加入其它现成的颜料，诸如，高岭土、滑石、白垩、PCC 或 TiO_2 。然后，至少有一部分生成的 20nm 的基本微粒附着到制成的载体颜料的表面，而其它部分则形成自己的聚集体。小的 SCC 微粒（20nm）容易附着的摩擦机械点和摩擦电点，由于冲击和磨碎而在涂复的微粒上形成。这种结构性颜料具有优异的不透明性，特别是，如果涂复过的载体微粒的折射率高于生成的 SCC 微粒的时候。折射率之间的差异和微粒之间充气空间的差异，这两者为该微粒提供了优异的光学性质。此外，这些空间是印刷油墨极好的毛细吸附点，因为它们可防止油墨的横向转移。这意味着“干”得快，而且印刷清晰。

优选的涂复微粒是 TiO_2 和 Al_2O_3 ，氧化铝要便宜的多，这样，其经济效果就较好。如果除 CaCO_3 外，对基本微粒作进一步的改性，例如，让其含有分离相，在这种情况下，它会使其光学性质更好。

众所周知，从各种材料工艺角度来看，随着时间的推移，无定形材料有形成结晶相的倾向，因为晶体的能量水平比无定形物质的低。人们更进一步得知，无定形物质中存在的结晶部分会改变光的运动（密度、不同的折射率）。在某些情况下，这个特点也许证明是有用的，或是因为光学上，或是因为碳酸钙微粒的溶解度发生了变化；晶体的溶解速度比无定形物质慢得多。结晶度可通过熟化作用来调节（=时间×温度）或通过杂质来限制，该杂质中已知通常都包含有机化学物质，典型的是溶解在水中的糖、乙二醇、聚乙二醇、多糖，醇等。就预期的更进一步的应用而言，结晶度的熟化和结晶度的限制两者各有优点。按照本发明的方法，只加入少量上述添加剂就有可能使结晶度

受到限制。

图 3 示出本发明所用设备的实施方案示意图。图 3 中所用的参照号如下：

- 1 二氧化碳容器
- 5 2 氧气瓶
- 3 丙烷容器
- 4 石灰石原料
- 5 石灰石储料漏斗
- 6 输送带和称量
- 10 7 石灰石研磨
- 8 石灰石烧制
- 9 碎石灰石和循环气体的预热
- 10 生石灰和二氧化碳的冷却
- 11 热载体的处理设备
- 15 11a 热载体的升降器
- 11b 热载体筛
- 11c 热载体的调节螺丝
- 12 换热器
- 13 熟化
- 20 14 碳酸化设备
- 15 稳定过程；微粒的摩擦电装料设备
- 16 摩擦电带电微粒的接地和接受罐
- 17 喷水冷凝系统
- 18 PCC 粉末
- 25 19 冷凝水
- 20 水的预处理
- 21 循环气/二氧化碳

在图 3 的 PCC 生产设备的叙述中，其制备过程是基于碳酸化作用。该设备包括这样一个部分（参照号 4-7），其中的原料，即石灰石受到机械处理，一个石灰石燃烧装置（参照号 8-12），一个碳酸化装置（参照号 13-16）和气体的回收和循环（参照号 17-21）。此外，该设备还包括原料二氧化碳（参照号 1）、氧气（2）和丙烷（3）的容器。

储料漏斗 5 中的碎石灰石，沿管线 4 送入，可任选进行预热，必要时可往石灰石中加入一些雪和冰让其融化。输送带将石灰石输送到输送带的称 6 上。通过调节输送带的速度来调节进入过程的石灰石量。输送带上装有一个金属检测器，用以检测可能存在的金属物质，将其分离出来并送入废物桶。

此后，将经过称量的石灰石送入研磨机 7，在此，石灰石由一个两级冲击粉磨机进行研磨，得到石灰粉，90% 微粒的颗粒度小于 $90\mu\text{m}$ 。用鼓风机将粉末从研磨机 7 送往预热器 9、10。从喷淋冷凝器 17 中将另外一部分气体送入鼓风机的吸气端。

