

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98807381.1

[45]授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11]授权公告号 CN 1090153C

[22]申请日 1998.5.8

[21]申请号 98807381.1

[30]优先权

[32]1997.5.21 [33]US [31]08/859871

[86]国际申请 PCT/US98/09019 1998.5.8

[87]国际公布 WO98/52870 英 1998.11.26

[85]进入国家阶段日期 2000.1.19

[73]专利权人 英格瓷国际有限公司

地址 美国乔治亚州

[72]发明人 S·M·福蒂埃 B·杰克逊

审查员 王金瑞

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

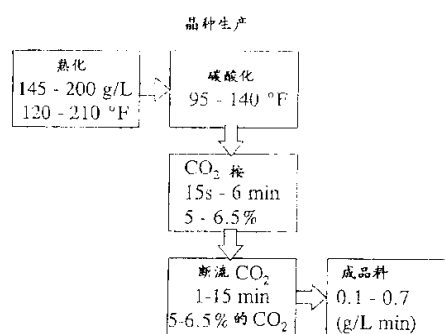
代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 霰石碳酸钙的引晶及其产物

[57]摘要

工业规模生产细粒霰石沉淀碳酸钙是通过引晶粗粒霰石沉淀碳酸钙。生产粗粒引晶物质是通过产生 0.1 - 0.6g/L min 的碳酸钙以后,在反应的早期中断向生石灰浆料供应二氧化碳以使晶体接着发生晶核形成然后持续以 0.1g/L min - 0.6g/L min 的反应速率供应二氧化碳。这种粗粒引晶物质具有小于 30000cm²/g Blaine 表面积,其固体是 35 - 70 重量%的霰石,并基于待引晶的物料的浆料总重,以约 1 重量%加到接着发生的批料浆料中。对于已引晶的批料来说,以高达 1.8g/L min 的反应速率按工业规模进行碳酸化,结果形成细粒霰石产物。这种最终已引晶的产物无需研磨,具有的固体中霰石的重量%大于 90,其中等粒度介于 0.30 - 约 0.5 微米,约 60 - 70 重量%颗粒小于相当球形直径 0.5 微米的粒度分布,和大于 35000cm²/g 的 Blaine 表面积。



权 利 要 求 书

1. 一种霏石的生产方法, 包括

向一种熟化的石灰浆中引入第一沉淀碳酸钙霏石颗粒, 所述颗粒中
5 中 小 于 $0.5\mu\text{m}$ 的质量部分小于固体重量百分数的 50%, 其中第一霏石
颗粒的总重量为熟化的石灰浆总重量的约 0.1-5.0%; 以及

将所述熟化的石灰浆碳酸化, 以产生含有第二沉淀碳酸钙霏石颗粒
的沉淀碳酸钙固体, 所述沉淀碳酸钙霏石颗粒中 小 于 $0.5\mu\text{m}$ 的质量
部分大于等于固体重量的 50%.

2. 权利要求 1 的霏石的生产方法, 其中第一霏石颗粒的中间粒度
10 大 于 $0.5\mu\text{m}$, 第二霏石颗粒的中间粒度在 0.3 至 $0.5\mu\text{m}$ 之间.

3. 权利要求 1 的霏石的生产方法, 其中的固体包含 90% 或以上的
的霏石.

4. 权利要求 1 的霏石的生产方法, 其中对所述熟化的石灰浆进行
碳酸化的速度是每分钟从每升熟化的石灰浆中产生约 0.1g 至约 0.2g
15 碳酸钙, 并且直至该熟化的石灰浆的 pH 值达到小于约 8.5 为止.

5. 权利要求 4 的霏石的生产方法, 其中对所熟化的石灰浆进行碳
酸化的速率是约 1.8g/L min 的反应速率.

6. 权利要求 1 的霏石的生产方法, 其中的第二霏石颗粒的平均粒
度为小于 $0.50\mu\text{m}$, 颗粒分布为约 70% (重量) 的颗粒为小于 $0.5\mu\text{m}$.

20 7. 权利要求 1 的霏石的生产方法, 其中对所述熟化的石灰浆的碳
酸化是用浓度为约 10% - 约 20% 的二氧化碳气体进行的.

8. 权利要求 1 的霏石的生产方法, 其中向所述熟化的石灰浆引入
的第一沉淀碳酸钙霏石颗粒占所述熟化的石灰浆总重量的约 1.0%.

25 9. 权利要求 1 的霏石的生产方法, 其中向所述熟化的石灰浆引入
的第一霏石颗粒是作为该熟化的石灰浆的引晶组分, 该引晶熟化的石
灰浆包含的固体中, 固体总质量的约 30 至 70% (重量) 是第一霏石
颗粒.

说明书

霰石碳酸钙的引晶及其产物

技术领域

- 5 本发明涉及沉淀碳酸钙，更准确地说，涉及工业规模生产细粒霰石沉淀碳酸钙的方法以及由该法得到的产物。

背景技术

- 10 霰石是碳酸钙的一种形式，具有针状结晶和在很大程度上依赖于针状晶体长度的物理性能。制造出的一些霰石是由致密的针簇组成的，其中单个的针长是如此的小，以致于在光学显微镜下也看不见。这种产物作为填料和颜料，在药品中、洁齿剂中找到用途。霰石通过分析试验法如 X-射线衍射测量法或莫尔盐法可与方解石，沉淀碳酸钙的稳定形式区分开来。

- 15 目前能制造出一些晶体粒度高达 50 微米以上的针状晶体长度的霰石。粒度这样大的霰石可作为助滤剂，在化妆品中，作填料和作为矿物粉末替代品使用。在某种程度上可以改变霰石针状晶体的长度以适应任意特定的用途。例如作为原料糖液的助滤剂时，针长范围优选为 10-25 微米，而作填料和其他用途时，则要求较小的粒度。

- 20 在造纸中，碳酸钙可用于涂料场合和作为涂于纸上用来提高白度，挠性以及改进纸书写性的填料使用。若作为填料使用时，主要的优点是改进白度，不透明性和纤维代用品。若用于涂料场合时，沉淀碳酸钙颜料被涂于纸上，其方法是使纸涂上含沉淀碳酸钙和粘合剂的含水浆料。

- 25 作为填料颜料或在造纸中的涂料场合下使用，碳酸钙或以霰石型或以方解石型，但都是沉淀碳酸钙，其中碳酸钙颜料可通过控制化学反应制造。沉淀碳酸钙的制造方法包括熟化步骤，即把石灰和水混合在一起形成浆料，接着是碳酸化步骤，浆料在此步骤中被转移至碳酸化器，再把二氧化碳气体用于浆料沉淀出碳酸钙。之后浆料经过筛选工艺以除去杂质，再转移至储藏库或造纸厂用于预定用途的最终处理。

- 30 当沉淀碳酸钙用于纸的填料时，通常是以细小粒度形式制造碳酸钙，它的中等粒度介于 $0.3-0.5\mu$ ，之后脱水，或以干燥产品或以高固浆料送至造纸厂，他们既可以通过把干燥产品与适量粘合剂混合在能得到预定稠度的足够水中重新制浆，或“照原来样子”使用高固浆料。

为了获得碳酸钙的霰石型与碳酸钙沉淀或碳酸钙组合物沉淀，有关的现有技术实例公开在 U. S. 专利 3, 627, 480; 3, 669, 620; 3, 869, 299; 4, 244, 933; 4, 824, 654; 5, 230, 734; 和 5, 232, 678; 以及日本专利 09181286; 91210498; 7894920; 63256514; 8889705 和 2302317 中。这些方法不涉及一种引晶物质。

