



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014140602/03, 22.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.03.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.03.2012 BE BE 2012/0199;
27.04.2012 US 61/639,213;
22.08.2012 US 61/691,868

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2016 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 10.10.2016 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP0526121 A1, 03.02.1993. JP 05-229819 A, 07.09.1993. EP2322581 A1, 18.05.2011. DE3245103 A1, 07.06.1984.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 22.10.2014

(86) Заявка РСТ:
EP 2013/056058 (22.03.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/139957 (26.09.2013)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**ЛОРГУЙУ Марион (BE),
ГАРТНЕР Роберт Себастиан (BE),
ПЕЛЛЕТЬЕ Марк (FR),
ШОПЭН Тьерри (BE)**

(73) Патентообладатель(и):

**С.А. ЛУАСТ РЕШЕРШ Э ДЕВЕЛОПМАН
(BE)**

**(54) МИНЕРАЛЬНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ СМЕШАННОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ
КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к минеральной композиции на основе смешанной твердой фазы карбонатов кальция и магния, к способу ее получения и применения. Технический результат заключается в снижении насыпной плотности и теплопроводности. Минеральная композиция на основе смешанной твердой фазы карбонатов кальция и магния, состоящая из кристаллической кальциевой фракции и магниевой фракции, кристаллизованной в виде пластинок, причем кристаллы кальциевой фракции и кристаллы

магниевой фракции объединены в виде комбинированных агрегатов, причем эти агрегаты сами по меньшей мере частично агломерированы, и указанная кальциевая фракция содержит по меньшей мере один карбонат, выбранный из группы, состоящей из кальцита, арагонита и их смесей, а указанная магниевая фракция содержит гидромагнезит в пластинчатой форме, причем указанная смешанная твердая фаза имеет насыпную плотность, измеренную

согласно норме EN 459.2, меньше или равную 250 кг/м³ и больше или равную 80 кг/м³. 1 табл., 4 н.

и 23 з.п. ф-лы.

R U 2 5 9 9 7 5 8 C 2

R U 2 5 9 9 7 5 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 2/10 (2006.01)
C04B 14/26 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014140602/03, 22.03.2013

(24) Effective date for property rights:
22.03.2013

Priority:

(30) Convention priority:
22.03.2012 BE BE 2012/0199;
27.04.2012 US 61/639,213;
22.08.2012 US 61/691,868

(43) Application published: 20.05.2016 Bull. № 14

(45) Date of publication: 10.10.2016 Bull. № 28

(85) Commencement of national phase: 22.10.2014

(86) PCT application:
EP 2013/056058 (22.03.2013)(87) PCT publication:
WO 2013/139957 (26.09.2013)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "JURidicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

**LORGUJU Marion (BE),
GARTNER Robert Sebastian (BE),
PELLETE Mark (FR),
SHOPEN Terri (BE)**

(73) Proprietor(s):

**S.A. LUAST RESHERSH E DEVELOPMAN
(BE)**(54) **MINERAL COMPOSITION BASED ON CALCIUM AND MAGNESIUM CARBONATES MIXED SOLID PHASE, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to mineral composition based on calcium and magnesium carbonates mixed solid phase, to method of its production and application. Mineral composition based on calcium and magnesium carbonates mixed solid phase, consisting of crystalline calcium and magnesium fractions, crystallized in form of plates, wherein crystals of calcium and magnesium fractions are combined in form of combined units, wherein said units themselves are at least partially agglomerated, and said calcium

fraction contains at least one carbonate, selected from group consisting of calcite, aragonite and mixtures thereof, and said magnesium fraction contains hydromagnesite in plate-like form, wherein said mixed solid phase has bulk density, measured according to norm EN 459.2, less than or equal to 250 kg/m³ and more or equal to 80 kg/m³.

EFFECT: technical result consists in reduction of bulk density and heat conductivity.

1 tbl, 27 cl

Настоящее изобретение относится к минеральной композиции на основе смешанной твердой фазы карбонатов кальция и магния, к способу ее получения и к ее применению.

Синтетические карбонаты кальция известны, в основном для применения в качестве наполнителей (бумага, краска, пластмассы и т.д.). Для этих приложений известен, в частности, синтез плотных карбонатов, в частности, из кальцита, который имеет скаленоэдрическую, ромбоэдрическую или призматическую морфологию, или из арагонита с игольчатой морфологией.

Известны также композиции на основе синтетических карбонатов кальция и магния, которые применяются, в частности, в области производства бумаги и пластмасс.

Можно назвать, например, композиции согласно патентным заявкам EP-A-2322581 и DE-A-3245103. Первая описывает пластинчатые частицы карбонатов магния в форме гидромагнезита в смеси с коллоидным карбонатом кальция, хорошо подходящие в качестве наполнителей для бумаги или пластмасс. Вторая раскрывает скаленоэдрические частицы карбоната кальция (то есть в форме рисовых зерен) в смеси с пластинчатыми частицами основного карбоната магния. Соответствующие карбонаты получены по отдельности и не образуют композит.

Композиции, описанные в европейском патенте EP-B-0526121, образованы из однородной смеси частиц карбоната кальция, имеющего игольчатую кристаллическую структуру арагонита с конфигурацией частиц в виде столбиков, и гидратированного карбоната магния с пластинчатой конфигурацией частиц.

Известна также японская патентная заявка JP 63-123810, которая описывает способ получения минеральной композиции на основе смешанной твердой фазы карбонатов кальция и магния. Этот способ включает карбонизацию водной суспензии основного карбоната магния, к которой в непрерывном режиме добавляют водную суспензию гидроксида магния и гидроксида кальция. Карбонизацию осуществляют при высоком расходе CO₂, что приводит к образованию сферических и пористых частиц основного карбоната магния на центрах зародышеобразования из основного карбоната магния, изначально присутствовавших в суспензии, причем поры этих частиц частично заполнены карбонатом кальция. Эта композиция является очень плотной и предназначена для получения наполнителей в области производства бумаги, красок, пластмасс или же в области медицины.

Задача настоящего изобретения состояла в разработке минеральных композиций, в частности, предназначенных для строительства. В этой области существует, например, потребность в разработке минеральных композиций, которые смогут представить выгодную альтернативу пенополиуретанам или фенольным пенопластам, обычно применяющимся, например, в теплоизоляционных панелях. Действительно, преимуществом минеральных материалов по сравнению с органическими пеноматериалами является их более длительный срок службы, заметно лучшая огнестойкость, а также меньший вред окружающей среде. Таким образом, желательно, чтобы термические свойства этих новых минеральных композиций были близки к свойствам известных пеноматериалов. Следовательно, имеются все основания для разработки минеральных материалов, которые имеют повышенный и контролируемый объем пор в сочетании с невысокой плотностью при сохранении приемлемых механических свойств (прочность на изгиб, прочность на сжатие, ударная прочность и т.п.).

В пористой среде под теплопроводностью понимают величину λ , равную сумме i) теплопроводности газа, окклюдированного в порах, отнесенной к объемной доле пор в композиции, и ii) теплопроводности твердого материала, отнесенной к объемной доле

этого твердого материала в композиции. Теплопроводность газа обычно составляет порядка 10^{-2} Вт/К/м, а теплопроводность твердого тела примерно от 1 до 10^2 Вт/К/м; чем больше объемная доля газа (и, таким образом, пор) в композиции, тем ниже будет теплопроводность композиции и тем лучше будут теплоизоляционные свойства материала.

Для решения этой проблемы изобретением предлагается минеральная композиция на основе смешанной твердой фазы синтетических карбонатов кальция и магния, состоящей из фракции кристаллического кальция и магниевой фракции, кристаллизованной в форме пластинок, причем кристаллы кальциевой фракции и кристаллы магниевой фракции образуют комбинированные агрегаты, и эти агрегаты сами по меньшей мере частично слиплись в виде агломератов, причем указанная кальциевая фракция содержит по меньшей мере один карбонат, выбранный из группы, состоящей из кальцита, арагонита и их смесей, а указанная магниевая фракция содержит гидромагнезит в пластинчатой форме, причем указанная смешанная твердая фаза карбонатов в указанной минеральной композиции имеет насыпную плотность, измеренную согласно норме EN 459.2, меньше или равную 250 кг/м^3 и больше или равную 80 кг/м^3 .