粉末状石灰石在热处理装置（换热器 9、10）中进行预热，石灰石在换热器部分 9 加热，煅石灰（氧化钙）和二氧化碳在上部 10 冷却。在预热器部分 9，热的（ $800-900^{\circ}\text{C}$ ）传热物质向下流入换热器的中间槽，而流态化的石灰粉被吹经按对流原理形成的各种相的床层。当到达换热器时，该流体的温度为 $20-100^{\circ}\text{C}$ ，在换热器中提高至约 700°C 。与此同时，传热物质的温度降至约 200°C 。

然后，经过预热的石灰粉送至烧石灰段 8，在此，将二氧化碳从碳酸钙中分离出来，以便按下述方程式生产出煅石灰，即氧化钙： $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 。燃烧是在流体管线 8 中进行的，在此，用燃烧器将微粒的温度提高至约 $900-1400^{\circ}\text{C}$ 。在燃烧器中，丙烷与氧气一起燃烧，因此，二氧化碳和蒸汽通过 $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ 的反应释放出来。丙烷是从丙烷容器 3 中取出来燃烧的，氧气从氧气瓶 2 中取出，这里的氧气已与空气分离，例如，利用分子筛进行分离，生产出纯氧，其压力为，例如，2 巴。

从石灰石预热段 9 出来的冷的传热物质，通过上升输送带 11a 循环返回预热设备 9、10。从输送带得到的物料在通过调节螺丝返回冷却段 10 之前，先用 11b 过筛。

1-5mm 的碎石灰可用做传热物质。从冷却段 10 得到的煅石灰粉用鼓风机 12 并经换热器送去碳酸化。换热器冷却段 10 的流体流速用鼓风机进行同步调节。

如果需要，氧化钙可在熟化装置 13 中进行熟化，要往该装置中加入水（参见图 2 的实施方案）。在任选的熟化之后，碳酸化的原料被送往碳酸化装置 14。该装置包含若干冲击粉磨型湍流混合器，它们

是串联在一起的，以便在级联中形成一组阶段。在每个阶段中，该阶段的产品都可得到改性。该过程基本上是一种平行的流动过程，其中的所有反应物都是以同一方向运动的。决定产品干物质含量的水被加到碳酸化装置的所希望的步骤中。

- 5 从碳酸化过程 14 得到的产品，即沉淀的碳酸钙 (PCC) 从流态气体 (H_2O+CO_2) 中分离出来。

碳酸化过程的流态气体，即，水和二氧化碳在喷水冷凝系统中回收，该系统包含冷凝喷水段、水滴分离器和冷凝器。在冷凝喷水段，气体用水进行喷淋冷却，水蒸气冷凝成水。水滴分离器是用于防止水滴上行至分离器的上部，冷凝器是用于冷却进入循环过程的二氧化碳。冷凝器中回收的未冷凝气体经管线 21 返回过程使用，冷凝水则从冷凝器 19 的底部除去。收集到的二氧化碳可以，例如，通过管线 22 进入碳酸化过程 14 和换热器 9、10，用作传热介质的清洁的鼓风机气体和用作石灰石的载气。

- 15 希望得到的产品，即沉淀的碳酸钙 (PCC) 当作干的 PCC 粉末 18 回收。若有必要，可从水预处理设备 20 往接受器 16 中加入水，进行淤浆化，水预处理设备是用于，例如，从水中脱除离子。

接受器 16 的操作过程如下：

本过程能提供一种粉碎得非常细的干粉末。从原理上讲，这种粉末会产生大量的粉尘，从载气中回收这种粉末是个难题。但令人感到意外的是，本发明仅采用了一种简单的技术方案竟解决了上述难题。业已发现，如果最后混合阶段的 PCC 粉末足够干 (>95%) 的话，微粒在混合的作用下会因摩擦而带电荷，因此它们不会附聚，因为它们都带有同一极性的电荷。接受器 16 可以包括一个旋风分离器或一个接收粉尘载气的简单容器，当该接受器接地的时候，微粒便会移至容器的器壁，它们的电荷便会放电，微粒便会集聚在容器的底部。在试验过程中，其影响是如此地有效，以至于安装在接受器 16 之后用于清洗固体微粒中气体的喷淋洗涤器 17 只能回收到粉尘总处理量的约 0.5-2%。