沉淀碳酸钙在作填料或涂层颜料的纸制品生产中优于研磨的碳酸钙，因其形态、粒度和粒度分布能加以控制。这些特征当用于造纸工业时是重要的。对沉淀碳酸钙的需求与日俱增。按理说，应提高生产沉淀碳酸钙的生产率以满足这种需要。

人们认为现代霰石沉淀工艺方面的问题之一与晶核形成现象有关，原因在于晶核形成的行为难以控制。若晶核形成的速率过慢，会使制出的各批料就霰石在沉淀产物中的百分比不一致，并且形成的晶核过少会导致粗长的晶体，为了获得造纸场合所要求的粒度和粒度分布，必须研磨工艺。固有的、细长型霰石至少在粘度方面带来问题，并且作为“过慢”的晶核形成速率，调合的粘度以及与当今碳酸钙霰石型沉淀工艺有关的 pH 难题的结果的粗长晶体方面也带来问题。另外，若晶核形成速率过低，晶体后来的生长将会产生粗晶体。

已知引晶对控制晶核形成是有效的并且为通用方法。通常，在晶体生长工艺方面这种技术是众所周知的，另外这种技术在制备沉淀碳酸钙方面也为众所周知。

U. S. 专利 3, 197, 322 公开了这样一种用于沉淀碳酸钙的引晶方法。该法包括 (a) 通过以各种比例混合来自以前分批制备的碳酸钙 (CaCO_3) 晶体、氯化钙 (CaCl_2) 和熟化的煅烧白云石，而制成含水浆料，其中所述熟化煅烧白云石是氧化镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 和氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 的混合物; (b) 碳酸化含水浆料; 和 (c) 过滤，洗涤和泵吸产物。按与已引晶混合物相同程序制备晶种混合物，该混合物是先前碳酸化的含 CaCO_3 晶体的混合物。最终浆料由介于 15 - 80 重量%的霰石组成，霰石具有 0.8 - 1.2 微米的中等粒度，小于 0.6 微米的介于约 25 和 40 重量%，大于 2.0 微米的至少 13 重量%，并且于室温下稀释至总固体约 65 % 时具有约 4.0 泊的粘度。这些性能和/或特性用于纸涂料时是理想的，但是，在某些要求“高光泽”的场合下，因为仅有约 50 重量%的霰石固体小于 0.5 微米，这种产物是不合适的。对于高光泽场合来说，晶体的

质量分数要求小于 0.5 微米的 $\geq 50\%$ 。

与经过引晶沉淀霰石有关的另外现有技术的方法是 U. S. 专利 5,164,172 和日本专利 04321515; 89167267; 04224110 和 81135220。这类现有技术大部分的公开内容都涉及生产非纸场合用的长针状霰石，而且几乎所有的专利都牵涉到在碳酸化前使用磷酸。

用引晶物质沉淀碳酸钙成为霰石型的现有技术方法仍证明该类方法令人不满意，尤其在工业规模上使用，因为来自不同批料的产物性能趋于不一致，而且晶核形成速率一般过慢，结果由于形成的晶核过少使晶体变粗，这就意味着最终产物不得不进行研磨。由于现有技术方法中存在一些 10 问题，使生产和投资费用提高到了不经济的程度。另外，沉淀工艺中使用某些类别的石灰不易使霰石晶核生成。

本发明人认为这些问题通过提高晶核形成速率能得到调整。若反应过程早期能产生足够的霰石晶核，就能提高反应速度，由此降低生产和投资费用。晶核形成速率的提高应导致霰石针状晶体的粒度减小，因为 15 粒度是随着晶核形成速率变化的。针状晶体的粒度缩小意味着霰石不必研磨，也就意味着产物的浆料类型具有较低粘度和较好的可控 pH，因为已知研磨过程趋于释放石灰，而石灰能提高浆料的粘度和 pH 值。消除研磨步骤就能去除再次碳酸化产物的要求，从而抵消研磨带来的消极影响。这样，可缩短沉淀碳酸钙的处理工艺，由此有助于降低生产成本。

20 发明内容

现已发现，获得令人满意的结果可通过首先经过沉淀碳酸钙工艺包括碳酸化制备引晶物质，再把这种引晶物质用在适于工业化生产用于造纸工业中的霰石型的前体工艺过程中。

本发明涉及通过用粗粒霰石 PCC 引晶工业化规模生产细粒霰石来沉淀碳酸钙 (PCC) 的方法。对于本发明来说，细粒霰石的定义为颗粒粒度小 25 于 0.5μ 大于或等于 50% ，优选 $60-80$ 重量%的固体，且中等粒度介于 0.3 和 0.5μ ，优选介于 0.3 和 0.4μ 。粗粒霰石的定义为具有小于 0.5μ 的颗粒部分小于 50% ，且中等粒度大于 0.5μ 。本发明方法首先涉及生产 Blaine 表面积小于 $30000\text{cm}^2/\text{g}$ 的粗粒引晶物质。生产这种粗粒引晶 30 物质是通过在反应过程中早期中断向生石灰浆供应二氧化碳，在短期 ($1-5$ 分钟) 内以约 $0.1-0.6\text{g/L min}$ 生产碳酸钙后，再以约 $0.1-0.6\text{g/L min}$ 的反应速率持续碳酸化步骤。这种粗粒引晶物质具有小于

30,000cm²/g 的 Blaine 表面积，其固体是占 40-70 重量%的霰石。然后把这种引晶物质以基于浆料重量大约 1 重量%加到熟石灰浆的后来的批料中。这些后来的批料再成为已引晶物料。已引晶批料碳酸化以高达约 1.8 g/L min 的工业规模相当高的反应速度进行，结果产生细粒霰石产物。浆料中氧化钙生石灰 (CaO) 的浓度约为 120 g/L，但浓度高达约 200 g/L 也是可能的。熟化温度可约 38℃ - 约 90℃ 或约 48.9℃ (120°F) - 约 98.9℃ (210°F)，而且在整个碳酸化步骤中碳酸化温度可以约 50℃ 或 48.9℃ (120°F)。最终细粒霰石产物具有霰石大于 90 重量%，中等粒度介于约 0.30 - 约 0.5 微米，粒度分布为约 70 重量%的颗粒小于 0.5 微米 (e. s. d.) 且 Blaine 表面积大于 35,000cm²/g。

存在由本发明的方法获得的一些优点，这些优点是：1) 在最终已引晶的产物中产生高百分比的霰石，也就是说，浆料中有大于 90% 的固体是霰石。2) 能达到较高的反应速率，从而导致生产率提高，也就降低了投资费用和操作费用。3) 产生针状晶体较短的霰石。较短的针状晶体能降低浆料的粘度，使后结晶处理如过筛、用泵抽吸、脱水更容易些。最重要的是，较短的针状晶体可消除为达到造纸用途中所要求的粒度特性研磨最终产物的要求。消除研磨步骤还可把现有技术中未加入晶种生产霰石法中可能遇到的问题减至最低程度。

尽管对现有技术中的一些问题实质不完全理解，但可以推理磨砂步骤可以释放游离的石灰，它以十等分的重量%含量存在于所有的沉淀的碳酸钙中，石灰由于释放氢氧化物离子而迫使浆料的 pH 最高达 10-12，并且游离的石灰倾向于提高浆料的粘度，由于浆料中的分散剂分子与钙离子桥接，所述粘度可达 1000 cps 左右的布鲁克菲尔德 (Brookfield) 粘度。对于浆料来说 pH 值 10-12 时，大多数造纸场合都不能接受，因为制纸时一般要求 pH 值为 9-10，并且高粘度值使浆料不能用泵抽吸用于储藏和/或运送。