Кальцит и арагонит являются двумя кристаллическими структурами карбоната кальция CaCO_3 . Гидромагнезит, называемый также основным карбонатом магния, имеет формулу $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В базах данных по рентгеновской дифракции (база данных международного центра International Centre for Diffraction Data (ICDD)), гидромагнезит соответствует карточкам с номерами 00-025-0513 (моноклинный) и 01-070-1177 (орторомбический). Он не совпадает с магнезитом, карбонатом магния формулы MgCO_3 или с несквегонитом (гидратированный карбонат магния формулы $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), которых, согласно изобретению, следует избегать.

Под термином "агрегаты" в контексте настоящего изобретения понимается связный комплекс кристаллов.

Под термином "агломераты" в контексте настоящего изобретения понимается слабо связанная совокупность агрегатов кристаллов и/или кристаллов, которую можно легко разрушить механическими средствами (ультразвук, перемешивание, сдвиговые усилия, вибрация и т.д.).

Под выражением "насыпная плотность" согласно изобретению понимается отношение массы материала к кажущемуся объему всей совокупности агломератов или зерен, измеренное согласно норме EN 459.2.

Низкая насыпная плотность смешанной твердой фазы композиции по изобретению является следствием большого объема порового пространства, то есть повышенного внедрения газа в смешанную твердую фазу, которая имеет несколько уровней пористости: в агрегатах кристаллов, в агломератах агрегатов и даже между агломератами или зернами.

Под выражением "объем пор" в настоящем изобретении понимается полный объем пор, соответствующий различным пористостям, описанным выше, и измеряемый методом вдавливания ртути. Далее в тексте считается, что объем пор соответствует объему пор с размером $<100 \text{ мкм}$.

Обычно принимается, что насыпная плотность стандартного гидромагнезита составляет от 200 до 400 кг/м^3 . Что касается синтетических карбонатов кальция, их насыпная плотность обычно составляет от 250 до 600 кг/м^3 .

Вопреки всем ожиданиям, смешанная твердая фаза карбоната кальция и гидромагнезита в композиции согласно изобретению имеет насыпную плотность меньше 250 кг/м³.

Этот результат тем более удивителен, что он позволяет достичь сниженных значений теплопроводности смешанной твердой фазы минеральной композиции по изобретению, порядка 25-45 мВт/К/м, в частности, порядка 28-45 мВт/К/м.

Таким образом, смешанная твердая фаза в композиции по изобретению имеет свойства, которые не встречаются в обычных чистых фазах типа гидромагнезита или синтетического карбоната кальция.

Объяснение основано на том факте, что смешанная твердая фаза кальция и магния имеет смешанную кристаллическую структуру, что позволяет получить лучший компромисс между пористостью, степенью агрегации и упорядоченностью кристаллов относительно друг друга. Этот компромисс приводит к низкой насыпной плотности и, таким образом, к низкой теплопроводности. Этот эффект получен, наряду с другими, благодаря способу по изобретению, специально разработанному для достижения особых характеристик: низкой насыпной плотности и, следовательно, низкой теплопроводности твердой фазы композиции по изобретению. Этот способ будет описан позднее более подробно, он включает этап карбонизации смешанного гидроксида кальция и магния, что позволяет образовать смешанную твердую фазу карбонатов кальция и магния с контролируемой структурой.

В одной форме осуществления изобретения указанная магниевая фракция минеральной композиции по настоящему изобретению может содержать, кроме того, периклаз MgO и/или брусит Mg(OH)₂. Доли этих разных компонентов в смешанной твердой фазе композиции согласно изобретению, в дополнение к синтетическим карбонатам кальция и гидромагнезиту, связаны с рабочими условиями и со свойствами гидратированного доломита, используемого в процессе карбонизации, позволяющем получить смешанную твердую фазу композиции по изобретению, как описывается ниже. Полностью гидратированный доломит (гидратация которого была осуществлена под давлением, чтобы избежать присутствия остаточного MgO в гидратированном доломите) приведет к более высоким содержаниям Mg(OH)₂ в смешанной твердой фазе композиции по изобретению, чем применение частично гидратированного доломита, который может привести к присутствию MgO в смешанной твердой фазе композиции согласно изобретению.

В другой форме осуществления изобретения кальциевая составляющая композиции по изобретению может содержать, кроме того, гидроксид кальция Ca(OH)₂, например, в форме портландита. Следует отметить, что преобладающая по весу часть кальциевой фракции всегда образована из кальцита, арагонита или смесей обоих.

В одной предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения смешанная твердая фаза в указанной минеральной композиции имеет удельную поверхность больше или равную 15 м²/г, в частности, больше 20 м²/г, предпочтительно больше или равную 25 м²/г, и способную достигать 35 м²/г.

Под выражением "удельная поверхность", используемым в настоящем изобретении, понимается удельная поверхность, измеренная методом измерения давления при адсорбции азота и рассчитанная по модели Брунауэра, Эммета и Теллера (метод БЭТ), после дегазации при 190°C.

Таким образом, другим неожиданным преимуществом смешанной твердой фазы композиции согласно изобретению является то, что ее удельная поверхность больше

удельной поверхности обычных синтетических карбонатов кальция, которые имеют удельную поверхность порядка 4-15 м²/г.

Предпочтительно, композиция согласно настоящему изобретению может содержать, кроме того, водную фазу, причем тогда указанная композиция находится в виде суспензии или пасты. Она может также находиться в твердой форме, в частности, порошкообразной, и иметь относительную влажность от 0 до 4%, в частности, от 0,1 до 4%, предпочтительно меньше или равную 3%, в частности, меньше или равную 2 вес.% воды от полного веса композиции. В одной частной форме осуществления суспензии можно, чтобы агломераты были диспергированными.

Согласно одному варианту осуществления изобретения, указанный гидромагнезит представим формулой $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (или, без разницы $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$) и присутствует в содержании от 10 до 60 вес.%, предпочтительно больше или равном 20 вес.%, в частности, больше или равном 30 вес.%, в расчете на вес указанной смешанной твердой фазы.

Предпочтительно, указанная кальциевая фракция присутствует в композиции по изобретению в количестве от 35 до 75%, благоприятно от 40 до 70%, предпочтительно от 45 до 65%, более предпочтительно от 50 до 60 вес.% от полного веса смешанной твердой фазы. Суммарное содержание магниевой фракции составляет от 25 до 65 %, благоприятно от 30 до 60 %, предпочтительно от 35 до 55 %, более предпочтительно от 40% до 50% от полного веса смешанной твердой фазы.

В сухом порошке предпочтительной композиции согласно изобретению можно различить следующие составляющие (в масс. %):

- кальцит $CaCO_3$: 26-67%
- арагонит $CaCO_3$: 0-25%
- портландит $Ca(OH)_2$: 0-2%
- гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$: 13-54%
- брусит $Mg(OH)_2$: 0-44%, предпочтительно 0-25%
- периклаз MgO : 0-5%
- оксигидроксид магния $Mg_3O_2(OH)_2$: 0-5%

с суммарным содержанием $CaCO_3$ 36-67% и суммарным содержанием магниевой фракции 28-64%.

Согласно изобретению, смешанная твердая фаза имеет мольное отношение Ca/Mg от 0,4 до 1,2, в частности, от 0,8 до 1,2.

Композиция согласно изобретению находится либо в виде порошка, либо в виде суспензии или пасты, из какой может быть получен такой порошок.

Предпочтительно, в минеральной композиции по изобретению насыпная плотность смешанной твердой фазы меньше или равна 200 кг/м³, в частности, меньше или равна 180 кг/м³, даже меньше или равна 160 кг/м³. Предпочтительно, плотность больше или равна 90 кг/м³, в частности, больше или равна 100 кг/м³.

В одной предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения смешанная твердая фаза указанной минеральной композиции имеет теплопроводность от 25 до 45 мВт/К/м, в частности, от 28 до 45 мВт/К/м. Ее теплопроводность предпочтительно меньше или равна 40 мВт/К/м, в частности, меньше или равна 35 мВт/К/м и предпочтительно меньше или равна 32 мВт/К/м.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления изобретения,

смешанная твердая фаза присутствует в содержании, составляющем от 5 до 65 вес.% от полного веса композиции, а жидкая среда присутствует в содержании, составляющем от 35 до 95 вес.% от полного веса минеральной композиции.

5 Согласно одному частному варианту осуществления изобретения, указанная смешанная твердая фаза состоит из агломератов, измельченных до зерен размером меньше или равным 2 мм, предпочтительно меньше или равным 1 мм, более предпочтительно меньше или равным 200 мкм и, в частности, меньше или равным 80 мкм.

10 Согласно одному усовершенствованному варианту осуществления изобретения, агрегаты смешанной твердой фазы состоят из кальциевого ядра, на котором агрегированы пластинки гидромагнетита.

