

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 20/10

B01D 39/06

C04B 14/18



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01813866.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1216682C

[22] 申请日 2001.5.14 [21] 申请号 01813866.7

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 8 [33] US [31] 09/635,214

[86] 国际申请 PCT/US2001/015685 2001.5.14

[87] 国际公布 WO2002/011882 英 2002.2.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.8

[71] 专利权人 先进矿物公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 S·K·帕姆 B·王 C·海沃德

J·S·鲁尔斯顿

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 27 页

[54] 发明名称 粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品

[57] 摘要

本文介绍了一种粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品、该粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品的制造方法及其用途。例如，该粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品的粒径分布的标准偏差与粒径中值之比低(例如为小于 0.63)，且粒径中值地低(例如小于 50 微米)。该粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品有广泛的用途，例如在过滤中的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品，其粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.63，且粒径中值小于 50 微米。
2. 根据权利要求 1 的膨胀珍珠岩制品，其粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.60。
3. 根据权利要求 2 的膨胀珍珠岩制品，其粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.58。
4. 根据权利要求 3 的膨胀珍珠岩制品，其粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.55。
5. 根据权利要求 1 的膨胀珍珠岩制品，其湿密度小于每立方英尺 50 磅。
6. 根据权利要求 5 的膨胀珍珠岩制品，其湿密度小于每立方英尺 40 磅。
7. 根据权利要求 6 的膨胀珍珠岩制品，其湿密度小于每立方英尺 35 磅。
8. 根据权利要求 7 的膨胀珍珠岩制品，其湿密度小于每立方英尺 30 磅。
9. 根据权利要求 8 的膨胀珍珠岩制品，其湿密度小于每立方英尺 25 磅。
10. 根据权利要求 9 的膨胀珍珠岩制品，其湿密度小于每立方英尺 20 磅。
11. 根据权利要求 1 的膨胀珍珠岩制品，其漂浮物含量小于 10 体积 %。
12. 根据权利要求 11 的膨胀珍珠岩制品，其漂浮物含量小于 5 体积 %。
13. 根据权利要求 12 的膨胀珍珠岩制品，其漂浮物含量小于 2.5 体积 %。

14. 根据权利要求 13 的膨胀珍珠岩制品, 其漂浮物含量小于 2 体积 %。
15. 根据权利要求 1 的膨胀珍珠岩制品, 其蓝光亮度大于 80。
16. 根据权利要求 15 的膨胀珍珠岩制品, 其蓝光亮度大于 82。
17. 根据权利要求 16 的膨胀珍珠岩制品, 其蓝光亮度大于 83。
18. 根据权利要求 17 的膨胀珍珠岩制品, 其蓝光亮度大于 85。
19. 根据权利要求 1 的膨胀珍珠岩制品, 其 Hegman 细度大于 1.0。
20. 根据权利要求 19 的膨胀珍珠岩制品, 其 Hegman 细度大于 2.0。
21. 根据权利要求 20 的膨胀珍珠岩制品, 其 Hegman 细度大于 3.0。
22. 根据权利要求 21 的膨胀珍珠岩制品, 其 Hegman 细度大于 4.0。
23. 根据权利要求 22 的膨胀珍珠岩制品, 其 Hegman 细度大于 5.0。
24. 根据权利要求 23 的膨胀珍珠岩制品, 其 Hegman 细度大于 6.0。
25. 权利要求 1 所述的膨胀珍珠岩制品的制备方法, 该方法包括采用空气分级设备实现研磨和空气分级, 从而得到膨胀珍珠岩制品。
26. 权利要求 1 所述的膨胀珍珠岩制品的制备方法, 该方法包括用离心筛选得到产品。
27. 一种含有权利要求 1 的膨胀珍珠岩制品的过滤器、隔热材料、填充剂、园艺介质、溶液培养介质或化学载体。
28. 一种从溶液中分离组分的方法, 该方法包括将包含各种组分的溶液通过一个含有权利要求 1 的膨胀珍珠岩制品的过滤器过滤。
29. 一种制备权利要求 1 的膨胀珍珠岩制品的方法, 该方法包括用固定缝隙磨粉机研磨。
30. 根据权利要求 29 的方法, 其中所述固定缝隙磨粉机为滚筒碾粉机。
31. 一种制备权利要求 1 的膨胀珍珠岩制品的方法, 该方法包括湿分级。
32. 根据权利要求 31 的方法, 其中所述的湿分级包括沉降。
33. 根据权利要求 31 的方法, 其中所述的湿分级包括旋液分离。

## 粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品

### 技术领域

本发明是涉及粒径分布可控的含硅珍珠岩制品。该产品可用于过滤和填充应用中。

### 背景技术

在本文中，各种出版物、专利和已公开的专利申请用引用标记进行识别。这些文件的完整的索引在说明书的结尾处列出。本文所引用的这些出版物、专利、已公开的专利申请所披露内容通过引用而合并进本文中。

许多从液体中分离颗粒的方法使用了纤维或多孔含硅介质作为助滤剂，例如硅藻土或珍珠岩（Bear, 1988; Cain, 1984; Carman, 1937; Heertjes, 1949, 1966; Ruth, 1946; Sperry, 1916; Tiller, 1953, 1962, 1964）。

珍珠岩制品是通过研磨、过筛和热膨胀得到的。随着珍珠岩矿石的质量和加工方法的不同，膨胀珍珠岩制品可以被用作助滤剂、轻质绝热材料、填充材料、园艺和溶液培养介质和化学载体；膨胀珍珠岩从二十世纪四十年代晚期前后被用于过滤应用中（Breese 和 Barker, 1994）。膨胀珍珠岩也被作为吸附剂用于漏油处理中（例如 Stowe, 1991）。

常规的珍珠岩加工过程包括矿石的粉碎（压碎和磨碎）、过筛、热膨胀、研磨和膨胀后的材料的风选分离，最终得到符合规格的产品。例如，珍珠岩矿石被压碎、磨碎并分离至预先确定的粒径范围内（例如通过 30 目筛子），然后分离后的材料在温度为 870 - 1100℃ 的膨胀炉中被空气中加热（参见 Neuschotz, 1947; Zoradi, 1952），在炉内，玻璃的软化和所含水的汽化同时发生，使得玻璃颗粒快速膨胀而形成体积比膨胀前扩大多达 20 倍的多孔玻璃材料。然后，膨胀珍珠岩通过风选而得到符合规格要求的最终产品。膨胀珍珠岩制品可以通过进一步研磨和分离后作为助滤剂或填充材料使用（Breese 和 Barker, 1994）。膨胀后的某些程度的分离是普遍的，

例如，使用旋风分离器（一种按照颗粒的空气动力学质量，通过将它们悬浮在气流中来分离颗粒的简单锥形装置）进行分离。Stein（1955）指出，有时将两个或更多个旋风分离器串连使用。第一个旋风分离器比随后的旋风分离器效率较低，因而可以风选几个粒径的产品。

膨胀珍珠岩制品在过滤中得到了广泛的应用。使用多孔介质进行过滤的原理已经经过了长时间的发展（Carman, 1937; Heertjes, 1949, 1966; Ruth, 1946; Sperry, 1916; Tiller, 1953, 1962, 1964），并且在最近从实用角度（Cain, 1984; Kiefer, 1991）和其背后的理论原理（Bear, 1988; Norden, 1994）两方面得到了详细的回顾。