本发明的目的在于生产用作引晶物质的粗粒霰石沉淀碳酸钙的方法，其步骤包括：

- 以连续熟化工艺熟化氧化钙生石灰，产生熟化石灰浆；
- 碳酸化所述浆料一段较短的时间，以启动反应；
- 中断向所述浆料供应二氧化碳气体，其时间间隔允许霰石晶体的晶核形成；和

连续碳酸化所述浆料直到碳酸钙以预定的反应速率再次沉淀和所述浆料的 pH 小于约 8.5 为止。

本发明还涉及能被用作引晶物质的粗粒产物，它具有约 30 - 约 70 重量 % 的霰石固体和小于约 30,000cm²/g 的 Blaine 表面积。

5 本发明还涉及生产细粒霰石产物的方法，该法的步骤包括向待引晶的碳酸钙物料的浆料中引入粗粒产物，并使浆料碳酸化直到碳酸钙以大致等于或高于能产生粗粒霰石产物的反应速率沉淀为止。

10 本发明还涉及细粒霰石产物，其平均粒度小于 0.50 微米，粒度分布是大约 70 重量 % 的颗粒小于相当球形直径 0.5 微米，固体霰石占大于 90 重量 %，且 Blaine 表面积大于 35,000cm²/g。

根据下面对本发明和权利要求书的描述，所属领域一般技术人员将会更好的正确评价和理解本发明的这些和其它目的。

附图说明

图 1 是生产用于已引晶批料的引晶物质的方法流程图。

15 图 2 是通过使用引晶物质生产已引晶批料的方法流程图。

图 3 是已引晶批料产物 CN7049 号的 SEM 照片。

20 本发明的目的在于通过使用引晶技术经过沉淀碳酸钙的程序生产霰石。整个方法分成两部分：1) 生产引晶物质（即，用于引晶后来批料的沉淀碳酸钙）；和 2) 已引晶产物批料（在碳酸化步骤之前接受引晶物质的批料）。

在本发明的实施例中，使用“高钙生石灰”一词。“高钙生石灰”具有大于 92 % 的有效氧化钙，也就是说，大于 92 % 的氧化钙是活性形式的。在阐述本发明的过程中，沉淀碳酸钙可以缩写形式表示，并以“PCC”表示。

25 在实施例中，加入的晶种是基于已引晶批料的总体积或重量，并且往待引晶的批料中加足够的晶种以达到待引晶物料的 1 重量 %。例如，若待引晶的批料为含 20 % 固体 60566.6 升（16000 加仑），应往待引晶的批料中加 20 % 固体的引晶物质为 605.7 升（160 加仑）。由此，用于待引晶批料中的引晶物质量和固体 % 在相同的固体 % 下约为待引晶的批料浆料总体积或重量的 1 重量 %。当引晶批料的固体 % 和待引晶的批料不同时，可使用固体 % 的比值调节加往待引晶批料的引晶物质体积。

引晶物质的生产

通用程序

制造引晶物质的通用程序示于图 1，并如下说明：

(1) 以连续熟化工艺过程，在约 48.9°C (120°F) - 约 98.9°C (210°F)，优选 82.2°C (180°F) 下，熟化约 145 - 约 200g/L，优选 180g/L 的氧化钙生石灰 (CaO) (表示为碳酸钙等效物，其中 CaCO_3 等效物 = $\text{Ca}(\text{OH})_2$)，该连续工艺与间歇工艺不同，在水合反应工艺过程中的连续流动在本领域中是已知的。

(2) 在约 60 - 约 120 目，优选约 120 目 (相当于约 250 - 约 125 微米孔径) 下使熟化石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 浆过筛。所生成的浆料可能具有 12 - 20% 的“低固体”含量。

(3) 把所述过筛浆料转移至石灰槽，在此转移过程中使浆料流经约 35°C (95°F) - 约 60°C (140°F)，优选 48.9°C (120°F) 的热交换器加热，以便使浆料的温度与碳酸化步骤的预定温度大致相等，所述预定温度是根据产物的预定类型和粒度确定的。

(4) 在反应器中碳酸化浆料，该反应器装有混合浆料用的搅拌器，且反应器的搅拌器装有分散进入反应器底部的气体的装置，在碳酸化步骤中，因反应放热，所以浆料的温度稍微上升。气流含有的空气中二氧化碳约为 5 - 6.5%，优选 6.0%。二氧化碳气体在约 15 秒 - 6 分钟内被引入反应器的底部，为的是启动霰石的晶核形成且数量要足够产生碳酸钙 (CaCO_3) 约 0.1 - 约 0.7 g/L min，优选 0.45 g/L min 的低反应速率。该反应速率可借助于用盐酸滴定至酚酞终点，周期地测量氢氧化钙浓度，大约 8.3 的 pH 表明反应到达终点。中断气体约 1 - 15 分钟，然后将其再次引入反应器，其量要足以再次产生碳酸钙 (CaCO_3) 约 0.1 - 约 0.7 g/L min，优选 0.45 g/L min 的低反应速率。在碳酸化步骤之前，浆料的 pH 可大约为 11.5 - 约 12.0，并且保持在这一范围直到所有的固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 都消耗掉。当溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被消耗完时，pH 迅速下降至约 8.5 或约 8.3，达到反应终点后，再往反应器引二氧化碳气体 10 - 60 分钟 (过碳酸化)，为的是把约 0.2 - 约 0.7 重量% 固体的剩余石灰减至最低程度。在本发明中“过碳酸化”定义为在浆料 pH 达到至少 8.3 之后，仍往浆料中通二氧化碳气体/空气混合物的时间间隔，这个 pH 值表明已达到 PCC 的反应终点。

(5) 转移沉淀碳酸钙浆料到间歇式储槽中。

(6) 经 325 目筛 (约 45 微米大小) 筛选浆料。

(7) 转移过筛的浆料到储槽, 用于后来霰石的工业化生产。

这种以浆料形式所生成的引晶物质, 以浆料的重量计, 含有约 15 - 20 重量% 的干固体。这些固体按 X-射线衍射 (XRD) 分析测定, 是介于 35 和 70 重量% 的霰石, 剩余的固体是由粗粒结晶方解石组成的。知道在这种引晶物质中的霰石百分比, 在为了达到预定最终产物的特性, 确定必须往待引晶的后来产物批料中添加引晶物质的数量是重要的。本发明人认为最终产物特性的一致性, 如霰石的重量%, 粒度, 和最终霰石粒度分布, 在很大的程度上取决于这种引晶物质中固体的大小、重量百分比用量、反应速率和重量%。

工业规模引晶物质批料

按上述程序进行实施例 1 - 5。

具体实施方式

实施例 1

以连续熟化工艺在 82.2°C (180°F) 下熟化 180g/L 的氧化钙 (CaO)。所生成的浆料在 60 目下过筛, 并且转移至石灰槽, 同时通过使浆料流经热交换器调节浆料的温度至 48.9°C (120°F) 的起始碳酸化温度。然后使用含 6.5% 二氧化碳的空气气流或使用能产生 0.46 g/L min, CaCO_3 的 CO_2 量, 于 300 秒内在 48.9°C (120°F) 下, 使浆料碳酸化, 再断流 15 分钟。使用足够产生另外的 0.46 g/L min CaCO_3 的气体量, 重新碳酸化, 并且持续到浆料 pH 降到 8.5 以下为止, 这表明反应终点已经达到。那时, 再使浆料过碳酸化 60 分钟。把 PCC 批料转移至间歇式储槽内, 经 325 目筛过筛, 然后转移至储槽。如此产生的引晶物质具有 $33,000\text{cm}^2/\text{g}$ 的 Blaine 表面积, 按浆料重量计, 固体重量% 为 16.2, 其中 65 重量% 的固体是由霰石组成而剩余的为方解石。这种产物被定为表 1 中的 CN 6359。