В другом частном варианте осуществления изобретения агрегаты имеют по существу сферическую морфологию.

15 Согласно одному варианту осуществления изобретения, 80 об.% агрегатов имеют характерный размер порядка 1-40 мкм, предпочтительно от 3 до 30 мкм, в частности, от 5 до 20 мкм, согласно снимкам растровой электронной микроскопии. У 80 об.% пластинок гидромагнетита ширина составляет примерно от 0,5 до 10 мкм, предпочтительно от 0,5 до 5 мкм.

20 Пластинки гидромагнетита агрегированы не случайным образом. Чаще всего, агрегаты согласно изобретению имеют общую форму, аналогичную форме песчаной розы.

Сухой порошок предпочтительной минеральной композиции согласно изобретению может иметь следующие характеристики:

- 25
- насыпная плотность: 80-250 кг/м³
 - теплопроводность: 25-45 мВт/К/м
 - удельная поверхность по БЭТ: 15-35 м²/г
 - объем пор размерами <100 мкм: 1-5 см³/г
 - влажность: 0-4%

30 Настоящее изобретение относится также к способу получения минеральной композиции на основе смешанной твердой фазы карбонатов кальция и магния, включающему:

- i) приготовление по меньшей мере частично гидратированного доломита путем обжига сырого доломита с последующей по меньшей мере частичной гидратацией обожженного доломита,
- 35 - ii) суспендирование в водной фазе указанного, по меньшей мере частично гидратированного доломита, причем эта суспензия содержит от 5 до 15 вес.% твердых веществ от полного веса суспензии,
- iii) карбонизацию указанного доломита в суспензии путем нагнетания газа, 40 содержащего СО₂, в указанную суспензию, нагретую до температуры 55-90°C, при расходе СО₂ от 2,5 до 15 дм³/мин на кг указанных твердых веществ суспензии, с постепенным понижением рН суспензии до значения ниже 9 и, параллельно, с последовательным уменьшением электропроводности суспензии, затем ее стабилизацией 45 и, наконец, увеличением стабилизированной электропроводности, причем карбонизацию прекращают, когда наблюдается увеличение электропроводности,
- iv) получение смешанной твердой фазы синтетических карбонатов кальция и магния, образованной из кристаллической кальциевой фракции и магниевой фракции,

кристаллизованной в виде пластинок, причем кристаллы кальциевой фракции и кристаллы магниевой фракции объединены в виде комбинированных агрегатов, причем эти агрегаты сами по меньшей мере частично слиплись в форме агломератов, и указанная кальциевая фракция содержит по меньшей мере один карбонат, выбранный из группы, состоящей из кальцита, арагонита и их смесей, а указанная магниевая фракция содержит гидромагнезит в пластинчатой форме, причем указанная смешанная твердая фаза карбонатов в указанной минеральной композиции имеет насыпную плотность, измеренную согласно норме EN 459.2, меньше или равную 250 кг/м^3 и больше или равную 80 кг/м^3 .

В контексте настоящего изобретения под стабилизацией электропроводности понимается период продолжительностью более 15 минут, в ходе которого электропроводность, измеренная в суспензии, меняется не более чем на $\pm 0,5 \text{ мСм/см}$, предпочтительно период более 15 минут, в течение которого колебания проводимости составляют менее $\pm 0,3 \text{ мСм/см}$, и предпочтительно период 30 минут, в течение которого колебания проводимости составляют менее $\pm 0,3 \text{ мСм/см}$. В зависимости от рабочих условий, эта фаза стабилизации может быть более или менее длительной. В некоторых вариантах способа она может длиться до 60 минут и даже больше.

Согласно одному частному варианту способа по изобретению, сырой доломит находится перед обжигом в доломитовом минеральном продукте в ассоциации с одним или несколькими кальцийсодержащими веществами, одним или несколькими магниезиальными веществами или со смесью этих веществ, имея мольное отношение Ca/Mg от 0,8 до 1,2 в доломитовом минеральном продукте, и твердая фракция суспензии, полученной после этапов обжига, гидратации и суспендирования, содержит, помимо частиц по меньшей мере частично гидратированного доломита, объединенные с ними частицы, происходящие из веществ, ассоциированных в доломитовом минеральном продукте.

В природе встречаются различные доломитовые продукты, которые помимо, в частности, сырого доломита, могут содержать, например, карбонат кальция, брусит и др. Следует отметить, кроме того, что природный сырой доломит, которому обычно приписывают формулу $\text{Ca}\cdot\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, может иметь переменные содержания Ca и Mg.

Также, в контексте настоящего изобретения под сырым доломитом понимается не только доломит формулы $\text{Ca}\cdot\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, но также смешанный карбонат кальция и магния природного происхождения общей формулы $a\text{CaCO}_3\cdot b\text{MgCO}_3$, где a и b являются молярными коэффициентами, такими, что $a/b=0,8-1,2$.

Равным образом, указанный по меньшей мере частично гидратированный доломит имеет общую формулу $a\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot x\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot y\text{MgO}$, в которой a, x и y являются молярными коэффициентами, причем, в частности, $0,8 \leq a/(x+y) \leq 1,2$, и $x+y=b$. Предпочтительно он является полуводным доломитом, в котором массовая доля остаточного MgO больше или равно 1 вес.%, благоприятно выше 10%, предпочтительно выше 20%, и который получен обжигом и обычной гидратацией сырого доломита. Использование такого полуводного доломита позволяет получить минеральную композицию, в которой смешанная твердая фаза содержит гидромагнезит и кальцит и/или арагонит, при низких содержаниях брусита, периклаза и портландита (содержание каждого ниже 10%, благоприятно ниже 5% и предпочтительно ниже 2% от веса смешанной твердой фазы).

В одном варианте согласно настоящему изобретению указанный по меньшей мере частично гидратированный доломит называется полностью гидратированным доломитом, в которой массовая доля остаточного MgO ниже 1 вес.% и который получен

обжигом и гидратацией под давлением сырого доломита. Использование такого полностью гидратированного доломита позволяет получить минеральную композицию, в которой смешанная твердая фаза содержит гидромагнезит и кальцит и/или арагонит, а также довольно значительное количество брусита (в некоторых случаях до 40% от веса смешанной твердой фазы), однако содержания периклаза и порتلандита остаются низкими (содержание каждого ниже 5%, предпочтительно ниже 2% от веса смешанной твердой фазы).

В другом варианте способа согласно изобретению для увеличения доли магния в конечной композиции перед карбонизацией добавляют заданное количество $Mg(OH)_2$ в указанный, по меньшей мере частично гидратированный доломит, в суспензии или нет, чтобы получить смешанную твердую фазу, имеющую мольное отношение Ca/Mg от 0,4 до 1,2. Можно также предусмотреть аналогичное добавление MgO в количестве от 1 до 5 вес.%, от веса полностью гидратированного доломита, чтобы, в частности, усилить сферическую морфологию агрегатов.

Следует отметить, что исходный, по меньшей мере частично гидратированный, доломит может содержать определенную долю $CaCO_3$, что указывает на неполный обжиг, и CaO вследствие неполного гашения (гидратации), а также примеси.

По меньшей мере частичную гидратацию доломита можно осуществить сухим способом, добавляя на единицу массы обожженного доломита водную фазу (обычно воду, возможно известковое молоко и/или доломитовое молоко, или воду с добавками) в количестве от 0,2 до 1,0 единицы массы, предпочтительно от 0,4 до 0,8 единиц массы. В этом случае полученный (на этапе i) продукт гидратации является порошком, имеющим относительную влажность менее 30%.

Эту, по меньшей мере частичную, гидратацию можно осуществить также мокрым способом, добавляя на единицу массы обожженного доломита количество водной фазы, в частности, воды, составляющее от 1,1 до 6 единиц массы, предпочтительно от 2 до 5 единиц массы, в частности, 4 единицы массы. В случае гидратации мокрым способом один вариант способа по изобретению состоит в проведении в один этап гидратации обожженного доломита, имеющего, например, мольное отношение Ca/Mg от 0,8 до 1,2, путем обжига сырого доломита, и указанного суспендирования в водной фазе указанного, по меньшей мере частично гидратированного доломита, гашением указанного обожженного доломита с достаточным избытком воды, чтобы напрямую получить указанную суспензию.

Предпочтительно, во время суспендирования по меньшей мере частично гидратированного доломита можно предусмотреть содержание 7-10 вес.% твердых веществ от полного веса суспензии.

В одном варианте способа согласно изобретению этап i) или указанный обжиг сырого доломита на этапе i), или же этап i) и этап ii) проводятся заранее и независимо от следующих этапов, в частности, этапов iii) и iv).