- 30 为了提高上述最后混合阶段的摩擦电效果，可让产品与陶瓷材料的表面接触。例如，将陶瓷材料组成旋转翼状材料或用由这种材料组成的表层来涂复，即可实现这一目的。

即使在该过程之后 PCC 通常呈现为一种粉末，但是，若从过程外部往循环气中另外加入一些热量，就有可能提高干物质的含量。该热量是用于加热循环气，以便从生成的微粒中蒸发掉更多的水分。在微粒分离之后，过程的循环气被冷却下来，以便除去其中蒸发的多余水分，这些水可以循环回到被送入过程的原料中。

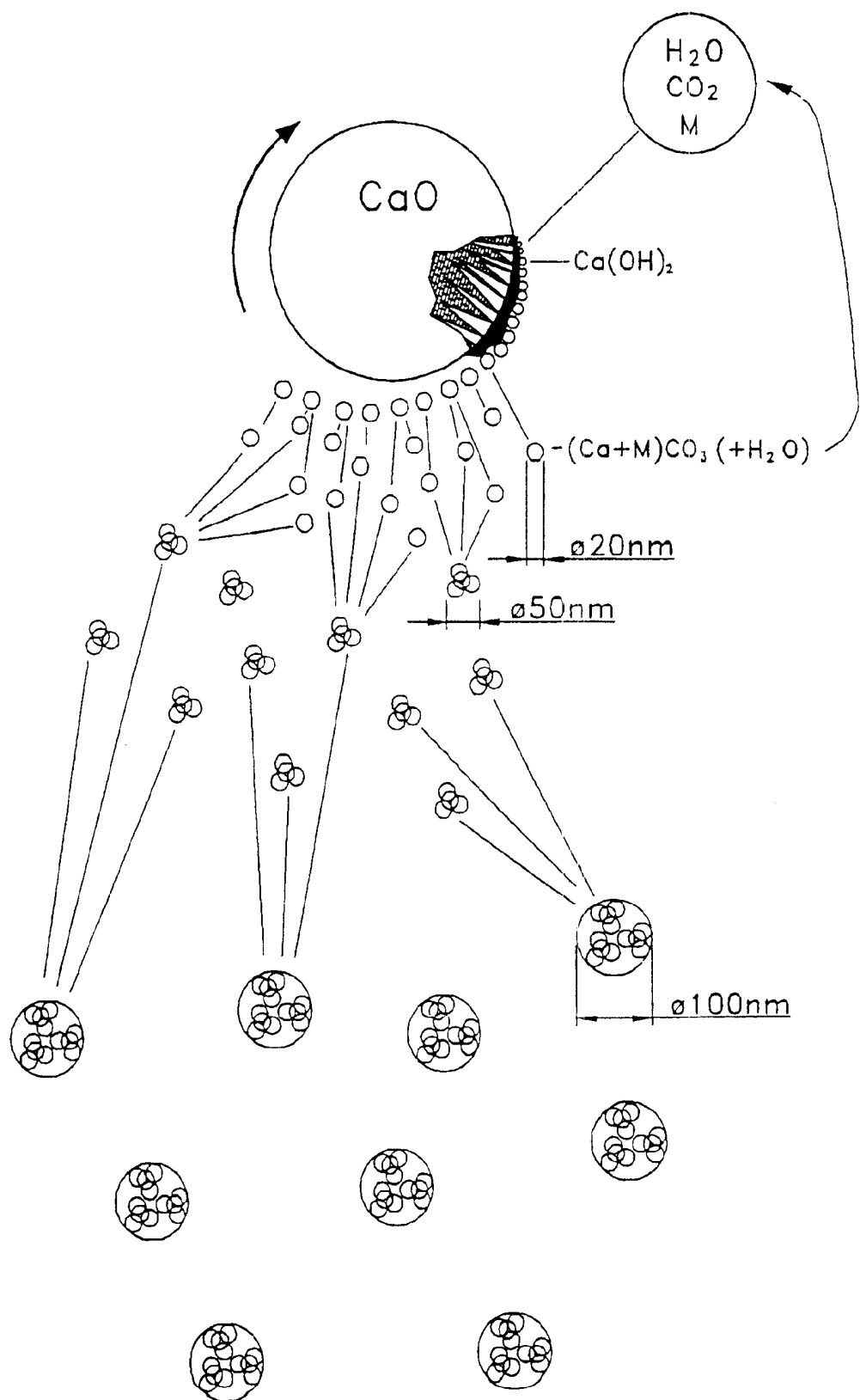


图 1

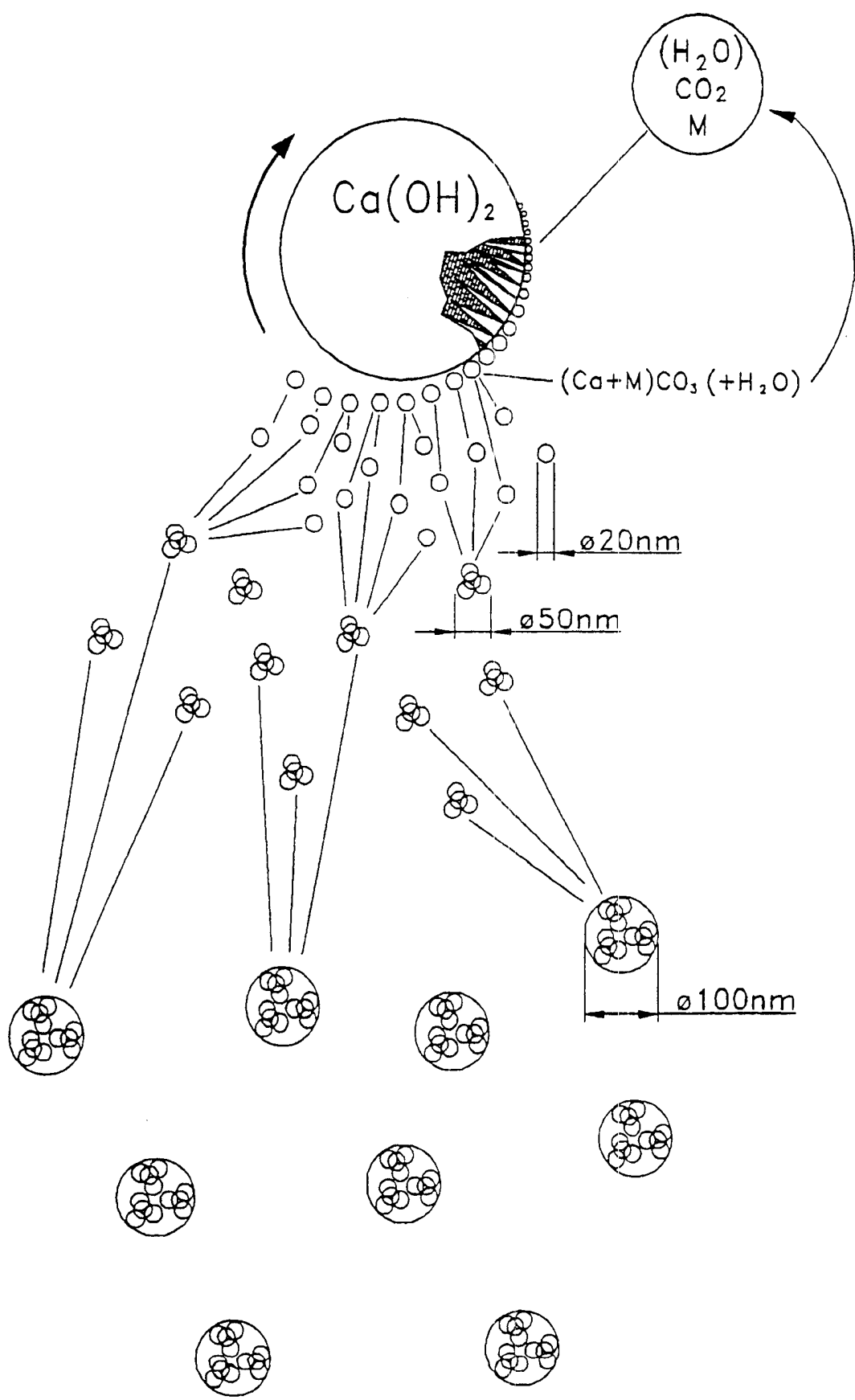


图 2

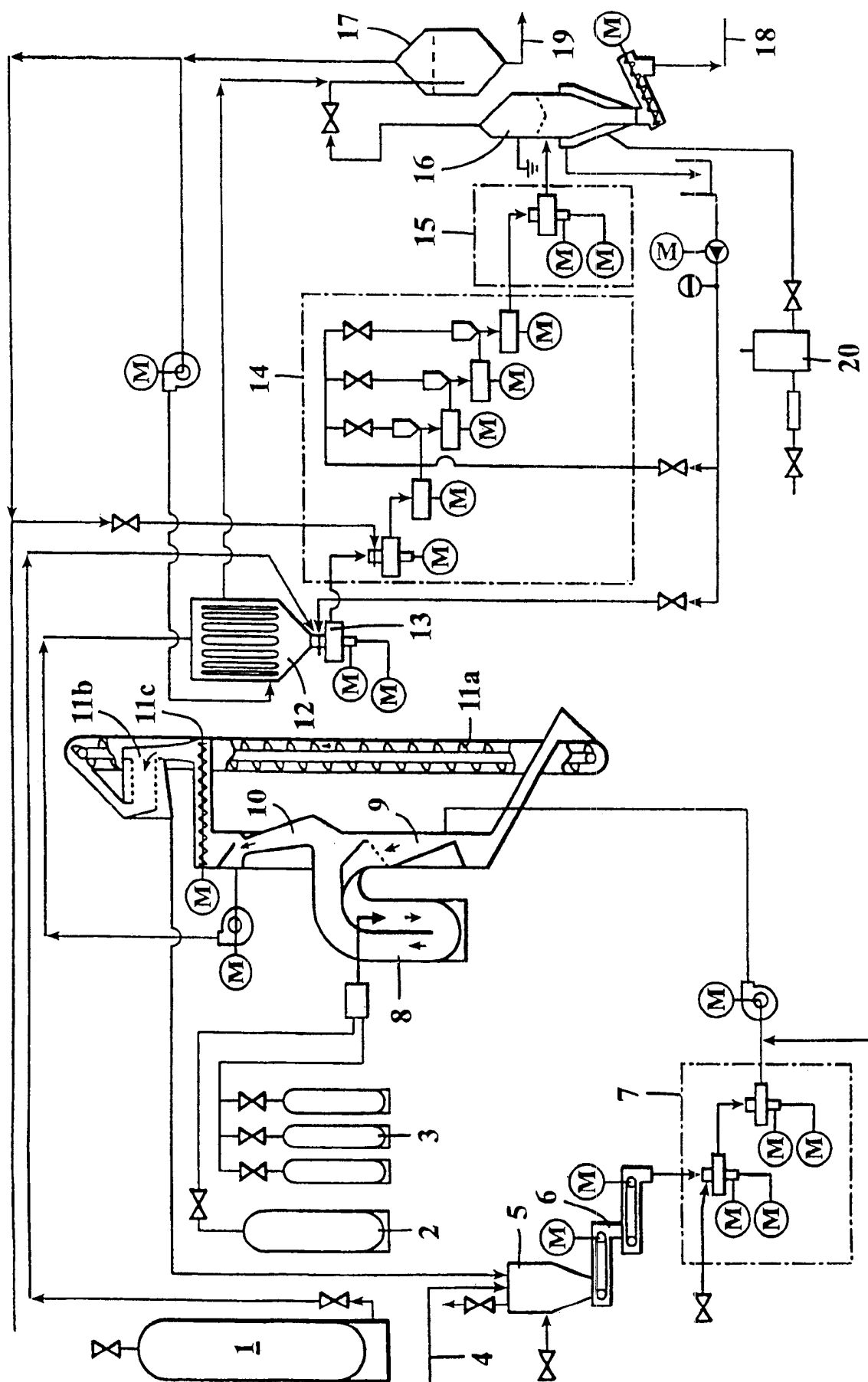


图 3