实施例 2

本例进行与上例相同的程序。以连续熟化工艺在 82.2°C (180°F) 下熟化 158g/L 的 CaO 。然后在 100 目下过筛, 使浆料产生 48.9°C (120°F) 温度。在反应器中, 使用空气中含 5.0% 二氧化碳的气流或使用足够产生 0.52 g/L min, CaCO_3 的 CO_2 量, 使浆料在 48.9°C (120°F) 下碳酸化 15 秒钟。15 秒钟后, 使 CO_2 断流 1 分钟, 之后以足够产生 0.52 g/L min

CaCO₃ 的量, 重新开始碳酸化, 该碳酸化步骤持续到浆料 pH 降到 8.5 以下, 表明反应终点已经达到为止。进行浆料过碳酸化 60 分钟。如此产生的引晶物质具有 30,300cm²/g 的 Blaine 表面积, 并且以浆料的重量计, 固体重量% 约为 14.4, 其中 67 重量% 的固体是由霰石组成。该产品被
5 定为表 1 中的 CN 7047。

实施例 3

本例遵循与实施例 1 相同程序。以连续熟化工艺于 82.2℃ (180°F) 下熟化 150g/L 的 CaO。然后在 100 目下过筛, 浆料温度升至 50℃ (122°F)。在反应器中, 使用空气中含 5.0% 二氧化碳的气流或使用足
10 够产生 0.53 g/L min, CaCO₃ 的 CO₂ 量, 于 50℃ (122°F) 下碳酸化浆料。断流碳酸化 3 分钟, 然后使用足够产生 0.53 g/L min CaCO₃ 的气体, 重新开始碳酸化, 且持续至浆料 pH 达到 8.5 以下为止。过碳酸化浆料另外 60 分钟。如此产生的引晶物质具有 24,600cm²/g 的 Blaine 表面积和基于浆料的重量, 约 13.7 重量% 的固体, 其中有 48 重量% 的固体是由
15 霰石组成。该产品在表 1 中定为 CN 7196。

实施例 4

本例遵循实施例 1 的相同程序。以连续熟化工艺在 48.9℃ (120°F) 下熟化 146g/L 的 CaO。然后在 100 目下过筛, 使浆料产生 51.1℃ (124°F) 温度。使用空气中含 4.0% CO₂ 气流或使用能产生 0.56 g/L min, CaCO₃
20 的 CO₂ 量, 于 51.1℃ (124°F) 下碳酸化浆料 40 秒钟。碳酸化断流 10 分钟, 再重新开始碳酸化, 直到产生 0.56 g/L min 的 CaCO₃, 持续碳酸化至 pH 降到 8.5 以下。进行过碳酸化 60 秒钟。如此产生的引晶物质具有 24,400cm²/g 的 Blaine 表面积, 且以浆料的重量计, 固体的重量% 为约 13.4%, 其中固体有 44 重量% 由霰石组成。该产品在表 1 中定为 CN
25 7816。

实施例 5

本例按照实施例 1 的相同程序。以连续熟化工艺于 82.2℃ (180°F) 下熟化 150g/L 的 CaO。然后于 60 目下过筛, 使浆料产生 47.8℃ (118°F) 温度。使用空气中含 5.0% CO₂ 的气流或使用能产生 0.54 g/L min, CaCO₃
30 的 CO₂ 量, 于 47.8℃ (118°F) 下碳酸化浆料 1 分钟。碳酸化断流 5 分钟, 然后重新开始直到能产生 0.54 g/L min 的 CaCO₃ 为止。碳酸化持续到 pH 降至 8.5 以下。过碳酸化 60 分钟。如此产生的引晶物质具有 20,300cm²/g

的 Blaine 表面积，并且以浆料的重量计，固体的重量%约为 13.7，其中有 34 重量%的固体由霰石组成。该产物在表 1 中定为 CN 7629。

这五种引晶批料的性能概括在表 1 中。所有的引晶批料都是用同一方法的变更方案制成的，其中在反应开始后 CO_2 被断流短时间，数分钟后再起动反应。

表 1 - 霰石引晶批料数据 (工业规模)

批号	霰石重量% (XRD)	浓度 (g/L)	反应速率 (g/L min)	Blaine 表面 积(cm^2/g)	方法
CN6359	65	180	0.46	33,000	300s., 6.5%, 15m.
CN7047	67	158	0.52	30,300	15s., 5.0%, 1m.
CN7196	48	150	0.53	24,600	15s., 5.0%, 3m.
CN7816	44	146	0.56	24,400	40s., 4.0%, 10m.
CN7629	34	150	0.54	20,300	1m., 5.0%, 5m.

表 1 中“方法”一栏的注释，例如，批号 6359 的“300s., 6.5%, 15m.”，意指碳酸化步骤开始时，以 6.5% 的 CO_2 浓度进行 300 秒钟，然后断流 15 分钟，再以 6.5% 的浓度重新启动。

据观察在实验室实验中和在工业规模上用于引晶产物批料的霰石重量%对最终引晶产物中的霰石%有显著影响。因此，认为至少当工业化生产时，具有一些能估计有待引晶的物料中霰石百分率的方法是重要的。工厂级用于霰石的标准质量确信试验是莫尔盐试验，其中把硫酸亚铁铵加入最终产物时，颜色从无色透明到绿色的变化可用于指示霰石的存在。作为目前使用的，这是一种定性的方法。一种认为适于在工厂中应用的半定量法，是由观察引晶物质中的霰石%及其 Blaine 表面积间存在着较好的相互关系产生的。来自表 1 的这些值，即，霰石重量% (栏 2) 和 Blaine 表面积 (栏 5) 可由作图产生一种线性关系。基于引晶物质的霰石重量%和 Blaine 表面积的这种线性关系，可用于确定对后来批料引晶所必须的霰石%，这种相关性被认为对生产过程合适，尤其是从下列事实考虑，即在引晶物质批料的上述实施例中， CaO 固体重量百分比和反应速率均不是固定的。这种线性关系允许估计引晶物质中的霰

石 % 在 5 % - 6 % 的范围内, 以能更好地控制加到后来已引晶批料中的引晶物质实际用量。在认识由上述实施例 1 - 5 的引晶物质中获得 Blaine 表面积和霰石百分比的这种关系之前, 用于产生已引晶产物的引晶物质质量, 正如上文所阐述的, 被固定在待引晶的物料浆料总重的 1 重量 %。

5 下面实施例 6 - 12 采用其量为待引晶批料浆料总重 1 重量 % 的引晶物质。

已引晶产物的生产

通用程序

10 用于从实施例 1 - 5 的引晶物质制造已引晶产物的通用程序示于图 2 中, 并如下所示:

(1) 以连续熟化工艺, 在约 48.9°C (120°F) - 约 82.2°C (180°F), 优选 48.9°C (120°F) 下, 熟化约 110 - 约 180 g/L, 优选 160 g/L (表示为碳酸钙等效物) 的氧化钙生石灰 (CaO)。