После суспендирования, соответствующего этапу ii), способ может включать, кроме того, просеивание через сито, в частности, на размер частиц меньше или равный 250 мкм, или дробление, в частности, до размера частиц меньше или равного 90 мкм, указанного, по меньшей мере частично гидратированного, доломита в суспензии в водной фазе, в которую возможно добавлен MgO и/или $Mg(OH)_2$ перед карбонизацией. Может также иметь место разбавление суспензии.

Композиция согласно изобретению может дополнительно содержать добавки, облегчающие приготовление, фильтрацию, хранение и/или дробление (деагломерацию)

указанной композиции, в частности, для улучшения стабильности суспензий согласно изобретению.

Карбонизация доломита в суспензии предпочтительно проводится при температуре от 60 до 80°C, предпочтительно при температуре меньше или равной 70°C, в частности, меньше или равной 65°C.

На этом этапе предпочтительно предусматривается вводить или чистый 100%-ный CO₂, или разбавленный в газе-носителе, в частности, воздухе, до объемной концентрации CO₂ в газе-носителе от 15 до 50%, в частности, от 15 до 25%. Полная скорость нагнетания (возможный газ-носитель и CO₂) может предпочтительно составлять порядка 15-55 дм³/мин/кг твердых веществ в суспензии. Расход CO₂ (исключая газ-носитель)

предпочтительно составляет от 2,5 до 9,5 дм³/мин/кг твердых веществ в суспензии.

Повышение электропроводности карбонизированной суспензии после периода стабилизации указывает на образование растворимого бикарбоната магния MgHCO₃ и начало нежелательного растворения гидромагнезита. Тогда карбонизацию прекращают. Обычно смотрят, чтобы рН был меньше или равен 8,5.

Во время суспендирования и карбонизации суспензию доломита предпочтительно можно поддерживать при перемешивании, например, со скоростью 350-650 об/мин.

Согласно одному варианту осуществления изобретения, способ включает, кроме того, этап разделения твердое тело-жидкость между указанной карбонизированной смешанной твердой фазой и указанной водной фазой.

Эту отделенную смешанную твердую фазу можно затем высушить. Предпочтительно, смешанную твердую фазу можно раздробить или деагломерировать, чтобы получить частицы размером меньше или равным 2 мм, предпочтительно меньше или равным 1 мм, более предпочтительно меньше или равным 200 мкм, в частности, меньше или равным 80 мкм. Операцию сушки можно осуществить одновременно с операцией деагломерации или дробления.

Согласно одному варианту осуществления изобретения, способ включает, кроме того, отбор заданного количества суспензии после карбонизации, подачу свежей, некарбонизированной суспензии полуводного доломита и последующую карбонизацию.

Настоящее изобретение относится также к применению минеральной композиции по изобретению или композиции, полученной способом по изобретению, в строительных материалах.

Можно предусмотреть, в частности, применение этой композиции в качестве компонента теплоизоляционных материалов, в частности, теплоизоляционных панелей.

Другие детали и особенности изобретения выявятся из следующего ниже описания неограничивающих примеров, в которых, если это не уточняется, процентные доли выражены на массу.

Приложенные фигуры иллюстрируют кристаллическую структуру композиций, полученных в примерах. Фигуры имеют ту же нумерацию, что и примеры, в двух разных увеличениях 2000x (фигуры А) и 10000x (фигуры В), полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В примерах насыпная плотность измерена согласно норме EN 459.2. При измерении теплопроводности, которая зависит от степени уплотнения образца, появляется второе значение ненормированной плотности, которое необходимо указывать, чтобы знать условия измерения теплопроводности.

Теплопроводность измеряют на насыпном материале, следуя рекомендациям нормы

ISO 8301 или NF EN 12664. Более точно, теплопроводность, указываемая в настоящем изобретении, измерена на смешанной твердой фазе минеральной композиции, являющейся объектом настоящего изобретения, то есть на порошке, предварительно высушенном при 105°C и имеющем влажосодержание ниже 4 вес.%. В случае, когда композиция согласно изобретению находится в виде суспензии или пасты, указанный порошок получают из этой композиции, следуя этапам, описанным выше в настоящем изобретении или описанным в примерах.

Измерение проводится на устройстве с расходомером (Netzsch Heat Flow Meter HFM 463/3/LE, серия Lambda) на насыпном порошке, помещенном в форму, размер которой больше размера расходомера. Приготовление слоя порошка в форме проводится так, чтобы поверхность слоя порошка была как можно более плоской, и чтобы плотность слоя порошка, на котором проводится измерение теплопроводности, была равна насыпной плотности, измеренной предварительно на каждом порошке способом, описанным в норме EN 459.2, с точностью 20%, по возможности с точностью 15%. Проводится единственное измерение при 20°C с перепадом температур в 20°C между двумя поверхностями образца (то есть 10°C на одной стороне и 30°C на другой).

Удельная поверхность измерена согласно методу БЭТ, основанному на измерении давления при адсорбции азота после дегазации образца при 190°C, а объем пор с размерами <100 мкм измеряют по вдавливанию ртути.

Пример 1: Карбонизация полуводного доломита (4% Mg(OH)₂, 28% MgO) при 70°C
А/ Исходный материал

Полуводный доломит, использующийся для этого примера, был получен промышленным способом из природного доломита путем обжига с последующим гашением в классическом промышленном известегасителе при низком избытке воды (гидратация сухим способом). Согласно термогравиметрическому анализу, дополненному химическим анализом (рентгенофлуоресцентная спектроскопия), этот полуводный доломит содержит 45%±0,5% Ca(OH)₂, 4%±0,5% Mg(OH)₂ и 28%±0,5% MgO. Он содержит также 15%±0,5% остаточного CaCO₃, так как обжиг доломита был неполным, 5%±0,5% остаточного CaO, так как гидратация доломита была неполной, а также примеси, выраженные, в частности, в виде SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и т.д. Этот доломит имеет мольное отношение Ca/Mg? равное 1,1.

В/ Приготовление молока

Доломитовое молоко (водная суспензия частиц полуводного доломита) готовят, смешивая при 20°C 10 дм³ деминерализованной воды с 1100±15 г полуводного доломита (то есть содержание сухих веществ около 10%). Это молоко поддерживают при перемешивании в течение 10 минут, после чего просеивают на размер 250 мкм. Молоко, прошедшее через сито, вводят затем в реактор емкостью 12 дм³, снабженный рубашкой с двойными стенками и оборудованный системой перемешивания и нагревательной системой. Реактор оборудован также датчиком pH, датчиком электропроводности и датчиком температуры. Остаток на сите (>250 мкм) считается отходами реакции. Молоко продолжают перемешивать, и его температуру доводят до 70°C±2°C.

С/ Карбонизация

Когда молоко достигнет температуры 70°C±2°C, начинают вводить CO₂ в виде газа, состоящего из 15 об.% CO₂ и 85 об.% воздуха. Газ-носитель CO₂ вводят через сопло, которое находится внизу реактора. Расходы газа в суспензии соответствуют 3,4 дм³/мин

CO₂ и 19,6 дм³/мин воздуха на кг исходного полуводного доломита. На всем продолжении карбонизации записывают электропроводность молока, а также его pH. Перед карбонизацией молоко имеет pH 12,3. В ходе карбонизации конверсия гидроксидов в карбонаты сопровождается а) постепенным снижением pH и б) уменьшением, стабилизированной фазой и, наконец, повышением электропроводности. Реакцию останавливают, когда электропроводность начинает повышаться, причем это повышение происходит с одновременным падением pH до величины менее 9, в данном случае до 8,6. Электропроводность в начале карбонизации составляла 9,9 мСм/см, в стабилизированной фазе она составляла 1,0-1,3 мСм/см, и реакцию останавливали при электропроводности 2,8 мСм/см.

Увеличение электропроводности при pH вблизи 8,6 (pH от 7,5 до 9) указывает на образование растворимого бикарбоната магния и начало нежелательного растворения гидромагнезита.

D/ Обработка после синтеза

После карбонизации суспензию фильтруют через воронку Бюхнера, помещают в сушильный шкаф при 105°C на ночь для сушки, затем твердую фазу измельчают, чтобы получить порошок с гранулометрическим составом менее 2 мм и относительной влажностью ниже 3%.