珍珠岩制品可以被加在滤膜（septum）上以改进透明度和增加在过滤过程中的流速。这个过程有时被称作“预涂”。珍珠岩制品也可在液体被过滤时被直接加入液体，以减小不希望得到的颗粒在滤膜上的沉积，同时维持设计的液体流速，这个过程经常被称为“主体加料”。根据具体分离的不同，珍珠岩制品可以被用于预涂、主体加料或两者。珍珠岩制品，特别是经过表面处理之后，可以加强液体的净化或提纯（Ostreicher, 1986）。膨胀珍珠岩制品经常被用作绝热填充剂、树脂填充剂和被用于带有纹理的涂层的制造（Breese 和 Barker, 194）。

在过滤和填充应用中，粒径都有很大的影响。适宜的助滤剂级别的选择取决于待除去的被悬浮的颗粒的大小。不言而喻，在助滤剂的使用中，随着助滤剂粒径和液体流速的加大，助滤剂除去被悬浮物中的小颗粒的能力下降（Kadey, 1983）。反过来，当助滤剂粒径和液体流速的减小时，助滤剂除去被悬浮物中的小颗粒的能力上升。填充剂的性能也与粒径有密切的关系。粒径的影响与平均粒径、最大粒径和粒径分布有关。例如，在涂料系统中，填充剂的平均粒径可能影响粘度和粘合剂的需要量。粒径分布会影响堆积、综合密度和膜完整性。而最大粒径会影响涂料光泽和光滑度或引起破损或裂缝（Trivedi 和 Hagemeyer, 1994）。

这样膨胀处理后的珍珠岩通常含有大量的被称为“漂浮物”的轻质材料，它们是膨胀后的内部经常含有空气的珍珠岩颗粒。正如他们的名字所暗示的，漂浮物很快漂浮到液体的表面上，而不是悬浮在液体里。漂浮物

对于助滤剂和填充剂的应用有负面影响，因为它们经常从设计中应当起作用的地方漂走，例如从滤膜上漂走或从填充体系中希望的位置漂走。因此，在很多用途的珍珠岩的加工中，漂浮物的量必须减至最小。

不论填充剂用于什么应用，颜色都是很重要的。当最终产品的颜色重要时尤其如此。蓝光亮度高的白色填充剂通常有更多的用途，其原因在于它可以用于所有有色的和白色的产品。同时，与非白色填充剂相比，它可以降低昂贵的白色颜料（例如二氧化钛）的需求。由于这些原因，粒径分布可控、漂浮物含量低、蓝光亮度高的珍珠岩制品经常是人们所希望得到的。

已经商业化的膨胀珍珠岩制品的粒径分布、漂浮物含量和蓝光亮度（按下述标准方法测定）在表 I 中列出。对于粒径分布的标准偏差与粒径中值之比( $sd/d_{50}$ )小于 0.63 的产品，粒径中值 ( $d_{50}$ ) 最小为 53 微米（有时缩写为“ $\mu$ ”，即  $\mu m$ ）。对于粒径分布的标准偏差与粒径中值之比( $sd/d_{50}$ )小于 0.63 的产品，漂浮物的最小含量为 10 体积%。

表 I

产品	生产商	$d_{50}$ ( $\mu m$ )	$sd$ ( $\mu m$ )	$sd/d_{50}$	漂浮物 (%)	蓝光 亮度	湿密度 ( $lb/ft^3$ )
Harborlite® 2000	Harborlite Corp.	58.84	35.52	0.60	22	83	*
Harborlite® 1950S	Harborlite Corp.	62.40	39.13	0.63	12	73	*
Harborlite® 1900S	Harborlite Corp.	54.94	34.22	0.62	12	71	*
Harborlite® 1500S	Harborlite Corp.	52.64	33.64	0.64	12	69	*
Harborlite® 1500	Harborlite Corp.	50.45	32.24	0.64	14	81	*
Harborlite® 900S	Harborlite Corp.	54.00	35.97	0.67	10	70	*
Harborlite® 900	Harborlite Corp.	44.37	29.52	0.67	10	82	*
Harborlite® 800	Harborlite Corp.	39.69	26.97	0.68	10	81	*
Harborlite® 700	Harborlite Corp.	38.66	26.62	0.69	10	81	*
Harborlite® 635	Harborlite Corp.	25.30	18.46	0.73	<2	79	12.9
Harborlite® 500	Harborlite Corp.	44.15	31.66	0.72	8	76	14.5
Harborlite® 475	Harborlite Corp.	28.50	21.22	0.74	<2	77	13.6
Harborlite® 400	Harborlite Corp.	36.55	28.26	0.76	<2	76	13.9

Harborlite® 300C	Harborlite Corp.	18.75	15.95	0.85	<2	80	17.1
Harborlite® 200Z	Harborlite Corp.	19.18	16.18	0.84	<2	75	15.4
Harborlite® 200	Harborlite Corp.	21.85	18.12	0.83	<2	75	19.2
Euoperlita™ 1500	Euoperlita Espanola, S.A.	52.69	36.03	0.68	18	74	*
Euoperlita™ 900	Euoperlita Espanola, S.A.	49.59	32.52	0.66	18	72	*
Euoperlita™ 700	Euoperlita Espanola, S.A.	46.45	33.03	0.71	18	71	*
Euoperlita™ 475	Euoperlita Espanola, S.A.	37.93	27.45	0.72	10	71	*
Euoperlita™ 400	Euoperlita Espanola, S.A.	22.91	20.64	0.90	<2	76	14.3
Euoperlita™ 350	Euoperlita Espanola, S.A.	18.13	16.22	0.89	<2	74	17.8
Euoperlita™ 75	Euoperlita Espanola, S.A.	15.98	16.39	1.02	<2	70	17.6
Dicalite™ 416	Grefco, Inc.	12.02	15.84	1.32	6	77	19.5
Dicalite™ 426	Grefco, Inc.	23.91	25.24	1.06	10	82	*
Dicalite™ 476	Grefco, Inc.	49.93	33.91	0.68	34	80	*
Dicalite™ 419	Grefco, Inc.	46.89	31.43	0.67	28	81	*
Clarcel Flo™ 2A	Ceca S.A.	53.05	33.85	0.64	10	71	*
Randalite™ W9	Winkelmann Materaria S.r.L.	33.90	25.68	0.76	6	73	16.6
Randalite™ W12	Winkelmann Materaria S.r.L.	42.35	31.02	0.73	10	78	*
Randalite™ W19	Winkelmann Materaria S.r.L.	43.04	31.79	0.74	14	73	*
Randalite™ W24	Winkelmann Materaria S.r.L.	45.21	30.49	0.67	10	80	*

Randalite™ W28	Winkelmann Materaria S.r.L.	53.81	36.21	0.67	34	77	*
Randalite™ W32	Winkelmann Materaria S.r.L.	63.44	40.29	0.64	20	76	*
Topco™ #54	Showa Chemical Industry Co., Ltd	5.47	5.769	1.05	<2	76	20.8
Topco™ #51	Showa Chemical Industry Co., Ltd	34.27	26.65	0.78	8	78	13.9
Topco™ #31	Showa Chemical Industry Co., Ltd	37.96	30.99	0.82	12	75	*
Topco™ #34	Showa Chemical Industry Co., Ltd	39.74	31.42	0.79	16	78	*
Topco™ #36	Showa Chemical Industry Co., Ltd	44.33	33.71	0.76	16	76	*
Topco™ #38	Showa Chemical Industry Co., Ltd	45.56	32.48	0.71	20	77	*
Roka Help™ #419	Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd	19.29	18.29	0.95	<2	77	13.0
Roka Help™ #479	Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd	39.43	29.95	0.76	14	73	*
Roka Help™ #4159	Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd	47.52	32.43	0.68	24	77	*
SM 101	Samson Co., Ltd	11.60	12.00	1.03	<2	75	17.1
SM 201	Samson Co., Ltd	17.87	14.35	0.80	<2	81	11.3
SM 441	Samson Co., Ltd	37.03	28.62	0.77	16	79	*
SM 501	Samson Co., Ltd	52.21	34.86	0.67	26	77	*
SM 601	Samson Co., Ltd	56.65	38.35	0.68	32	74	*
SM 771	Samson Co., Ltd	60.02	36.82	0.61	38	75	*
SM 881	Samson Co., Ltd	62.17	39.97	0.64	40	75	*
SM 901	Samson Co., Ltd	62.98	62.98	1.00	42	75	*