15 (2) 在约 60 - 约 120 目下 (250 - 125 微米孔径), 优选在约 120 目下使熟化过的石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 浆过筛。

(3) 将这种过筛的浆料转移至石灰储槽中, 同时在约 35°C (95°F) - 约 60°C (140°F), 优选 48.9°C (120°F) 下加热浆料, 此加热步骤可通过浆料在其转移至石灰储槽过程中流经热交换器实现。

20 (4) 转移浆料至反应器, 同时引入引晶物质, 其数量基于待引晶的物料浆料总重量, 约 0.1 - 约 5.0 重量 %, 优选约 1 重量 %。目前已知引晶物质中霰石百分比越大, 在最终引晶产物中霰石粒度越小, 且霰石的百分比越大。

25 (5) 在装有混合浆料搅拌器的反应器中碳酸化浆料, 且反应器搅拌器装有能分散进入反应器底部气体的装置。气流中二氧化碳气体与空气的浓度之比为约 10 - 20 %, 优选为 18 %。引入的气体混合物量要足够产生约 0.1 - 约 2.0 g/L min, 优选 1.5 g/L min 的 CaCO_3 , 并且按照众所周知的惯例用泵送入反应器的底部。持续碳酸化直到浆料的 pH 从 11.5 - 12.0 降到 8.5 以下, 这表明反应已到达终点。再过碳酸化浆料约 30 60 分钟, 以把浆料中的剩余石灰量减少到最低程度。

(6) 转移 PCC 浆料至间歇式储槽。

(7) PCC 浆料经 325 目筛 (45 微米孔径) 过筛。

(8) 转移浆料至储槽以进一步用于造纸用场。

已引晶霰石浆料的工业规模批料，按浆料的总重计，可含有 10.3 - 14.5 重量 % 的固体，固体当中，大于 85 重量 %，优选大于 90 重量 % 的是霰石。这一点是通过 X-射线衍射分析 (XRD) 法确定的。剩余的固体是由粗结晶方解石组成的。霰石具有小于 0.5 微米，优选约 0.3 - 0.4 微米的中等粒度，并且具有大于 50%，优选大于 70% 的质量分数小于 0.5 微米。

工业规模已引晶批料

按上述通用程序进行实施例 6-12。工艺数据列于表 2 中，且霞石批料矿物学数据列于表 3 中。在下面实施例 6-12 中，引入待引晶物料中的引晶物质量为待引晶浆料总重的 1 重量%，因为引晶物质的霞石 % 与 Blaine 表面积的线性关系在实验时尚未认识。

实施例 6

以连续熟化工艺于 82.2°C (180°F) 下熟化 156g/L 的 CaO 。所生成的浆料在 100 目下过筛，并在转移至石灰储槽的同时，通过浆料流经热交换器调节其温度至 50°C (122°F) 开始碳酸化温度。浆料被转移至反应器。引晶物质以待引晶的物料浆料总重的 1 重量%的数量在与待引晶的浆料引入反应器的同时引入反应器顶部。引晶物质是表 1 中的批号 CN 7047，它含有 14.4% 的固体，其中 67 重量%是霰石。在 50°C (122°F) 的开始温度下进行碳酸化，在反应过程中升至约 54.4°C (130°F)。二氧化碳气体的浓度为约 13%，且在该数量下足够产生 0.43 g/L min. 的 CaCO_3 。碳酸化持续到 pH 从约 11.5 - 12.0 降到 8.5 以下。这表明反应终点已经达到，费时 360 分钟。浆料的过碳酸化持续另外 60 分钟。把 PCC 批料转移至间歇式槽中，经过 325 目筛过筛，再转移至储槽中。如此产生的最终已引晶的产物具有 $46,700\text{cm}^2/\text{g}$ 的 Blaine 表面积，浆料含 14.5 重量%的固体，其中 93 重量%为霰石。未研磨的中等粒度为 0.33 微米 e. s. d.，且按 Sedigraph 测量小于 0.5 微米 e. s. d. 的质量分数为 77%，这种产物在表 2 和 3 中被定为批号 CN 7048。

实施例 7

本例按与实施例 6 相同的程序进行。在 82.2℃(180°F)下熟化 150g/L 的 CaO。且在 100 目下过筛，调节石灰浆的温度为 50.6℃(123°F)。引晶物质以用量为待引晶浆料总重的 1 重量%引入反应器。表 1 中批号为

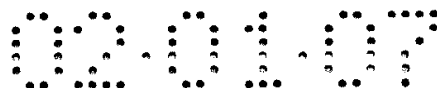
CN 7047 的引晶物质，含有 14.4% 的固体，其中有 67 重量% 是霰石。在 50.6℃ (123°F) 的开始温度下进行碳酸化，后升至约 54.4℃ (130°F)。并使用数量足够产生 1.6 g/L min 的 CaCO_3 、浓度为 13% 的 CO_2 。碳酸化持续到已引晶浆料 pH 小于 8.5，耗时 141 分钟。浆料 pH 小于 8.5 以后，进行另外 60 分钟的过碳酸化。最终引晶产物具有 45,800 cm^2/g 的 Blaine 表面积，最终产物浆料，按产物浆料的总重量计，含 15 重量% 的固体，固体当中有 97 重量% 是霰石。未研磨的中等粒度为 0.30 微米 e. s. d.，并且按 Sedigraph 测量小于 0.5 微米的质量分数为 85%。这种产物在表 2 和 3 中被定为 CN 7049。

实施例 8

在 82.2℃ (180°F) 下熟化 150g/L 的 CaO 。并且在 100 目下过筛，调节浆料的温度至 50℃ (122°F)。再转移至反应器。浆料中的霰石晶核形成是由表 1 中批号为 CN 7196 的引晶物质进入待引晶的石灰浆后开始的。这种引晶批料有 13.7 重量% 的固体，其中 48 重量% 是霰石。并且以有待引晶浆料总重量的 1 重量% 引入。在开始温度为 50℃ (122°F) 下进行碳酸化，后升至 54.4℃ (130°F)。并使用能产生 0.82 g/L min 的 CaCO_3 、浓度为 13% 的 CO_2 。pH 降至小于 8.5，耗时 183 分钟。再进行过碳酸化另外 60 分钟。最终已引晶产物具有 37600 cm^2/g 的 Blaine 表面积，最终已引晶的浆料，基于已引晶浆料的总重量，含有 13.7 重量% 的固体，其中 97 重量% 是霰石。未研磨的中等粒度为 0.36 微米 e. s. d.，按 Sedigraph 测量，小于 0.5 微米的质量分数为 74%。这种产物定为表 2 中的 CN 7197。

实施例 9

在 48.9℃ (120°F) 下熟化 116g/L 的 CaO 。并在 100 目下过筛，调节浆料的温度至 50℃ (122°F)。再转移至反应器。霰石晶核形成，是通过把表 1 批号 CN 7196 的引晶物质，引入待引晶的石灰浆开始的。引晶物质的用量为待引晶浆料总重量的 1 重量%。这种引晶物质有 13.7 重量% 的固体，其中有 48 重量% 是霰石。在 50.6℃ (123°F) 开始温度下进行碳酸化，后升至 54.4℃ (130°F)。且使用数量能产生 0.94 g/L min CaCO_3 、浓度为 13% 的 CO_2 。pH 降到 8.5 以下，耗时 123 分钟。再进行另外 60 分钟的过碳酸化。最终已引晶产物具有 41000 cm^2/g 的 Blaine 表面积，最终已引晶的浆料含有基于已引晶浆料总重量约 10.8