Согласно термогравиметрическому анализу и рентгеноструктурному анализу, полученный в результате продукт содержит 54±2% CaCO₃, почти исключительно в виде кальцита (арагонит только в следовых количествах), 41±2% гидромагнезита и не содержит никаких других фаз типа брусита, периклаза, Mg₃O₂(OH)₂ или же портландита в значительных количествах. Его насыпная плотность, измеренная согласно норме EN 459.2, составляет 148 кг/м³. Удельная поверхность равна 26,3 м²/г (метод БЭТ, основанный на измерении давления при адсорбции азота), а объем пор размером <100 нм, измеренный по вдавливаю ртути, равен 3,8 см³/г. Теплопроводность равна 37 мВт/К/м для плотности в момент измерения 163 кг/м³.

См. фигуры 1А и 1В.

Пример 2: Карбонизация полуводного доломита (15% Mg(OH)₂, 21% MgO) при 70°C

Этот пример сопоставим с примером 1. Различия состоят только в том, что:

- исходный материал был заменен другим полуводным доломитом, имеющим другой состав и происхождение,

- реактор, применяемый для карбонизации, имеет объем 3 дм³ вместо 12 дм³ у реактора, описанного в примере 1, что приводит к корректировке масс реагентов и расхода CO₂.

Все другие параметры и все другие этапы способа аналогичны описанным в примере 1.

A/ Исходный материал

Полуводный доломит, использующийся для этого примера, также был получен промышленным способом из природного доломита обжигом с последующим гашением в классическом промышленном известегасителе при небольшом избытке воды (гидратация сухим способом). Этот полуводный доломит содержит 41%±0,5% Ca(OH)₂, 15%±0,5% Mg(OH)₂ и 21%±0,5% MgO. Он содержит также 19%±0,5% остаточного CaCO₃, так как обжиг доломита был неполным, 2%±0,5% остаточного CaO, так как гидратация доломита была неполной, а также примеси (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и т.д.). Этот доломит

имеет мольное отношение Ca/Mg, равное 1,0.

В/ Приготовление молока

На этот раз молоко готовят, смешивая при 20°C 2 дм³ деминерализованной воды с 270±5 г полуводного доломита (то есть с содержанием сухих веществ около 12%). Затем его перемешивают и просеивают, как описано в примере 1. На выходе с этапа просеивания, молоко, прошедшее через сито, вводят в реактор емкостью 3 дм³, также снабженный рубашкой с двойными стенками и оборудованный системой перемешивания, нагревательной системой, датчиком pH, датчиком электропроводности и датчиком температуры. Как в примере 1, молоко продолжают перемешивать и его температуру доводят до 70°C±2°C.

С/ Карбонизация

Как и в примере 1, карбонизацию проводят при 70°C±2°C. Расходы газа в суспензии на этот раз соответствуют 0,86 дм³/мин CO₂ и 4,90 дм³/мин воздуха. Молоко перед карбонизацией имеет pH 11,4. В ходе карбонизации конверсия гидроксидов в карбонаты сопровождается а) постепенным снижением pH и б) уменьшением, стабилизированной фазой и, наконец, повышением электропроводности. Реакцию останавливают, когда электропроводность начинает снова повышаться с одновременным падением pH до 8,2. В начале карбонизации электропроводность составляла 8,2 мСм/см, в стабилизированной фазе она составляла порядка 1,0 мСм/см, и реакцию останавливали при электропроводности 1,8 мСм/см.

Увеличение электропроводности вблизи pH 8,6 (или меньше) указывает на образование растворимого бикарбоната магния и начало нежелательного растворения гидромагнезита.

Д/ Обработка после синтеза

После этапа карбонизации суспензию фильтруют и продукт сушат в тех же условиях, какие описаны в примере 1 выше, чтобы получить сухой порошок (влажность ниже 3%) и гранулометрический размер меньше 2 мм.

Согласно количественному анализу методом рентгеновской дифракции, подтвержденному результатами термогравиметрического анализа, полученный в результате продукт содержит 56±1% CaCO₃, в том числе 41±1% в виде кальцита и 15±1% в виде арагонита, 42±1% гидромагнезита, 0,5±0,5% брусита и 1,1±0,5% порландита. Его насыпная плотность составляет порядка 188 кг/м³. Удельная поверхность равна 27,3 м²/г, а объем пор с размерами <100 мкм равен 1,2 см³/г. Теплопроводность равна 38 мВт/К/м для плотности в момент измерения 188 кг/м³.

См. фигуры 2А и 2В.

Пример 3: Карбонизация полуводного доломита (31% Mg(OH)₂ и 8% MgO) при 70°C

Пример 3 похож на пример 2, отличается только исходный материал, используемый для карбонизации, причем полуводный доломит из примера 2 заменен другим полуводным доломитом с другими свойствами.

В этом примере полуводный доломит больше не является промышленным образцом. На этот раз он был приготовлен в лаборатории путем гидратации свежееобожженного доломита (полученного промышленным обжигом сырого доломита) мокрым способом с большим избытком воды: 1 массу свежееобожженного доломита и 5 масс деминерализованной воды перемешивали при 70°C в течение 10 минут, что приводит к получению доломитового молока. Твердые частицы, содержащиеся в этом молоке,

представляют собой частицы полуводного доломита, содержащие $55\% \pm 0,5\%$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $31\% \pm 0,5\%$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $8\% \pm 0,5\%$ MgO . Они содержат также $3\% \pm 0,5\%$ остаточного CaCO_3 , так как обжиг доломита был неполным, а также примеси (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т.д.).

Этот доломит имеет мольное отношение Ca/Mg равное 1,1.

Молоко, полученное после 10 минут гидратации, просеивают на размер 250 мкм.

Молоко, прошедшее через сито, вводят затем в реактор вместимостью 3 дм³, описанный в примере 2. Молоко разбавляют деминерализованной водой при 20°C, чтобы получить содержание сухих веществ в молоке порядка 12%. Далее реакция осуществляется согласно информации из примера 2. Карбонизация проводится при 70°C ± 2°C.

Перед карбонизацией молоко имеет pH 12,0. В ходе карбонизации конверсия гидроксидов в карбонаты сопровождается а) постепенным снижением pH и б) уменьшением, стабилизированной фазой и, наконец, повышением электропроводности. Реакцию останавливают, когда электропроводность начинает повышаться одновременно с падением pH до 8,6. Электропроводность в начале карбонизации составляла 7,0 мСм/см, в стабилизированной фазе она составляла порядка 0,5 мСм/см, и реакцию останавливали при электропроводности 1,4 мСм/см.

Согласно количественному анализу методом рентгеновской дифракции, подтвержденному результатами термогравиметрического анализа, продукт, полученный после этапов фильтрации, сушки и дробления, какие описаны в примере 1, имеет вид сухого порошка, содержащего $53 \pm 2\%$ CaCO_3 почти исключительно в виде кальцита (арагонит только в следовых количествах), $45 \pm 2\%$ гидромагнезита, $2,0 \pm 1\%$ портландита. Его насыпная плотность составляет 181 кг/м³. Удельная поверхность равна 28,9 м²/г, и объем пор размерами <100 мкм равен 2,5 см³/г. Теплопроводность равна 39 мВт/К/м для плотности в момент измерения 187 кг/м³.

См. фигуры 3А и 3В.

Пример 4: Карбонизация полностью гидратированного доломита (39% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и менее 1% MgO) при 70°C

Пример 4 похож на пример 2, только исходный материал, используемый для карбонизации, другой, так как полуводный доломит заменен полностью гидратированным доломитом.

Полностью гидратированный доломит является промышленным продуктом, полученным обжигом сырого доломита с последующей гидратацией под давлением. Полностью гидратированный доломит, используемый в этом примере, содержит $54\% \pm 0,5\%$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $39\% \pm 0,5\%$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и менее $1\% \pm 0,5\%$ остаточного MgO . Он содержит также $5\% \pm 0,5\%$ остаточного CaCO_3 и менее 1% примесей (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т.д.).

Этот доломит имеет мольное отношение Ca/Mg равное 1,1.

Перед карбонизацией молоко, полученное в соответствии с указаниями в примере 2, имеет pH 12,2. Карбонизация проводится при 70°C. В ходе карбонизации конверсия гидроксидов в карбонаты сопровождается а) постепенным снижением pH и б) уменьшением, стабилизированной фазой и, наконец, повышением электропроводности. Реакцию останавливают, когда электропроводность начинает повышаться одновременно с падением pH до 8,8. Электропроводность в начале карбонизации составляла 9,6 мСм/см, в стабилизированной фазе она составляла порядка 1,4 мСм/см, и реакцию останавливали при электропроводности 2,0 мСм/см.