\* - 因漂浮物含量高而未测定



典型的精细膨胀珍珠岩制品的粒径中值为  $40\mu\text{m}$  或更小。由于膨胀珍珠岩的特性和现有的已经商业化的矿物磨碎设备的限制，低湿密度的粒径分布可控的精细膨胀珍珠岩制品的生产是困难的。例如，当未膨胀的珍珠岩矿石被压碎和过筛至比大约 54 微米更细后再膨胀，实际上将 100% 生成微球（有时称为微泡），为漂浮物的一种形式，以下称为膨胀珍珠岩微球。因此，低漂浮物含量的、低湿密度的精细珍珠岩制品一般不能由精细研磨矿石的膨胀而得到。精细的、漂浮物含量相对较低的常规珍珠岩制品是由以下两种方法得到的：（1）将珍珠岩膨胀至比所需粒径粗大，再将膨胀后的产品研磨至所需的粒径；或（2）在粗产物的研磨中，通过细矿回收回路回收低百分率的细矿副产品。

当以常规手段研磨大粒径的珍珠岩制品时，产品的湿密度被显著加大。此外，市售的研磨和分级设备是为密集得多的材料设计的，不能为研磨后的轻质材料（例如膨胀珍珠岩）提供好的粒径控制。典型的、湿密度稍轻的精细膨胀珍珠岩可以从常规的珍珠岩研磨加工中由收集细矿副产物而得到，但是这些产品的质量很难控制，产率低，得到的一般不是粒径分布可控的珍珠岩制品。

对改进了的粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品的需求是存在的。

### 发明概要

本发明提供了一种粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品，其中粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.63，且粒径中值小于 50 微米。

例如，膨胀珍珠岩制品中，粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.60、小于 0.58 或小于 0.55。又例如，膨胀珍珠岩制品的湿密度小于每立方英尺 50 磅、小于每立方英尺 40 磅、小于每立方英尺 35 磅、小于每立方英尺 30 磅、小于每立方英尺 25 磅或小于每立方英尺 20 磅。

例如，膨胀珍珠岩制品的漂浮物含量小于 10 体积%、漂浮物含量小于 5 体积%、漂浮物含量小于 2.5 体积%或漂浮物含量小于 2 体积%。又例如，膨胀珍珠岩制品的蓝光亮度大于 80、大于 82、大于 83 或大于 85。

例如，膨胀珍珠岩制品的 Hegman 细度大于 1.0、大于 2.0、大于 3.0、大于 4.0、大于 5.0 或大于 6.0。

本发明还提供了一种膨胀珍珠岩的制备方法，例如，该方法中包括使用空气分级设备实现研磨和气动分级，以得到膨胀珍珠岩制品。膨胀珍珠岩制品也可以由离心筛选得到。

此外，本发明还提供了含膨胀珍珠岩制品的过滤介质、隔热材料、填充剂、园艺介质、溶液培养介质和化学载体。同时还提供了从溶液中分离成分的方法，包括用含有膨胀珍珠岩制品的过滤介质过滤含有这些成分的溶液。

### 附图的简要说明

图 1 为实施例 10 的膨胀珍珠岩制品的扫描电子显微镜照片，其中显示了该珍珠岩制品的复杂的蜂窝状结构。

### 发明内容

本发明提供了一种粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品。在本发明的一个具体方案中，提供了一个粒径分布的标准偏差与粒径中值之比低（例如小于 0.63）且粒径中值低（例如小于 50 微米）的膨胀珍珠岩制品。

在另一个具体方案中，提供了一个漂浮物含量低（例如小于 10 体积 %）、蓝光亮度高（如大于 80）和/或 Hegman 细度高（例如大于 1.0）的膨胀珍珠岩制品。有利的是，该膨胀珍珠岩制品可维持原料的复杂的和蜂窝状的特征，同时具备可控的粒径分布、低漂浮物含量和高蓝光亮度，因此允许在过滤和填充应用中更广泛的用途。

### 珍珠岩

本发明提供了改进了的粒径分布可控的膨胀珍珠岩制品，同时提供了制造方法和使用方法。该改进了的粒径分布可控的珍珠岩制品由膨胀后的天然玻璃（即珍珠岩）得到。该珍珠岩制品可用于多种过滤和功能填充剂

应用中。这种含硅珍珠岩产物的复杂的多孔和蜂窝状结构在过滤过程中可用于颗粒的物理截留，也可以在作为功能填充剂使用时用于多种材料的改性。

此处介绍的珍珠岩制品是从属于天然玻璃的珍珠岩矿石得到的。这里所谓的“天然玻璃”是在常规意义上的，指天然玻璃，通常被称作火山玻璃，是含硅岩浆或熔岩快速冷却生成的。多数天然玻璃在化学上与流纹岩等价。与粗面岩、英安岩、安山石、安粗岩和玄武岩化学等价的天然玻璃是已知的，但较少见。“黑曜石”一般指深色（经常是黑色）的、大量存在的、富含二氧化硅（即  $\text{SiO}_2$ ）的天然玻璃。黑曜石玻璃可以按其二氧化硅含量分类，并以流纹岩黑曜石（典型地含约 73 重量%  $\text{SiO}_2$ ）最为常见（Berry 等，1983）。

珍珠岩矿石是天然玻璃的水合物。典型的珍珠岩矿石含有约 72–75%  $\text{SiO}_2$ ，12–14%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，0.5–2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，3–5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ，4–5%  $\text{K}_2\text{O}$ ，0.4–1.5%  $\text{CaO}$ （按重量）和少量其他金属元素。珍珠岩矿石与其他天然玻璃的不同在于含有更多（2–10 重量%）由化学键连接的水，含有玻璃状的珍珠光泽和特有的同心或弓形洋葱皮状（即珍珠状）纹理。

珍珠岩制品可以通过本文介绍的方法制得。该方法可以包括研磨、过筛和热膨胀。珍珠岩制品可以具有商业上有价值的物理性质，例如多孔性、低体积密度和化学惰性。随着珍珠岩矿石的质量和加工方法的不同，膨胀珍珠岩制品可以被用作助滤剂、轻质隔热材料、填充剂、园艺和溶液培养介质和化学载体。

珍珠岩的加工可以包括矿石的粉碎（压碎和磨碎）、过筛、热膨胀、研磨和膨胀后材料的空气粒径分离以达到最终产品的规格要求，以及其他目前已知的方法。例如，珍珠岩矿石被压碎、磨碎、分离至事先确定的粒径范围（例如通过 30 目筛子）。分离后的材料在温度为 870–1100 的膨胀炉中在空气中加热（参见 Neuschotz, 1947; Zoradi, 1952），这时，玻璃的软化和所含的水的汽化同时发生，使玻璃颗粒快速膨胀而形成体积比膨胀前扩大多至 20 倍的多孔材料。膨胀珍珠岩经分离得到符合粒径规格的最