重量%的固体，其中的固体 95 重量%是霰石。未研磨的中等粒度为 0.34 微米 e. s. d.，且按 Sedigraph 测量小于 0.5 微米 e. s. d. 的质量分数为 73%。这种产品在表 2 和 3 中被定为 CN 7198。

实施例 10

5 在 48.9℃ (120°F) 下熟化 113g/L 的 CaO。并在 60 目下过筛，调节石灰浆的温度至 51.7℃ (125°F)。然后转移至反应器。霰石晶核形成是通过把表 1 批号 CN 7629 的引晶物质引入待引晶的石灰浆开始的。引晶物质的用量为待引晶浆料总重量的 1 重量%。这种引晶物质浆料有 13.7 重量%的固体，其中有 34 重量%是霰石。在 51.7℃ (125°F) 的
10 开始温度下进行过碳酸化，反应过程中升至 54.4℃ (130°F)。并以 13% 的 CO₂ 的浓度，其数量能产生 0.99 g/L min 的 CaCO₃。当已引晶的浆料 pH 已达 8.5 以下时，费时 114 分钟。再进行另外 60 分钟的过碳酸化。最终已引晶的产物具有 37400cm²/g 的 Blaine 表面积，最终已引晶浆料，基于已引晶浆料的总重量，含有 10.6 重量%的固体，其中 93 重量%
15 的固体是霰石。未研磨的中等粒度为 0.41 微米 e. s. d.，按 Sedigraph 测量小于 0.5 微米 e. s. d. 的质量分数为 65%。这种产物被定为表 2 和 3 中的批号 CN 7630。

实施例 11

在 48.9℃ (120°F) 下熟化 126g/L 的 CaO。并且在 60 目下过筛，
20 调节石灰浆至 47.8℃ (118°F)。再转移至反应器。霰石晶核形成是通过把批号 CN 7629 引晶物质引入待引晶的石灰浆中开始。引晶物质的数量为待引晶的浆料总重量的 1 重量%。这种引晶物质浆料有 13.7 重量%的固体，其中有 34 重量%的固体是霰石。在 47.8℃ (118°F) 的开始温度下进行碳酸化，在反应过程中再把温度升至约 54.4℃ (130°F)。并且使用数量能产生 1.78 g/L min CaCO₃ 和浓度为 18% 的 CO₂。当 pH 降
25 至 8.5 以下时，耗时 71 分钟。已引晶的浆料进行另外 60 分钟的过碳酸化。最终已引晶产物具有 44700cm²/g 的 Blaine 表面积。最终已引晶浆料，基于已引晶浆料的总重量，含有 11.7 重量%的固体，其中 89 重量%的固体是霰石。未研磨的中等粒度为 0.32 微米 e. s. d.，通过
30 Sedigraph 所测小于 0.5 微米 e. s. d. 的质量分数为 70%。这种产物被定为表 2 和 3 中的批号 CN 7631。

实施例 12

在 48.9℃ (120°F) 下熟化 150g/L 的 CaO。且在 60 目下过筛，调节石灰浆的温度至 51.1℃ (124°F)。再转移至反应器中。霰石晶核形成是通过把表 1 批号 CN 7816 的引晶物质引入待引晶的石灰浆内开始的。引晶物质的数量为待引晶的浆料总重量的 1 重量%。这种引晶物质浆料有约 13.7 重量%的固体，其中 44 重量%的固体是霰石。在 48.9℃ (120°F) 的开始温度下进行碳酸化，反应过程中温度升至 54.4℃ (130°F)。并且以能产生 0.89 g/L min CaCO₃ 的数量和浓度为 13% 的 CO₂。当已引晶浆料的 pH 降至 8.5 以下时，耗时 169 分钟。进行另外 60 分钟的过碳酸化。最终已引晶的产物具有 45,500 cm²/g 的 Blaine 表面积。最终已引晶的浆料，基于已引晶浆料的总重量，含 13.7 重量%的固体，其 93 重量%的固体是霰石。未研磨的中等粒度为 0.4 微米 e. s. d.，按 Sedigraph 测量小于 0.5 微米的质量分数为 69%。这种产物被定为表 2 和 3 的批号 CN 7817。

表 2 - 霰石间歇工艺数据

批号	浓度 (g/L)	熟化温度 (℃)	开始碳酸化 温度(℃)	总反应速率 (g/L/min)	经过的时间 (分)*
CN7048	156	82.2	50	0.43	360
CN7049	150	82.2	50.6	1.06	141
CN7197	150	82.2	50	0.82	183
CN7198	116	48.9	50	0.94	123
CN7630	113	48.9	51.6	0.99	114
CN7631	126	120	47.8	1.78	71
CN7817	150	120	51.1	0.89	169

15 * 排除过碳酸化

批号	% 霰石 (XRD)	中等粒度 μ (未研磨)	% < 0.5 μ (未磨) e. s. d.	Blaine 表面 研积 (cm^2/g)
CN7048	93	0.33	77	46,700
CN7049	97	0.30	81	45,800
CN7197	97	0.36	74	37,600
CN7198	95	0.36	73	41,000
CN7630	93	0.41	65	37,400
CN7631	89	0.32	70	44,700
CN7817	93	0.40	69	45,500

北卡罗来纳州，坎顿，受让人的 PCC 工场生产这七种含霰石的 PCC 已引晶批料。

对于头三批料和 82.2°C (180°F) 熟化温度, 标称浓度固定在 150g/L 指标上。开始碳酸化温度标称指标为 50°C (122°F)。接着三批料在低固和低熟化温度下操作, 为的是粘度降低到使产物更好地在 325 目下过筛和由此改进白度。浆料的生产量和回收/排出比在较低粘度值下会更好些。曾进行过固定批料 CN7049、7197 和 7198 总反应速率的许多努力, 但是, 就这三种样品来说在反应速率方面出现了值得注意的变化。这一点却不是由于来源的 CO_2 浓度变化, 该来源是来自于造纸厂石灰窑的烟道气, 那里的 CO_2 气体不纯, 而且还部分提高了浆料的粘度, 降低了反应的效率。对于这三批料, 浆料粘度的这种增加的原因是复杂的。因素包括温度、表面积、粒度和形状。

典型地观察通过本发明引晶方法产生的最终霏石产物，是以 1-2 微米附聚针“束”的形式存在的。晶体针束在脱水的过程中易于分开，而成为较短的 (<1.0 微米) 构成束的针状体，结果产生中等粒度为 0.3-0.4 微米 e. s. d. 的产物。这些“束”的实例示于批号 CN 7049 的图 3 中。箭头 2 指向这些“束”中的一个，箭头 1 指向单一针状体，其测量值在图 3 SEM 照片中的 1.8 微米的标尺上小于 0.5 微米。

为了对比使第一批料 (CN 7048) 在与实施例 1-5 的未引晶批料中所使用的类似反应速率下操作。实施例 1-5 的这些霏石未引晶批料产生

了固体 67% 是霰石的产物，剩余部分由粗粒 ($>2.0\mu$) 方解石组成。可是，实施例 6-12 已引晶的批料，按 XRD 测量平均产生约 95% 是霰石的固体 (表 3)。表 1 和 3 中的霰石百分比对比似乎表明，不引晶不能产生一致性的产物。对于七种已引晶的批料来说，工艺的沉淀部分是在控制之下，所以本发明人认为这是生产一致性产物的必要条件。