Согласно количественному анализу методом рентгеновской дифракции,

подтвержденному результатам термогравиметрического анализа, продукт, полученный после этапов фильтрации, сушки и дробления, какие описаны в примере 1, имеет вид сухого порошка, содержащего $54\pm 1\%$ CaCO_3 почти исключительно в виде кальцита (арагонит только в следовых количествах), $40\pm 1\%$ гидромагнезита, $5\pm 1\%$ брусита и $1,0\pm 0,5\%$ портландита. Его насыпная плотность составляет 161 кг/м^3 . Удельная поверхность равна $27,3 \text{ м}^2/\text{г}$, и объем пор с размерами $<100 \text{ мкм}$ равен $3,7 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплопроводность равна 36 мВт/К/м для плотности в момент измерения 151 кг/м^3 .

Смотри фигуры 4А и 4В.

Пример 5: Карбонизация полностью гидратированного доломита ($39\% \text{ Mg(OH)}_2$ и менее $1\% \text{ MgO}$) с добавлением MgO при 70°C

Пример 5 похож на пример 4, причем исходный материал и способ идентичны описанным в примере 4. Единственным отличием от примера 4 является то, что на этот раз в молоко полностью гидратированного доломита перед введением CO_2 добавляли небольшое количество MgO . Содержание MgO соответствует 3% от массы гидратированного доломита. MgO был получен обжигом коммерческого Mg(OH)_2 в виде порошка в течение 2 ч при 400°C .

Согласно количественному анализу методом рентгеновской дифракции, подтвержденному результатам термогравиметрического анализа, продукт, полученный после этапов фильтрации, сушки и дробления, какие описаны в примере 1, имеет вид сухого порошка, содержащего $54\pm 2\%$ CaCO_3 почти исключительно в виде кальцита (арагонит только в следовых количествах), $46\pm 2\%$ гидромагнезита и никакой другой фазы в значительных количествах. Его насыпная плотность составляет 158 кг/м^3 . Удельная поверхность равна $25,4 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем пор с размерами $< 100 \text{ мкм}$ равен $2,6 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплопроводность равна 36 мВт/К/м для плотности в момент измерения 156 кг/м^3 .

См. фигуры 5А и 5В.

Пример 6: Карбонизация полуводного доломита ($15\% \text{ Mg(OH)}_2$, $21\% \text{ MgO}$) при более низкой температуре (60°C)

А/ Исходный материал

Полуводный доломит, использующийся для этого примера, является тем же, который использовался в примере 2 (мольное отношение $\text{Ca/Mg} = 1,0$).

В/ Приготовление молока

Доломитовое молоко готовят, смешивая при 20°C $10,2 \text{ дм}^3$ деминерализованной воды с $770\pm 5 \text{ г}$ полуводного доломита (то есть с содержанием сухих веществ 7%). Затем это молоко продолжают перемешивать в течение десяти минут, затем дробят и деагломерируют с помощью мешалки типа Ultra Turrax (марка IKA) в течение 30 секунд, чтобы уменьшить размер агломератов в суспензии до менее 90 мкм . Полученное в результате молоко вводят затем в реактор емкостью 12 дм^3 , описанный в примере 1. Молоко поддерживают при перемешивании и доводят его температуру до $60^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$.

С/ Карбонизация

Когда молоко достигнет температуры $60^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$, начинают вводить CO_2 в виде газа, состоящего из $20 \text{ об.}\%$ CO_2 и $80 \text{ об.}\%$ воздуха. Газ-носитель CO_2 вводят через сопло, которое находится внизу реактора. Расходы газа в суспензии соответствуют $3,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$

CO₂ и 12,0 дм³/мин воздуха на кг исходного полуводного доломита. Молоко имеет перед карбонизацией рН 12,1. В ходе карбонизации конверсия гидроксидов в карбонаты сопровождается а) постепенным снижением рН и б) уменьшением, стабилизированной фазой и, наконец, повышением электропроводности. Реакцию останавливают, когда электропроводность начинает повышаться одновременно с падением рН до 8,5. Электропроводность в начале карбонизации составляла 10,1 мСм/см, в стабилизированной фазе она составляла порядка 3,9 мСм/см, и реакцию останавливали при электропроводности 4,5 мСм/см.

D/ Обработка после синтеза

Обработка после синтеза, проводимая для этого образца, аналогична обработке, проводимой в примерах 1-5, и позволяет получить сухой порошок.

Согласно количественному анализу методом рентгеновской дифракции, полученный в результате продукт содержит 58±1% CaCO₃, в том числе 43±1% в виде кальцита и 16±1% в виде арагонита, 38±1% гидромагнезита, 2±1% брусита, 1±0,5% портландита и 0,5±0,5% Mg₃O₂(OH)₂. Его насыпная плотность составляет 146 кг/м³. Удельная поверхность равна 25,0 м²/г. Теплопроводность равна 39 мВт/К/м для плотности в момент измерения 189 кг/м³.

См. фигуры 6А и 6В

Пример 7: Карбонизация полуводного доломита (15% Mg(OH)₂, 21% MgO) с добавлением Mg(OH)₂ при 75°C±2°C

Этот пример во всем похож на пример 6, за исключением того, что на этот раз 770 г полуводного доломита, используемого для приготовления доломитового молока, заменили смесью 534 г этого же полуводного доломита и 236 г коммерческого Mg(OH)₂ в 50%-ной водной суспензии, чтобы получить такое же полное содержание твердых веществ, что и в примере 6. Это приводит к мольному отношению Ca/Mg 0,5 в твердой фазе суспензии.

Кроме того, в отличие от примера 6, реакция карбонизации проводится здесь при 75°C±2°C. Перед карбонизацией суспензия имеет рН 11,8.

Как и в примере 6, использовали реактор объемом 12 дм³. Когда суспензия достигала температуры 75°C±2°C, начинали вводить газ, содержащий 20 об.% CO₂ (остальное воздух). Расходы газа, вводимого в суспензию, соответствуют 2,6 дм³/мин CO₂ и 10,4 дм³/мин воздуха на килограмм твердых веществ суспензии (доломит и Mg(OH)₂).

В ходе карбонизации конверсия гидроксидов в карбонаты сопровождается а) постепенным снижением рН и б) уменьшением, стабилизированной фазой и, наконец, повышением электропроводности. Электропроводность в начале карбонизации составляла 10,0 мСм/см, в стабилизированной фазе она составляла порядка 2,3 мСм/см, и реакцию останавливали при электропроводности 2,9 мСм/см.

Согласно количественному анализу методом рентгеновской дифракции, продукт, полученный после этапов фильтрации, сушки и дробления, какие описаны в примере 1, находится в виде сухого порошка, содержащего 39±1% CaCO₃, в том числе 35±1% в виде кальцита и 4±1% в виде арагонита, 26±2% гидромагнезита, 33±2% брусита, 1±0,5% портландита и 1,0±0,5% периклаза. Его насыпная плотность составляет 132 кг/м³.

Удельная поверхность равна 18 м²/г. Теплопроводность равна 37 мВт/К/м для плотности

в момент измерения 154 кг/м^3 .

См. фигуры 7А и 7В.

Пример 8: Карбонизация при $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ обожженного доломитового продукта

Этот пример сопоставим с примером 3. Другим является только исходный материал, а также некоторые детали способа.

В этом примере продукт, состоящий по своей природе из доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), известняка (CaCO_3) и брусита ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), имеющий мольное отношение Ca/Mg равное 1,0, обжигали в лабораторной печи при 980°C , чтобы получить смешанный оксид на основе CaO и MgO , содержащий незначительное количество остаточного CaCO_3 . Этот оксид затем гидратировали в лаборатории мокрым способом с большим избытком воды: 1 массу оксида и 7 масс деминерализованной воды перемешивали при 20°C в течение 30 минут, что приводило к получению молока, при этом твердые частицы, содержащиеся в молоке, объединяются с частицами полуводного доломита.

В отличие от примера 3, молоко не просеивают. Поскольку оно уже имеет содержание сухих веществ порядка 12%, его больше не разбавляют. Карбонизацию можно осуществить напрямую в реакторе объемом 3 дм^3 в условиях согласно примеру 3.

Перед карбонизацией молоко имеет рН 12,6. Карбонизация проводится при $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. В ходе карбонизации конверсия гидроксидов в карбонаты сопровождается а) постепенным снижением рН и б) уменьшением, стабилизированной фазой и, наконец, повышением электропроводности. Реакцию останавливают, когда электропроводность начинает повышаться одновременно с падением рН до 8,5. Электропроводность в начале карбонизации составляла $8,0 \text{ мСм/см}$, в стабилизированной фазе она составляла порядка $1,2 \text{ мСм/см}$, и реакцию останавливали при электропроводности $2,5 \text{ мСм/см}$.