终产品。

膨胀珍珠岩包括一个或多个空穴，或空穴的部分。这种空穴实际是由玻璃壁完全或部分包围而形成的空间，通常是由气体在玻璃处于软化状态时膨胀而产生的。在一定体积的玻璃中存在充满气体或真空的空穴使得离心湿密度比同样体积的固体玻璃低。如果空穴是闭合的并充满空气，珍珠岩颗粒就会漂浮在液体上。例如，珍珠岩通过研磨使破裂可以形成复杂的蜂窝状结构，该结构保持了低湿密度的特性，也提供了在过滤和填充应用中有用的特点。但是，过度的研磨可以使复杂的蜂窝状结构退化，从而增加离心湿密度，同时也减少了由结构特征而得到的所需要的功能。

膨胀珍珠岩制品可以被用于多种过滤应用中。这里所谓“过滤”是通常意义上的，指从悬浮着颗粒物的液体中除去颗粒物。过滤操作的实施例中包括将液体通过由滤膜（如网筛、薄膜或衬垫）支撑的助滤剂。

膨胀珍珠岩制品的复杂的蜂窝状结构对于在过滤过程中物理截留颗粒是十分有效的。在过滤过程中，珍珠岩制品可以被加在滤膜上以改进透明度和增加流速，这个步骤有时被称作“预涂”。珍珠岩制品也可以在过滤时直接加入液体中，以便减少不希望得到的颗粒在滤膜上的沉积，同时维持设计的液体流速。这个过程经常被称为“主体加料”。随着具体的分离过程的不同，珍珠岩制品可以用于预涂、主体加料或二者。珍珠岩制品，特别是经表面处理的，也可以在过滤中提供预先选择的性质以进一步改善液体的净化或提纯。

因此，膨胀珍珠岩制品可以被用于分离各组分，特别是从溶液、液体和悬浊液中分离颗粒物。例如，发酵加工溶液中的固体颗粒物可能包括细胞、细胞残片、蛋白质聚集物和其他可以从溶液中分离的组分。因此可以经过过滤使这些溶液变得澄清。

珍珠岩制品的复杂的蜂窝状结构也使得它们拥有在商业上有价值的填充剂性质。例如，本文介绍的膨胀珍珠岩制品可以被用作隔热填充剂、树脂填充剂和制造有纹理的涂层。

用于过滤和填充应用的粒径可以事先选定。粒径通过平均粒径、最大

粒径和粒径分布影响使用的结果。对于中等渗透性的助滤剂，改进了的珍珠岩制品的适宜的平均粒径在 20 - 40 微米左右，适宜的粒径分布在 3 - 150 微米之间，适宜的最大粒径在 80 - 150 微米左右。对于典型的无光乳胶漆料，改进了的珍珠岩制品的适宜的平均粒径在 20 - 30 微米左右，适宜的粒径分布在 3 - 150 微米之间，适宜的最大粒径在 80 - 150 微米左右。对于典型的低光泽或半光泽乳胶漆料，改进了的珍珠岩制品的适宜的平均粒径在 14 - 18 微米左右，适宜的粒径分布在 2 - 80 微米之间，适宜的最大粒径在 60 - 80 微米左右。

本发明的粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品保持了如图 1 (为实施例 10 中的膨胀珍珠岩制品的扫描电子显微镜照片)所示的珍珠岩所特有的复杂蜂窝状结构，但粒径分布可控，漂浮物含量低，蓝光亮度高，因此允许用于更多的应用，特别是作为助滤剂或填充物。

使用本文介绍的方法，市售的、为常规密度矿石的分类而非研磨而设计的设备既可以用于膨胀珍珠岩的研磨，也可以用于其分类，从而可以生产本发明的改进了的粒径分布可控的珍珠岩制品。这样制得的产品在许多应用中比已有的产品更优越，而且，所需的产物的高产率使得生产过程在经济上也是有吸引力的。

在一个具体方案中，提供了一种粒径分布可控的（即粒径分布的标准偏差与粒径中值之比，为 0.63）改进了的膨胀珍珠岩制品，其粒径中值小于 50 微米。在另一个具体方案中，粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.60，例如小于 0.58 或小于 0.55。

在另一个具体方案中，粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品的湿密度不大于 50 lb/ft<sup>3</sup>、不大于 40 lb/ft<sup>3</sup>、不大于 35 lb/ft<sup>3</sup>、不大于 30 lb/ft<sup>3</sup>、不大于 25 lb/ft<sup>3</sup>；或在一个更适宜的具体方案中，不大于 20 lb/ft<sup>3</sup>。

在另外一个具体方案中，粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品的进一步特征是其蓝光亮度大于 82；大于 83，或在一个更适宜的具体方案中；大于 85。

在另外一个具体方案中，粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品的

漂浮物含量小于 10 体积%；小于 5 体积%；小于 2.5 体积%；或在一个更适宜的具体方案中，小于 2 体积%。

在另外一个具体方案中，粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品的即粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.63 且 Hegman 细度大于 1.0；Hegman 细度大于 2.0；Hegman 细度大于 3.0；Hegman 细度大于 4.0；Hegman 细度大于 5.0；或在一个更适宜的具体方案中，Hegman 细度大于 6.0。

本发明的另一个方面包括一种使用空气分级设备实现研磨和分级来制备有关的粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的方法。

本发明的另一个方面包括一种通过离心筛分制备粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的方法。

#### A. 粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的制备方法

如上文所述，粒径分布可控的珍珠岩制品具有已定义的粒径分布并且保持原料的复杂蜂窝状结构。粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品可以由几种方法制备。

制备本发明中的改进了的珍珠岩制品的适宜的方法之一是在装有高速分级轮的分级器上进行空气分级。令人惊讶的是，这种方法不仅除去了原料中的粗大颗粒，而且同时将原料以受控的方式进行研磨，从而得到了粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品。

可以使用已经商业化的材料作为原料。例如，研磨后的膨胀珍珠岩（例如 Harborlite<sup>®</sup> 2000）和由未膨胀的珍珠岩矿石制得的膨胀微球（例如 Harborlite<sup>®</sup> PA4000）都可用作原料（可自密执安州 Vicksburg 市的 Harborlite 公司商购）。

原料可以在市售的带有高速分级轮的空气分级器上分级。例如，实验室规模的 Alpine<sup>™</sup> 50 ATP 分级器（Hosokawa Micron Power Systems, Summit, 新泽西）或带有上加料系统的大型 Alpine<sup>™</sup> 200 ATP 分级器（Hosokawa Alpine Aktiengesellschaft, Augsburg, 德国）可以用于研磨过

的膨胀珍珠岩（例如 Harborlite® 2000）的分级。这些分级器主要由一个水平装置的高速分级轮和一个分级空气出口构成。用于分级的空气被向内通过分级轮注入机器的底流，并排出细小的材料，而粗大颗粒则被分级轮由粗大颗粒出口排出。操作的参数（例如分级轮的速度和气流压力）可以被优化以得到希望的产品。50 ATP 分级器的参数的典型实施例包括：分级轮速度从 6000 rpm 至 22000 rpm 和气流压力从 8.0 至 15.0 mBar。200 ATP 分级器的参数的典型的实施例包括：分级轮速度从 3500 rpm 至 6000 rpm 和总气流量从 900 至 950 m<sup>3</sup>/h。从旋风分离器中收集的细小级分为产物，从分离器中收集的粗大级分为副产物或废弃物。