采用 XRD 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 滴定法，测量在整个反应 CN 7048 (霰石) 过程中每隔 15 分钟所取的试样，这就提供了一套已知 $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比的标准，该比值表明在大多数情况下 XRD 分析准确度在 5%。基于此发现，决定使用 X-射线衍射，一种测定混合物中固体 % 的权威实验操作，这是测量本发明产物中霰石重量 % 的一种有效的方法。

不同于引晶物质的情况，似乎已引晶批料的表面积与产物中的霰石 % 没有关系。因此，知道了 Blaine 表面积似乎不是以生产为目的能满足要求的质量控制测量法。这一点暂且不说，可以假定对于引晶物质来说，Blaine 表面积 $30000\text{cm}^2/\text{g}$ 是有效的最低指标，而对已引晶产物来说，Blaine 表面积 $38000\text{cm}^2/\text{g}$ 是有效的最低指标。

固体中的霰石百分比既与熟化温度也与反应速率紧密相关。反应速率对其他产物特性的有限依赖性表明，随着已引晶批料中反应速率的增高有一点或没有有害的作用，这对于投资费用和生产率来说是相当重要的。也就是说，较高的反应速率不降低产物的特性和性能。较快的反应速率相当于较高的生产率，其中能使单位时间产生出两倍的吨数。

再次参阅表 2 已引晶物料，霰石 % 随熟化温度的变化可能是重要的，因为后者看来与粒度参数有关。在 82.2°C (180°F) 下熟化的两批料产生的产物中有 97% 的霰石，这被认为是相当“纯”的。那些在 48.9°C (120°F) 下熟化的批料产生欠纯的产品，尽管仅在一定程度上是这样。熟化温度对于 48.9°C (120°F) 的改变是在一种这样的尝试中做出的，这种尝试是要弄明白熟化温度对产品白度是否有影响。已经证明较高的 82.2°C (180°F) 熟化温度确实能降低产品白度大约 0.7 个白度单位 (TAPPI)。不同的熟化条件对霰石的晶核形成速率也有影响，因为它改变着熟化石灰颗粒的表面积。霰石重量 % 与 $<0.5\mu$ 之间的正相关似乎反映这样的—一个事实，即，较高的熟化石灰表面积会引起较高的晶核形成速率，结果形成粒度较小的较纯产物。由于表 2 和 3 已引晶物料的霰石 % 之间存在的差异极小，所以觉得能利用熟化温度在窄的范围内调节

粒度。

实施例 6-12 的固体含量对产物的特性似乎有影响，尽管不像熟化温度那样明显。看起来把低熟化温度、低固体和有待加往欲引晶物料中的低百分比引晶物质的组合，对加粗已引晶产物是最有效的，由此，高熟化温度、高固体和高百分比所加引晶物质的组合对制造较细的产品应是最有效的。

加入已引晶批料的引晶物质重量%似乎也与粒度有关，并且是可被用来控制产物的粒度的变量。值得注意的事情是可以改变本发明方法中的变量，以使最终已引晶浆料能产生预定的特性，由此也能使最终已引晶产物形成预定的特性。

上述实施例是对本发明的说明，而不认为是对所述和所示确切实施方案的限制。

尽管本发明就其具体实施方案作了具体陈述，但应当理解，鉴于本公开内容，所属领域的一般技术人员能依据本发明做出许多变更方案，所述变更方案都在本发明范围之内。因此，本发明被广泛地解释，并仅受附带权利要求书范围和精神的限制。