Продукт, полученный после этапов фильтрации, сушки и дробления, какие описаны в примере 1, имеет вид сухого порошка. Его насыпная плотность составляет 157 кг/м^3 . Удельная поверхность равна $19,6 \text{ м}^2/\text{г}$, и объем пор с размерами $< 100 \text{ мкм}$ равен $3,5 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплопроводность равна 36 мВт/К/м для плотности в момент измерения 168 кг/м^3 .

См. фигуры 8А и 8В.

Пример 9: Карбонизация при $70^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ полуводного доломита (15% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и 21% MgO) на полупромышленном масштабе

Пример 9 похож на пример 2, но реакцию проводили в реакторе объемом 100 дм^3 , а не в реакторе на 3 дм^3 , использовавшемся в примере 2. На этот раз молоко готовят, смешивая 80 дм^3 деминерализованной воды при 20°C с $9,6 \text{ кг}$ полуводного доломита, описанного в примере 2 (то есть с содержанием сухих веществ в молоке 10,7%). В остальном способ синтеза, описанный в примере 2, остается неизменным.

Подстраивались только расходы CO_2 , чтобы осуществить карбонизацию $9,6 \text{ кг}$ полуводного доломита за время, близкое ко времени, затраченному на карбонизацию 240 г полуводного доломита в реакторе объемом 3 дм^3 согласно примеру 2, то есть около 3 часов: $55 \text{ дм}^3/\text{мин}$ CO_2 и $314 \text{ дм}^3/\text{мин}$ воздуха на кг исходного полуводного доломита.

Продукт, полученный после этапов фильтрации, сушки и дробления, какие описаны в примере 1, находится в виде сухого порошка. Согласно количественному анализу

методом рентгеновской дифракции, подтвержденному термогравиметрическим анализом, этот продукт содержит $57\pm 1\%$ CaCO_3 , в том числе $52\pm 1\%$ в виде кальцита и $5\pm 1\%$ в виде арагонита, $42\pm 1\%$ гидромагнезита и $1\pm 0,5\%$ портландита. Его насыпная плотность составляет 188 кг/м^3 . Удельная поверхность равна $25,6 \text{ м}^2/\text{г}$, и объем пор с размерами $< 100 \text{ мкм}$ равен $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплопроводность равна 39 мВт/К/м для плотности в момента измерения 220 кг/м^3 .

См. фигуры 9А и 9В.

Пример 10: Карбонизация полуводного доломита и дробление карбоната

Пример 10 похож на пример 2, но после выхода с этапа сушки продукт измельчают, чтобы достичь гранулометрического состава не более 2 мм , но $>80 \text{ мкм}$.

Минералогический состав этого порошка похож на состав порошка размерами 2 мм , полученного в примере 2, как и его удельная поверхность. Зато дробление позволяет увеличить объем пор с размерами $< 100 \text{ нм}$ с $1,2$ до $2,6 \text{ см}^3/\text{г}$, и распределение этих пор по размерам заметно изменено, причем после дробления поры стали более крупными. Что касается насыпной плотности продукта, она заметно уменьшилась по сравнению с порошком размерами 2 мм , как и его теплопроводность: насыпная плотность равна 118 кг/м^3 , а теплопроводность равна 32 мВт/К/м при плотности 148 кг/м^3 в момент измерения.

См. фигуры 10А и 10В.

Пример 11

В рамках оптимизации продукта и способа, являющихся объектами настоящего изобретения, было осуществлено планирование эксперимента. Это планирование эксперимента направлено на оптимизацию этапа карбонизации водной суспензии в реакторе вместимостью 100 дм^3 , такой реактор уже применялся в примере 9.

Исследованы четыре параметра: i) объемная доля CO_2 в газовой фазе ($13,9\text{-}46,1\%$), ii) расход CO_2 в расчете на массу по меньшей мере частично гидратированного доломита, который требуется карбонизировать (от $3,8$ до $12,9 \text{ дм}^3/\text{мин/кг}$ доломита), iii) сухой экстракт доломитового молока перед карбонизацией (от $5,2$ до $14,8 \%$) и iv) температура карбонизации (от 57 до 73°C).

Для всех экспериментов этап гидратации свежесобранного доломита с калибром менее 3 мм проводили сначала в реакторе объемом 40 дм^3 в следующих условиях: начальную температуру гидратной воды устанавливали на 54°C , массовое отношение вода/доломит равно $3,2$ (то есть начальный сухой экстракт $23,8\%$), и скорость перемешивания равна 275 об/мин . Продолжительность гидратации составляет $30\text{-}40$ минут.

По окончании гидратации полученное доломитовое молоко пропускали через сито 200 мкм . Молоко, прошедшее через ячейки 200 мкм , разбавляли затем водой, чтобы установить сухой экстракт молока по меньшей мере частично гидратированного доломита на желаемое значение и чтобы получить полный объем доломитового молока 80 дм^3 . Эти 80 дм^3 разбавленного молока вводили затем в реактор карбонизации вместимостью 100 дм^3 . Температуру молока доводили затем до температуры, желательной для карбонизации, путем циркуляции жидкости с контролируемой температурой в двойной рубашке реактора объемом 100 дм^3 . Эту температуру поддерживали постоянной в течение всего этапа карбонизации с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Когда

температура доломитового молока стабилизировалась, начинали вводить газовую фазу (воздух + CO₂). Предварительно регуляторы расхода CO₂ и воздуха были отрегулированы так, чтобы можно было создать желательные диапазоны расхода CO₂ в расчете на массу по меньшей мере частично гидратированного доломита, подлежащего карбонизации, и желательные диапазоны объемной доли CO₂ в газовой фазе. Во время карбонизации записывали pH суспензии, а также ее электропроводность. Можно наблюдать постепенное уменьшение pH до величины ниже 9 вместе с одновременным последовательным уменьшением электропроводности, фазу стабилизации, которая определена выше, и наконец, увеличение электропроводности суспензии. Карбонизацию прекращают, когда электропроводность начинает повышаться в конце фазы стабилизации.

По окончании реакции карбонизации суспензию собирают и сначала измеряют размер суспензионных частиц методом лазерной гранулометрии, помещая несколько капель суспензии в метанол (d₁₀, d₅₀, d₉₀ в таблице ниже). Затем часть суспензии фильтруют через воронку Бюхнера, сушат в сушильном шкафу при 70°C в течение 2-3 дней, после чего окончательно измельчают до размера меньше 2 мм (100% прохождения через отверстие сита 2 мм). У этого измельченного продукта измеряют насыпную плотность, согласно методу, описанному в норме EN 459-2, теплопроводность, удельную поверхность по БЭТ и долю гидромагнезита, согласно результатам термогравиметрического анализа (повышение температуры от температуры среды до 950°C, из расчета 5°C/мин в атмосфере азота). Некоторые результаты, соответствующие экстремальным рабочим режимам в этом плане экспериментов, указаны в таблице ниже.

Затем были осуществлены два других опыта по карбонизации в совершенно таких же условиях, но подгоняя условия карбонизации к оптимальным условиям, определенным в результате планирования экспериментов. Рабочие условия и результаты для этих двух опытов приведены в двух последних строках нижеследующей таблицы, они показывают, что условия, определенные согласно плану экспериментов, действительно являются лучшими, так как они позволяют синтезировать продукты с более низкой насыпной плотностью и с более низкой теплопроводностью.

Как правило, на основе, в частности, результатов, представленных в этой таблице, можно видеть связь между размером суспензионных частиц, измеренными лазерной гранулометрией, и теплопроводностью, измеренной на порошке, полученном из указанной суспензии. В целом, имеется тенденция, что теплопроводность будет тем ниже, чем крупнее частицы суспензии.