制备本发明的改进了的珍珠岩制品的另一种适宜的方法是通过将原料小心地过筛。例如，使用 KEK K1350 型离心筛（Kemutec Inc, Bristol, 宾西法尼亚）从 Harborlite® 800（Harborlite Corporation, Vicksburg, 密执安）原料中除去 250 目（53μm）以上的颗粒。

制备本发明的改进了的珍珠岩制品的其他可能的方法也包括通过固定缝隙磨粉机（例如滚筒碾粉机）研磨，和湿分级方法（例如利用重力沉降从液体中分离被悬浮的固体的沉降法和利用离心作用将液体介质中的颗粒分级的旋液分离法）。

粒径分布可控的珍珠岩制品可以进一步被改性以增强其在特定应用中的性能。例如，颗粒的表面可以用酸或配位剂处理以减少可溶物质的浓度。粒径分布可控的珍珠岩制品可以使用例如适用于天然玻璃的方法沥滤（Palm, 1999）。这些方法包括但不仅限于在常温或高温下，在类似硫酸（即 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、盐酸（即 HCl）、硝酸（即 HNO<sub>3</sub>）、磷酸（即 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）、乙酸（即 CH<sub>3</sub>COOH）、柠檬酸（即 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O）或乙二胺四乙酸（即“EDTA”）等的物质的存在下的沥滤。

粒径分布可控的珍珠岩制品也可以用适用于硅酸盐矿物的方法（Moreland, 1975; Sample, 1981）进行硅烷基化改性，得到更憎水或亲水的表面。例如，粒径分布可控的珍珠岩制品可以被加入一塑料容器，少量二甲基二氯硅烷（即 SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>）或六甲基二硅氮烷（即

( $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ ) 加入容器。反应在气相中, 在表面上进行 24 小时, 生成更憎水的产物。此类产品在例如色谱用混合物中 useful, 也可以在例如与碳氢化合物和油有关的应用中与其他憎水材料合用以改进机械性能, 也可以用来增强塑料或其他聚合物。

类似地, 粒径分布可控的珍珠岩制品可以用于反应, 例如, 将该产品悬浮在含有 10% (w/v) 氨丙基三乙氧基硅烷 (即  $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ ) 的水溶液中, 在  $70^\circ\text{C}$  回流 3 小时, 过滤混合物, 剩下的固体经干燥得到更亲水的产品。这种产品在例如色谱用混合物中 useful (特别是当与水性体系合用以增强机械性能时)。并且, 由于粒径分布可控的珍珠岩制品表面的封端羟基 (即  $-\text{OH}$ ) 官能团被转化成了氨丙基 (即  $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ), 产品可以进一步衍生化。亲水改性 (例如硅烷基化) 后的粒径分布可控的珍珠岩制品可以进一步反应以连接例如蛋白质的有机化合物。这样, 粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品成为固定有机化合物的载体。这样改性后, 产品在例如亲和色谱和生化提纯方面有用。

粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的表面也可以用适合蚀刻玻璃的蚀刻剂 (包括但不限于氢氟酸 (即  $\text{HF}$ )、氟化氢铵 (即  $\text{NH}_4\text{F HF}$ ) 或氢氧化钠 (即  $\text{NaOH}$ )) 蚀刻。表面蚀刻可以加强其后的处理过程, 例如, 蚀刻可以增加可能用于与各种硅烷反应的封端羟基的数量。

已有的文献报导了很多其他适用于玻璃表面的反应 (Hermanson, 1992)。但是, 粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的衍生化可以带来特定的性质, 从而得到效能得到改进的产品。

上文所述的发明可以在不偏离其精神和范围时进行调整和变化。

## B. 粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的鉴定方法

### 1. 粒径分布

样品的粒径分布可以由一束激光通过颗粒流时的光散射现象来确定。被颗粒散射的光的光强和方向用一个光学检测器阵列测量, 然后由微计算机计算样品流中的粒径分布。报道的数据可以由 Leeds and Northrup



Microtrac X100 激光颗粒径分析仪 (Leeds and Northrup, North Wales, 宾西法尼亚) 收集。该仪器可以在粒径为 0.12 至 704 微米的范围内确定粒径分布。粒径中值 ( $d_{50}$ ) 被定义为 50% 的颗粒体积小于该粒径的时的粒径。在此, 标准偏差 (sd) 被用来描述测得的粒径分布的宽度, 而不是指出多次测量平均值的统计偏差。特别地, 它是用占 84% 体积的颗粒的粒径减去占 16% 体积的最细小的颗粒的粒径后再除以 2 得到的。所有数据都可以从仪器的运算中得到, 并在仪器的说明文件中详细描述 (Leeds and Northrup, 操作手册, 1993)。标准偏差与粒径中值之比显示了粒径分布的相对紧密性。

在一个具体方案中, 粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的粒径的标准偏差与粒径中值之比小于 0.63 (例如在 0.50 至 0.63 之间) 且粒径中值小于 50 微米 (通常为 30 至 50 微米)。在另一个方案中, 粒径的标准偏差与粒径中值之比小于 0.60 (例如在 0.50 至 0.60 之间); 粒径的标准偏差与粒径中值之比小于 0.58 (例如在 0.50 至 0.58 之间) 或者粒径的标准偏差与粒径中值之比小于 0.55 (例如在 0.50 至 0.55 之间)。粒径的标准偏差与粒径中值之比小于 0.63 的常规的珍珠岩制品的粒径中值大于 50 微米。与常规产品相比, 本发明中的颗粒具有较小的粒径中值和窄粒径分布。

## 2. 漂浮物含量

在一个方案中, 样品中的漂浮物的含量按体积确定。松散的产品被加入一个经校准的 100 毫升容器直到溢出。多余的部分用钢质直规小心除去。然后, 样品被通过塑料漏斗加入一个 250 毫升玻璃量筒。用水充满量筒至 200 毫升刻度并充分摇晃。再加入水至 250 毫升刻度。静置 5 分钟后, 漂浮物颗粒的体积可以以毫升为单位读出, 漂浮物含量按体积百分数可以由此计算:

漂浮物含量 (体积百分比) = (漂浮物体积以毫升为单位的读数 / 容器容积 100 毫升) x 100

例如, 下文表二中的实施例 12 中, 漂浮物颗粒读数为 8 毫升。因此,

该产品的漂浮物含量为按体积 8%。

粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的漂浮物含量以小于 10 体积% 为适宜(通常为 5 至 10 体积%), 更适宜的是漂浮物含量为小于 5 体积% (通常为 2.5 至 5 体积%), 更适宜的是漂浮物含量为小于 2.5 体积%(通常为 2 至 2.5 体积%), 更适宜的是漂浮物含量为小于 2 体积%(通常为 0 至 2 体积%)。与常规的珍珠岩颗粒的漂浮物含量(典型的含量为大于 20 体积%)相比, 粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的漂浮物含量明显较小。

### 3. 蓝光亮度

本发明中, 测量样品的蓝光亮度的适宜的方法是用 Spectro/plus 分光光度计(Color and Appearance Technology, Inc., Princeton, 新泽西)上收集的 Hunter 比例色彩数据进行计算得到。光源是一个充氮的白炽灯。仪器按照生产商的要求用一块高度抛光的黑色玻璃标准和一块工厂校准的白色蛋白石玻璃标准校准。在一个经机器加工出凹槽的塑料盘中充满样品, 然后用一个表面光洁的盘通过循环压缩运动压缩。小心地取出该表面光洁的盘以确保得到平滑的、无损坏的表面。然后, 样品被放在仪器的样品孔里进行检测。

粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品具有高蓝光亮度, 例如蓝光亮度大于 80(例如在 80 至 82 之间); 蓝光亮度大于 82(例如在 82 至 83 之间); 蓝光亮度大于 83(例如在 83 至 85 之间)或者蓝光亮度大于 85(例如在 85 至 88 之间)。

### 4. 湿密度

本发明中, 测定样品的压紧密度的适宜的方法具体是通过测定离心湿密度, 此处称湿密度实现的。一个已知重量在 1.00 和 2.00 克之间的样品被放进一个校准后的 15 毫升离心管中, 加入去离子水至体积约为 10 毫升。将该混合物充分摇晃直到所有的样品都被浸湿、没有残留的干粉。在离心

管顶部加入去离子水将摇晃时沾在管壁上的混合物洗下。该离心管在装有 221 型吊斗转子的 IEC Centra<sup>®</sup> MP-4R 离心机上( International Equipment Company, Needham Heights, 马萨诸塞)以 2500 rpm 离心 5 分钟。离心后,小心取下离心管以便不搅动固体。沉降物的高度(即体积)被按  $\text{cm}^3$  测得。粉的离心湿密度可以由样品重量除以测得的体积得到。文献报道的典型的离心湿密度是以  $\text{lb}/\text{ft}^3$  或  $\text{g}/\text{cm}^3$  为单位的;二者间的换算系数是  $1 \text{ lb}/\text{ft}^3 \sim 0.01602 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

含有过多漂浮物的膨胀珍珠岩制品会干扰离心湿密度的准确测定。特别是当膨胀珍珠岩制品中漂浮物的含量为 10% 或更高时,相当大量的物质不能在校准后的离心管底部压紧,因此不能得到比较准确的测量结果。

粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品的湿密度小于例如  $50 \text{ lb}/\text{ft}^3$  (例如在  $11$  至  $50 \text{ lb}/\text{ft}^3$  之间);小于  $40 \text{ lb}/\text{ft}^3$  (例如在  $11$  至  $40 \text{ lb}/\text{ft}^3$  之间);小于  $30 \text{ lb}/\text{ft}^3$  (例如在  $11$  至  $30 \text{ lb}/\text{ft}^3$  之间);小于  $25 \text{ lb}/\text{ft}^3$  (例如在  $11$  至  $25 \text{ lb}/\text{ft}^3$  之间)或例如小于  $20 \text{ lb}/\text{ft}^3$  (例如在  $11$  至  $20 \text{ lb}/\text{ft}^3$  之间)。湿密度更小的粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品的制备是可能的。

## 5. Hegman 细度测量

研磨物的细度或填充剂在颜料载体(例如涂料)中的分散程度是用 Hegman 细度衡量的。实验基于美国测试和材料学会的标准方法(ASTM D-1210)。在一个适宜的方法中,80 g 书写用白色油基高光泽珐琅涂料(C.P.E. - Courtaulds Coating Inc., Gary, 印第安纳的一个部门)在 1/2 品脱涂料罐中用杆状搅拌器与 20 毫升矿物油精混合。加入 8.5g 样品后,混合物被继续搅拌 5 分钟以利分散。另一个样品制备方法是将电动机润滑油和样品以重量比 10:1 左右的比例在表皿上用抹刀混合,再按以下方法读出 Hegman 值。

少量分散好的样品放在 Hegman 细度计(Precision Gage & Tool Co., Dayton, 俄亥俄)的通道深的一端。用一个钢质刀片/刮刀用均匀、轻快的动作,在整个通道长度上,将样品沿通道向仪器浅端刮抹。以 Hegman

单位(0-8)为单位的细度读数可以通过观察材料第一次显示清晰的斑点图案而得到。在 ASTM D-1210 程序中描述的典型的细度图案可以被用来作为对比。

在一个具体方案中, 粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品的粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.65, 并且 Hegman 细度大于 1.0、Hegman 细度大于 2.0、Hegman 细度大于 3.0、Hegman 细度大于 4.0、Hegman 细度大于 5.0 或 Hegman 细度大于 6.0。

## 6. 消光效率(85°光泽)测量

涂料填充剂的消光效率由测定它们降低亮光涂料的光泽(有时称为镜面光泽)的能力而得到。实验基于美国测试和材料学会的标准方法( ASTM D-523), 并经常与 Hegman 测试同时进行。按与测量 Hegman 细度相同的程序将样品混合。有时, 可以用超白亮光乳胶珐琅涂料(The Sherwin-Williams Company, Cleveland, 俄亥俄)代替油基涂料。此情况下在混合时不用溶剂。混合后的涂料样品被倒在 Leneta 图(The Leneta Company, Mahwah, 新泽西)的白色部分之上, 并形成一 2" 直径的点。将一个带有 0.003" 狭缝的 Bird 涂药器(Precision Gage & Tools Co., Dayton, 俄亥俄)放在图上的涂料点上, 狭缝向下, 刀片的锥形长边面向涂料点。以平滑、快速的向下的动作拉动 Bird 涂药器, 在 Leneta 图上形成涂料膜。让涂料在室温下风干, 在干后的涂料图上用校准后的 Glossard<sup>®</sup> II 85°光泽计(Pacific Scientific, Silver Springs, 马里兰)取得光泽读数。

## C. 粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的使用方法

粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品可以以类似现有天然玻璃制品的使用方法使用, 例如用于过滤中(例如作为助滤剂)和作为填充剂。

这种玻璃材料所特有的复杂的蜂窝状结构在过滤过程中对微粒的物理截留特别有效。本发明的粒径分布可控的改进了的珍珠岩品可以加在滤膜上(即用于“预涂”)以改进透明度和增加过滤过程中的流速。它们还可

以在液体过滤时直接加入液体中，以减少不需要的微粒在滤膜上的沉积，并维持设计的液体流速（即用于“主体加料”）。

可以使用本发明的粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品过滤的液体和悬浊液的实施例包括水、饮料（例如啤酒，果汁）、植物提取物（例如糖溶液、植物油、调料品、抗生素）、动物提取物（例如脂肪、油）、发酵培养液（例如细胞悬浊液和细胞群落，例如包括酵母提取物、细菌培养液、哺乳动物细胞群落）、血液或血液制品、疫苗或化学试剂（例如包括以甲醇等溶剂和例如氯化钠水溶液等溶液为例的有机和无机化学试剂）。

粒径分布可控的膨胀珠岩制品可以与多种使用颗粒介质的过滤和分离装置合用。这些装置包括使用重力、压力、真空或其他促进液体通过该介质的外力的原理的装置。

此外，粒径分布可控的膨胀珠岩制品可以与其它过滤介质或其它与过滤相关的材料（如纤维素或硅藻土）制成混合物。这样的混合物有时可用于改善过滤效果，以取得所需要的透明度或生产量方面的效果。同时，在某些过滤过程中可能加入吸附剂（例如硅胶、丹宁酸或活性炭）以取得其他辅助效果，通常是使滤液具有某种特定的化学性能。

此类混合物也可以以疏松形式使用，或在某些情况下，压紧成为过滤片、垫或筒，并经常加入某种树脂作为粘合剂，以便把该混合物坚固地粘结在一起。这在紧凑型过滤或特别受限制的条件下的过滤中 useful。

粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品也可用做复合介质的组分，例如包括官能过滤组分和基底组分的热烧结的介质（参见 Palm, 1999）。

在某些应用中使用本发明的粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的改性物或衍生物（例如通过用酸或配位剂沥滤、通过蚀刻、通过硅烷基化或通过用硅烷基化后的基团与有机分子的耦合）可以能得到额外的好处。

过滤后，粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品将不可避免地被已被过滤的液体中的混浊物所污染。粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品可以经适当的、化学上相容的溶剂处理后再生。这类溶剂通常溶解混浊

物而不损害粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品。从许多食品和饮料中除去的混浊物通常是有机物，可以在氢氧化钠的稀溶液（即苛性苏打碱水，NaOH）中溶解。从石油、石油化学品、煤焦油或类似的物质中得到的混浊物经常可以在脂肪族烃或芳香族烃中溶解，这些烃化合物不攻击改进了的粒径分布可控的珍珠岩制品。一旦混浊物被除去，粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品可以重新用于过滤，从而使其使用更经济。

此外，许多种混浊物也可通过加热至高温而除去。此温度应足够热以使混浊物燃烧成为气体，但同时足够温和以避免损坏粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的复杂的蜂窝状结构，以使得粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的热再生成为可能。该方法的可用性部分依赖于混浊物和粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的组成。混浊物应具有较低的灰分，而粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品应不与混浊物或其灰分反应。对于粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品，典型的最高温度限制约为 750°C (1380°F)。其他的再生方法也是可能的。

粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品也可以用消毒剂（例如蒸汽、氯、碘、可用于消毒的氯化物或碘化物、臭氧或离子化辐射）消毒。这些消毒剂可以在过滤前使用以实现消毒过滤，也可以在过滤后使用以实现所除去的、可能是致病的或有生物危险性的混浊物的消毒。

本发明的粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品也可以用作官能填充剂。官能填充剂多被添加（即“复合”）进其他物质而制成通常被称之为“已填充”的混合物。复合的方式经常会给被填充的材料带来一种或多种特定的官能性。这些官能性经常是物理性的，并可以与多种机械和光学效果有关。复合方法有时也可带来化学官能性，而这也可能改变电学性质。粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品在被复合进被填充材料以给已填充材料带来改进了的珍珠岩制品的官能性方面是有效的。

此类应用的实施例包括使用粒径分布可控的改进了的膨胀珍珠岩制品作为消光剂或用于改进涂料和涂层的擦洗性的助剂，作为聚合物（例如聚

乙烯或聚丙烯薄膜)的防结块剂,作为纸张中的官能填充剂(包括作为助吸干剂和造纸中用于降粘),作为塑料(如尼龙、聚丙烯、酚醛树脂和刹车片生产)的增强剂,以及作为粘合剂、密封剂和连接物的填充剂。

粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品也可以用于磨料、抛光、阻尼和清洁配方中,并使其具有研磨性质。此外,粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品还可以用于陶瓷和陶瓷混合物(包括瓷砖、沥青、混凝土、灰泥、石膏、墙灰、水泥浆和凝料),特别是用来降低他们的密度。粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品也可用于其他建筑制品,包括屋顶板或片、建筑壁板、地板或隔音砖并发挥类似的功效。

加入粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品以制备填充后的材料的最普遍的方法是将其按带来所需性质的水平所要求的量混入混合物。例如,为增强尼龙,可以将粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品加入一台温度受控的双螺杆挤出机。向挤出机内加入未填充的尼龙并使之熔融。粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品通过漏斗加入挤出机,并均匀地混入尼龙。混合物从挤出机脱出并被冷却。然后,例如,混合物被进一步通过直接压模或注射成型制成有用的形状。与未填充的尼龙相比,成型后的填充尼龙件被适宜地增强了。

粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品因其复杂的蜂窝状结构而在很多应用中是有用的吸附剂。同时,它的吸附性使其也可用作其他物质的载体。

上文描述了粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的使用,但是,还可以设想其他许多粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的用途。

### 实施例

本发明中的粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品和它们的制备方法在以下实施例中得到描述。这些实施例是用于说明而不是限制本发明的。

粒径数据是在 Leeds and Northrup Microtrac X100 激光颗粒径分析仪(Leeds and Northrup, North Wales, 宾夕法尼亚)上收集的。

实施例 1 至 13 是在实验室型的 Alpine™ 50 ATP 分级器上制备的。商业化的膨胀珍珠岩制品 Harborite® 2000 被用作原料。该原料的粒径分布 (PSD) 在 21  $\mu\text{m}$  ( $d_{10}$ ) 至 112  $\mu\text{m}$  ( $d_{90}$ ) 之间。分级试验在分级轮速度在 6000 rpm 至 22000 rpm 之间, 气流压力在 8.0 至 15.0 mBar 之间的条件下进行。细小级分被作为粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品收集起来。

实施例 14 至 17 是在带有上加料系统的大型 Alpine™ 200 ATP 分级器上制备的。商业化的膨胀珍珠岩制品 Harborite® 2000 被用作原料。分级试验在分级轮速度在 3500 rpm 至 6000 rpm 之间, 总气流在 900 至 950  $\text{m}^3/\text{h}$  之间的条件下进行。细小级分被作为粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品收集起来。

实施例 18 是在 KEK K1350 型离心筛上用 250 目 (63 $\mu\text{m}$ ) 筛子制备的。商业化的膨胀珍珠岩制品 Harborite® 800 被用作原料。

实施例 19 至 21 是在实验室型 Alpine™ 50 ATP 分级器上制备的。从 Harborlite® PA4000 制得的膨胀珍珠岩微球被作为原料, 其粒径分布 (PSD) 为 21 $\mu\text{m}$  ( $d_{10}$ ) 至 121 $\mu\text{m}$  ( $d_{90}$ )。分级试验在分级轮速度在 14000 rpm 至 182000 rpm 之间, 气流压力在 8.0 至 15.0 mBar 之间的条件下进行。细小级分被作为粒径分布可控的珍珠岩制品收集起来。分级后的膨胀珍珠岩微球制品的低密度显示从这种原料制备的粒径分布可控的珍珠岩制品具有类似从 Harborlite® 2000 制得产品的复杂的多孔特性。

测定粒径分布、漂浮物含量和蓝光亮度的试验按上文所述方法进行。粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的测试结果如表 II 所示。粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的粒径分布的标准偏差与粒径中值之比小于 0.63, 粒径中值小于 50 微米, 漂浮物含量按体积小于 10%, 蓝光亮度大于 80 且湿密度小于 50 $\text{lb}/\text{ft}^3$ 。



表 II

实施 例	原料	分级 器	分级轮速度 (rpm)	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$sd$ ( $\mu\text{m}$ )	$sd/d_{50}$	漂浮物 (体积%)	蓝光 亮度	湿密度 ( $\text{lb}/\text{ft}^3$ )
实施 例 1	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	22000	7.90	4.91	0.62	<2	85	40
实施 例 2	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	21000	8.62	5.04	0.58	<2	87	38
实施 例 3	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	20000	9.51	5.63	0.59	<2	88	37
实施 例 4	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	19000	10.43	6.12	0.59	<2	88	37
实施 例 5	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	18000	11.20	6.60	0.59	<2	87	29
实施 例 6	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	17000	14.17	7.82	0.55	<2	85	23
实施 例 7	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	16000	15.23	8.43	0.55	<2	85	24
实施 例 8	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	14000	18.79	10.25	0.55	<2	82	21
实施 例 9	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	12000	22.00	11.91	0.54	<2	81	20
实施 例 10	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	10000	26.85	15.25	0.57	<2	82	18
实施 例 11	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	8000	32.21	19.48	0.60	6	81	17
实施 例 12	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	7000	36.09	21.99	0.61	8	81	17
实施 例 13	Harborli te <sup>®</sup> 2000	50 ATP	6000	39.05	24.73	0.63	8	80	16
实施 例 14	Harborli te <sup>®</sup> 2000	200 ATP	6000	13.95	8.13	0.58	<2	82	24