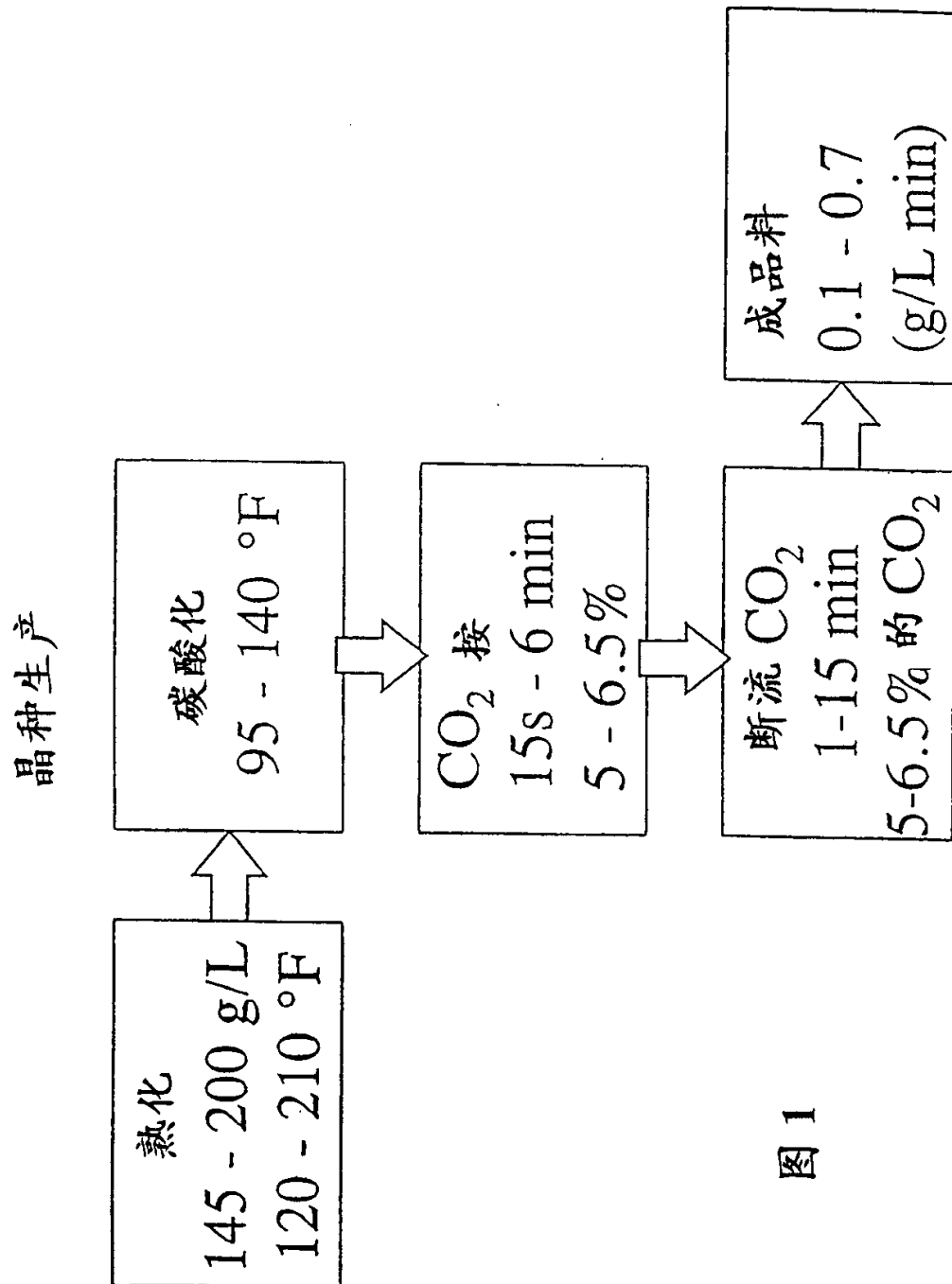


图 1

霰石涂料 PCC

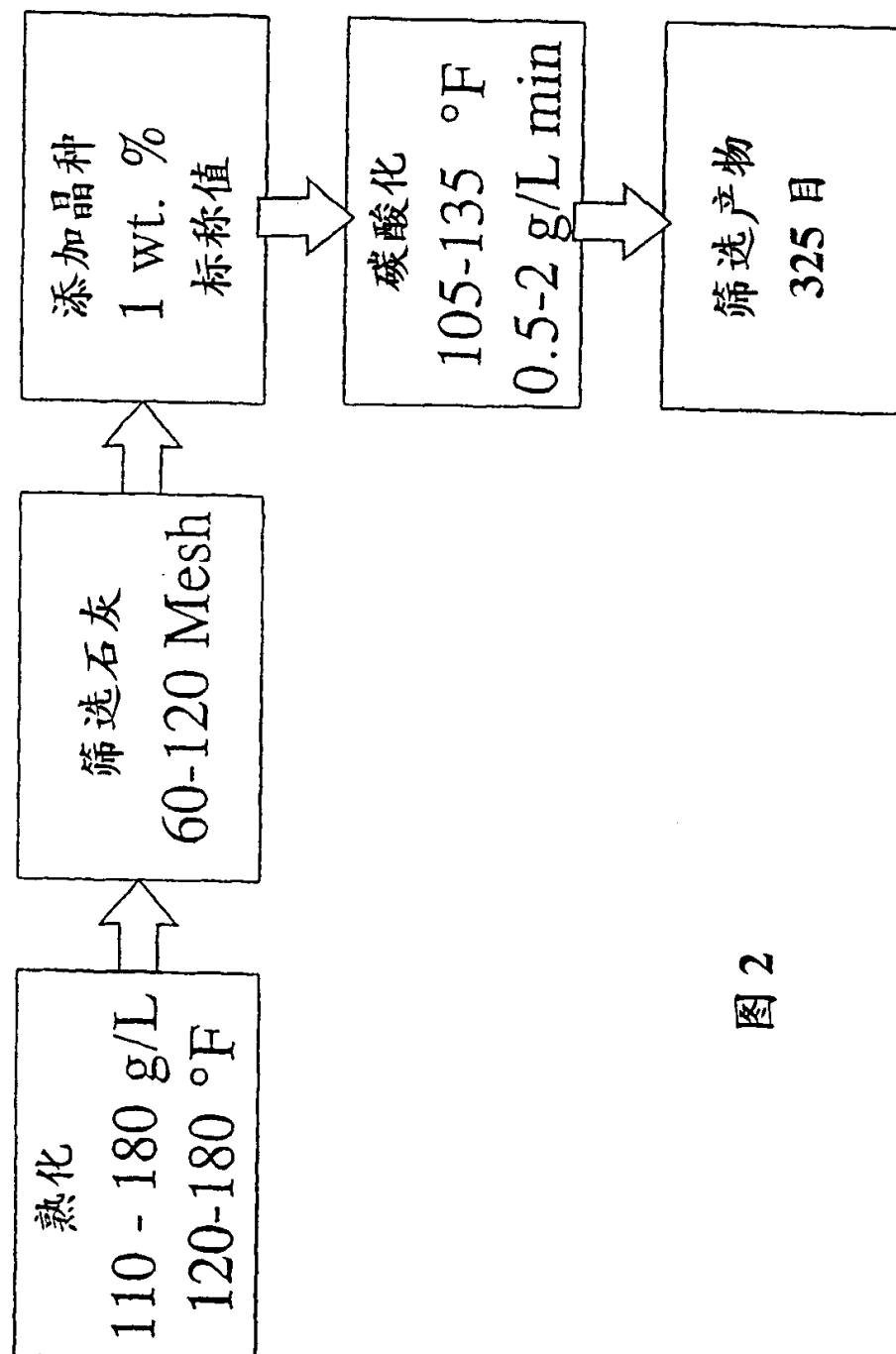


图 2

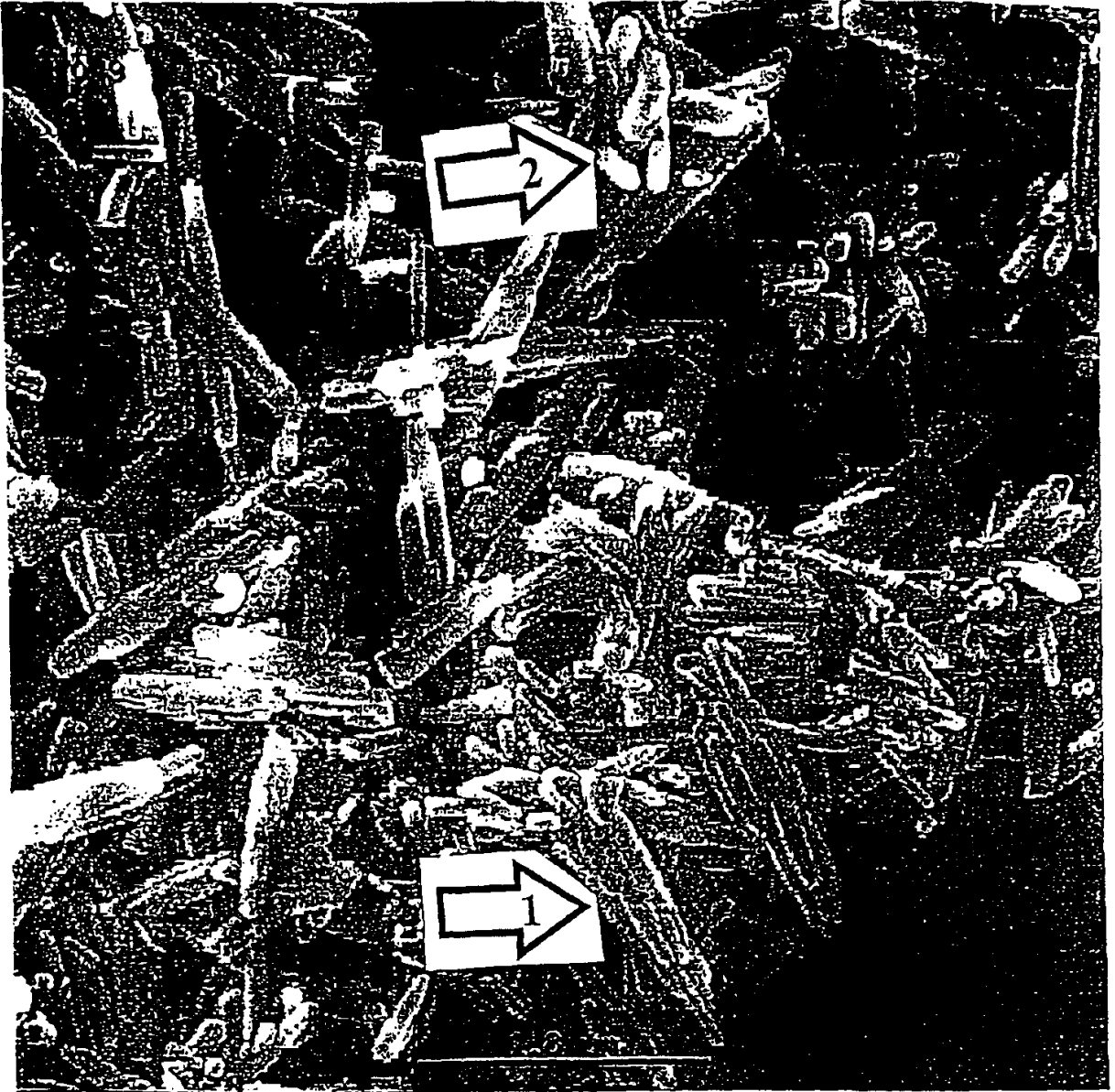


图 3