Рабочие условия				Результаты						
Концентрация CO ₂ в газовой фазе (об.%)	Расход CO ₂ (дм ³ /мин/кг доломита)	Сухой экстракт суспензии перед карбонизацией (масс. %)	Температура (°C)	Гидромагнетит (%)	Насыпная плотность (кг/м ³)	Удельная поверхность (м ² /г)	d ₁₀ (мкм)	d ₅₀ (мкм)	d ₉₀ (мкм)	Теплопроводность (мВт/К/м)
Экстремальные значения при планировании экспериментов										
13,9	6,5	10	65	45,4	180,4	26,1	2,9	7,3	12,3	39,1
46,1	6,5	10	65	46,1	112,3	25,5	4,4	12,1	21,8	35,6
40	3,8	13	60	35,6	135,3	25,6	4,0	9,6	17,0	36,6
30	12,9	5,2	65	42,7	193,4	20,4	3,9	11,8	21,4	38,6
30	4,3	14,8	65	40,6	159,8	28,2	3,2	7,2	11,9	38,9
30	6,5	10	57	46,9	126,6	26,8	4,1	10,3	19,6	35,7
30	6,5	10	73	43,7	121,7	24,1	4,5	11,2	20,5	36,0
Новый синтез согласно условиям, оптимизированным при планировании экспериментов										

40	5,9	8,1	55	45,6	117,6	22,4	6,3	25,5	88,2	34,8
20	6,9	7,8	60	43,5	97,0	23,5	7,0	26,9	60,2	33,5

Следует понимать, что изобретение никоим образом не ограничено этими примерами, и что в рамках приложенной формулы в изобретение может быть внесено много изменений.

Формула изобретения

1. Минеральная композиция на основе смешанной твердой фазы синтетических карбонатов кальция и магния, образованная из кристаллической кальциевой фракции и магниевой фракции, кристаллизованной в виде пластинок, причем кристаллы кальциевой фракции и кристаллы магниевой фракции соединены в виде комбинированных агрегатов, причем эти агрегаты сами, по меньшей мере, частично слиплись в форме агломератов, и указанная кальциевая фракция содержит, по меньшей мере, один карбонат, выбранный из группы, состоящей из кальцита, арагонита и их смесей, а указанная магниевая фракция содержит гидромагнезит в пластинчатой форме, причем указанная смешанная твердая фаза имеет насыпную плотность, измеренную согласно норме EN 459.2, меньше или равную 250 кг/м^3 и больше или равную 80 кг/м^3 .

2. Минеральная композиция по п. 1, в которой магниевая фракция содержит, кроме того, одно или несколько других магниезальных соединений, выбранных из группы, состоящей из периклаза, оксигидроксида магния и брусита.

3. Минеральная композиция по п. 1 или 2, в которой кальциевая фракция дополнительно содержит гидроксид кальция, например, в виде портландита.

4. Минеральная композиция по п. 1 или 2, в которой смешанная твердая фаза указанной минеральной композиции имеет удельную поверхность, измеренную методом измерения давления при адсорбции азота и рассчитанную по методу БЭТ, больше или равную $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

5. Минеральная композиция по п. 1 или 2, дополнительно содержащая водную фазу, причем указанная минеральная композиция находится в виде суспензии или пасты.

6. Минеральная композиция по п. 1 или 2, которая находится в твердой форме, в частности порошкообразной, и имеет относительную влажность от 0 до 4 вес.% воды от полного веса композиции.

7. Минеральная композиция по п. 1 или 2, в которой указанный гидромагнезит представим формулой $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и присутствует в содержании от 10 до 60 вес.% от веса указанной смешанной твердой фазы.

8. Минеральная композиция по п. 1 или 2, в которой кальциевая фракция присутствует в количестве от 35 до 75 вес.% от полного веса смешанной твердой фазы и в которой магниевая фракция присутствует в количестве от 25 до 65 вес.% от полного веса смешанной твердой фазы.

9. Минеральная композиция по п. 1 или 2, в которой смешанная твердая фаза имеет мольное отношение Ca/Mg от 0,4 до 1,2.

10. Минеральная композиция по п. 1 или 2, в которой смешанная твердая фаза присутствует в содержании, составляющем от 5 до 65 вес.% от полного веса композиции, и в которой жидкая среда присутствует в содержании, составляющем от 35 до 95 вес.% от полного веса минеральной композиции.

11. Минеральная композиция по п. 1 или 2, в которой насыпная плотность смешанной твердой фазы меньше или равна 200 кг/м^3 или больше или равна 100 кг/м^3 .

12. Минеральная композиция по п. 1 или 2, в которой теплопроводность смешанной

твердой фазы составляет от 25 до 45 мВт/К/м.

13. Минеральная композиция по п. 1 или 2, в которой указанная смешанная твердая фаза состоит из измельченных агломератов с частицами размером меньше или равным 2 мм.

5 14. Минеральная композиция по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что агрегаты смешанной твердой фазы состоят из кальциевого ядра, на котором агрегированы пластинки гидромагнезита.

15. Способ получения минеральной композиции на основе смешанной твердой фазы карбонатов кальция и магния, включающий:

10 i) приготовление по меньшей мере частично гидратированного доломита путем обжига сырого доломита с последующей по меньшей мере частичной гидратацией обожженного доломита,

ii) суспендирование в водной фазе указанного, по меньшей мере частично гидратированного доломита, причем суспензия имеет содержание твердых веществ от 15 5 до 15 вес.% от полного веса суспензии,

iii) карбонизацию указанного доломита в суспензии путем нагнетания газа, содержащего CO₂, в указанную суспензию, нагретую до температуры 55-90°C, при расходе CO₂ от 2,5 до 15 дм³/мин/кг указанных твердых веществ суспензии, с 20 постепенным снижением pH суспензии до значения ниже 9 и, одновременно, с последовательным уменьшением электропроводности суспензии, затем ее стабилизация и, наконец, увеличение стабилизованной электропроводности, причем карбонизацию прекращают, когда наблюдается увеличение электропроводности,

iv) получение смешанной твердой фазы синтетических карбонатов кальция и магния, 25 состоящей из кристаллической кальциевой фракции и магниевой фракции, кристаллизованной в виде пластинок, причем кристаллы кальциевой фракции и кристаллы магниевой фракции объединены в виде комбинированных агрегатов, причем эти агрегаты сами по меньшей мере частично слиплись в форме агломератов, и указанная кальциевая фракция содержит по меньшей мере один карбонат, выбранный из группы, 30 состоящей из кальцита, арагонита и их смесей, а указанная магниевая фракция содержит гидромагнезит в пластинчатой форме, причем указанная смешанная твердая фаза имеет насыпную плотность, измеренную согласно норме EN 459.2, меньше или равную 250 кг/м³ и больше или равную 80 кг/м³.

16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что сырой доломит находится перед обжигом 35 в доломитовом минеральном продукте в ассоциации с одним или несколькими кальцийсодержащими веществами, одним или несколькими магниезиальными веществами или смесью этих веществ, образующих мольное отношение Ca/Mg от 0,8 до 1,2 в доломитовом минеральном продукте, и твердые вещества суспензии, полученной после этапов обжига, гидратации и суспендирования, содержат, помимо частиц по меньшей 40 мере частично гидратированного доломита, объединенные с ними частицы, происходящие из веществ, ассоциированных в доломитовом минеральном продукте.

17. Способ по п. 15 или 16, отличающийся тем, что обжиг сырого доломита является частичным, и твердый материал суспензии содержит фракцию CaCO₃.

18. Способ по п. 15 или 16, дополнительно включающий этап добавления MgO и/или 45 Mg(OH)₂ к указанному, по меньшей мере частично гидратированному доломиту, в суспензии или нет, чтобы получить смешанную твердую фазу, имеющую мольное отношение Ca/Mg от 0,4 до 1,2.

19. Способ по п. 15 или 16, отличающийся тем, что гидратацию обожженного

доломита и суспендирование гидратированного доломита в водной фазе осуществляют в один этап путем гашения обожженного доломита избытком воды.

20. Способ по п. 15 или 16, дополнительно включающий в указанной карбонизированной суспензии этап разделения твердая фаза-жидкость между указанной карбонизированной смешанной твердой фазой и указанной водной фазой.

21. Способ по п. 20, в котором указанную смешанную твердую фазу затем сушат.

22. Способ по п. 15 или 21, в котором указанную смешанную твердую фазу измельчают, чтобы получить частицы размером меньше или равным 2 мм.

23. Способ по п. 15 или 16, в котором указанная температура карбонизации составляет от 60 до 80°C.

24. Способ по п. 15 или 16, отличающийся тем, что газ, вводимый в указанную суспензию, содержит CO₂ в концентрации от 10 до 100 об.%.
25. Способ по п. 15 или 16, дополнительно включающий просеивание с размером частиц меньше или равным 250 мкм, или дробление до размера частиц меньше или равного 90 мкм указанных твердых веществ суспензии, предназначенной для карбонизации.

26. Применение композиции по любому из пп. 1-14 или композиции, полученной способом по любому из пп. 15-21, в строительных материалах.

27. Применение композиции по любому из пп. 1-14 или композиции, полученной способом по любому из пп. 15-21, в качестве компонента теплоизоляционных материалов, в частности, в теплоизоляционных панелях.

25

30

35

40

45