实施 例 15	Harborli te <sup>®</sup> 2000	200 ATP	5100	18.21	10.26	0.56	<2	82	19
实施 例 16	Harborli te <sup>®</sup> 2000	200 ATP	4700	20.55	11.47	0.56	<2	81	20
实施 例 17	Harborli te <sup>®</sup> 2000	200 ATP	3500	32.60	18.65	0.57	4	81	14
实施 例 18	Harborli te <sup>®</sup> 800	K13 50 CS	NA	28.01	16.31	0.58	<2	84	14
实施 例 19	膨胀后的 Harborli	50 ATP te <sup>®</sup> PA 4000	18200	10.73	6.80	0.63	<2	88	21
实施 例 20	膨胀后的 Harborli	50 ATP te <sup>®</sup> PA 4000	15000	14.04	8.05	0.57	<2	86	18
实施 例 21	膨胀后的 Harborli	50 ATP te <sup>®</sup> PA 4000	14000	15.49	8.58	0.55	<2	85	18

对于适宜的涂料填充剂应用，粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品的 Hegman 细度和消光效率（85°光泽）可以按上述方法测得。粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品和目前最常用于此类应用的产品测试结果列在表 III 和 IV 中。市售的精细珍珠岩制品的 Hegman 细度也被列出以便比较。正如可以看到的，在低 Hegman 细度和高 Hegman 细度两类产品中，粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品都比常规的硅藻土制品消光效率高（在油基涂料和乳胶涂料中）。表 III 还显示了多数市售的精细颗粒制品的 Hegman 细度在 0 左右。这表明粒径分布可控的改进了的珍珠岩制品具有更好的最

大粒径控制，具有提供了相比之下表面更光滑的涂料和涂层，以及在相关应用中提供了更好的光滑度的优势。

表 III

实施例	油里的 Hegman 数 <sup>a</sup>
Harborlite <sup>®</sup> 200	0.5
Harborlite <sup>®</sup> 200Z	0.5
Harborlite <sup>®</sup> 300C	0.5
Harborlite <sup>®</sup> 400	0.0
Dicalite <sup>™</sup> 416	0.0
Euoperlita <sup>™</sup> 75	0.0
SM 101	2.0
SM 201	0.0
Topco <sup>™</sup> #54	0.0
实施例 1	6.0
实施例 2	6.0
实施例 3	6.0
实施例 4	5.5
实施例 5	5.0
实施例 6	4.0
实施例 7	4.0
实施例 8	3.5
实施例 9	2.3
Celite <sup>®</sup> 281	2.0
实施例 10	1.0
实施例 16	2.0
Celite <sup>®</sup> 499	4.0
实施例 14	4.0

<sup>a</sup> 在 Pennzoil SAE 10W-30 电动机润滑油中

表IV

实施例	涂料	负载(g)	85°光泽
实施例 9	油基	8.5	2.1
Celite <sup>®</sup> 281	油基	8.5	3.2
Celite <sup>®</sup> 281	乳胶	4.25	13.5
实施例 10	乳胶	2.0	26.2
实施例 10	乳胶	3.0	9.8
实施例 10	乳胶	4.0	4.4
实施例 16	乳胶	2.0	37.5
实施例 16	乳胶	3.0	19.0
实施例 16	乳胶	4.0	8.5
Celite <sup>®</sup> 499	乳胶	4.0	25.0
实施例 14	乳胶	4.0	26.4

#### D. 文献

以下出版物、专利、已公开的专利申请所披露的全部内容通过引用而被结合进本文。

美国测试和材料学会，ASTM 编号 D-1210-79（1988 年重新批准），颜料-载体系统的细度的标准测试方法。

美国测试和材料学会，ASTM 编号 D-523-89（1994 年重新批准），镜面光泽的标准测试方法。

Bear, J. (1988), 流体在多孔介质中的动力学（纽约：Dover 出版有限公司），第 161 至 176 页。

Berry, L.G. 等(1983), 矿物学（第二版）（纽约：Freeman 联合公司）；第 540 至 542 页。

Breese, R.O.Y. 和 Barker, J.M. (1994), 工业矿物和岩石（Littleton, 科罗拉多：采矿、冶金和勘探学会有限公司）中，第 735 至 749 页。

Cain, C.W. Jr. (1984), 化学处理和设计百科全书（纽约：Marcel

Dekker), 第 348 至 372 页。

Carman, P. (1937), *Trans. Institution of Chem. Eng.*, 第 150 至 166 页。

Kadey, F.L. Jr. (1983), *工业矿物和岩石* (Littleton, 科罗拉多: 采矿、冶金和勘探学会有限公司), 第 677 至 708 页。

Heertjes, P. 等 (1949), *Recueil*, 第 68 卷第 361 至 383 页。

Heertjes, P. 等 (1966), *固液分离* (伦敦: 皇家文书局), 第 37 至 43 页。

Hermanson, G.T.等 (1992), *固定化吸附性配位体技术* (圣地亚哥: 学术出版社有限公司)。

Keifer, J. (1991), *Brauwelt International*, IV/1991, 第 300 至 309 页。

Leeds and Northrup (1993, North Wales, 宾西法尼亚), *Microtrac<sup>®</sup> X-100 & SRA150 操作手册 179551, B 修订版*

Moreland, J.E. (1975), 美国专利 3,915,735。

Neuschotz, R. (1947), 美国专利 2,431,884。

Norden, H. 等 (1994), *分离科学与技术*, 第 29 卷第 10 期第 1319 至 1334 页。

Ostreicher, E.A. (1986), 美国专利 4,617,128。

Palm, S.K. (1998), 美国专利 5,776,353。

Palm, S.K. (1999), 美国专利 5,908,561。

Ruth, B. (1946), *工业与工程化学*, 第 38 卷第 6 期第 564 至 571 页。

Sample, T.E., Jr. 和 Horn, J.M. (1981), 美国专利 4,260,498..

Sperry, D. (1916), *冶金与化工*, 第 15 卷第 4 期第 198 至 203 页。

Stein, H.A. et al. (1955), *加利福尼亚矿山和地质学杂志*, 加利福尼亚州矿业部, 第 51 卷第 2 期第 105 至 116 页。

Stowe, G.B. (1991), 美国专利 5,035,804。

Tiller, F. 等 (1953), *化学工程中的进展*, 第 49 卷第 9 期第 467 至 479 页。

Tiller, F. 等 (1962), *A. I. Ch. E. Journal*, 第 8 卷第 4 期第 445 至 449

页。

Tiller,F. 等 (1964), A. I. Ch. E. Journal, 第10卷第1期第61至67页。

Trivedi, N.C. 和 Hagemeyer, R.W. (1994), 工业矿物和岩石 (Littleton, 科罗拉多: 采矿、冶金和勘探学会有限公司) 中, 第483至495页。

Zoradi, E.D. (1952), 美国专利 2,602,782。