

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 35/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98804280.0

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100402425C

[22] 申请日 1998.4.17 [21] 申请号 98804280.0

[30] 优先权

[32] 1997.4.18 [33] US [31] 08/844,481

[86] 国际申请 PCT/US1998/007876 1998.4.17

[87] 国际公布 WO1998/047815 英 1998.10.29

[85] 进入国家阶段日期 1999.10.18

[73] 专利权人 美国博拉克有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 D·M·舒伯特

[56] 参考文献

US4179493 1979.12.18

SU1321678 1987.7.7

US4683126 1987.7.28

审查员 闫娜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

生产硼酸钙的方法

[57] 摘要

本发明提出了一种适合生产结晶的四水合六硼酸钙(即合成的四水硼钙石)的改进方法,该方法借助含水浆料中的硼酸与石灰反应生产结晶的四水合六硼酸钙。反应条件包括硼酸与水的摩尔比大于 0.25:1,石灰与硼酸的摩尔比在 0.05:1 至 0.15:1 范围内,以及温度在 60℃至 85℃之间。含水产物浆料中的不溶解固体浓度至少为 25%(重量)。

1. 生产结晶的四水合六硼酸钙的方法，该方法包括使硼酸与石灰在含水浆料中反应，其中反应温度在 60℃ 至 85℃ 范围内，硼酸与水的摩尔比大于 0.25:1，石灰与硼酸的摩尔比在 0.05:1 至 0.15:1 范围内，其中所述反应物质的浓度足以使含水产物浆料中的不溶解固体浓度至少达 25% (重量)，并且从所述含水产物浆料中分离所述的结晶的四水合六硼酸钙。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述硼酸与水的摩尔比在 0.3:1 至 0.45:1 范围内。
3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述石灰与硼酸的摩尔比在 0.1:1 至 0.14:1 范围内。
4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述温度在 70℃ 至 85℃ 范围内。
5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述石灰是碳酸钙。
6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述石灰是熟石灰。
7. 根据权利要求 1 的方法，其中所述含水产物浆料中的不溶解固体浓度至少为 30% (重量)。
8. 生产结晶的四水合六硼酸钙的方法，该方法包括使硼酸与石灰在含水浆料中反应，其中反应温度在 70℃ 至 85℃ 范围内，硼酸与水的摩尔比从 0.3:1 至 0.45:1，石灰与硼酸的摩尔比在 0.1:1 至 0.14:1 范围内，其中所述反应物质的浓度使得含水产物浆料中的不溶解固体浓度至少达 30% (重量)，并且从所述浆料中分离所述的结晶的四水合六硼酸钙。

生产硼酸钙的方法

本发明涉及硼酸钙的生产方法，具体地说，涉及一种生产结晶四水合六硼酸钙(即合成的矿物四水硼钙石)的改进方法，该方法借助硼酸和石灰在含水浆料中的反应生产结晶的四水合六硼酸钙。

本发明的技术背景

硼酸钙具有许多工业用途。在制造玻璃纤维(如纺织玻璃纤维)时如果需要限制玻璃配方中的钠含量，可以用硼酸钙作为硼的来源。硼酸钙还可以作为各种材料中的阻燃剂使用，诸如用于塑料类和橡胶类聚合物、纤维素、树脂和油类等材料中。此外，它们还可以用于钢铁和陶瓷制造业。

已知有许多种不同的硼酸钙组合物，分为天然的和合成的两类；它们通常是以水合的化合物形式存在。在工业中使用的天然的硼酸钙包括硬硼钙石和钠硼解石，前者的化学组成为 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，后者是一种的钠和钙的硼酸盐组合物，其组成为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。这些天然的硼酸钙矿物的缺点包括存在矿物杂质、在需要非常细的颗粒度(如需要均匀分散在聚合物树脂中以适合阻燃应用)的场合需要精细的研磨、对于钠硼解石时还含有钠和大量的水。在硬硼钙石和钠硼解石中硼酸盐的含量分别是大约 51% 和大约 43% B_2O_3 。

已知的合成硼酸钙包括偏硼酸钙的四水化物和六水化物，它们分别包含大约 35% 的 B_2O_3 和 30% 的 B_2O_3 ，它们的组成分别是 $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。尽管这些合成的组合物由于没有在天然的硬硼钙石和钠硼解石中发现的哪些矿物杂质，具有高纯度的潜在优势，但是与天然矿物相比它们的硼酸盐含量比较低。由五水合六硼酸钙($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)组成的合成的五水硼钙石包含大约 59% 的 B_2O_3 ，它的硼酸盐含量大大高于偏硼酸钙组合物。但是，五水硼钙石倾向于形成粗大的粒状结晶，因此需要研磨才能获得许多应用中所需的细颗粒度。

四水合六硼酸钙的分子式为 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，其中硼钙比例与合成的五水硼钙石相同，但包含的水较少。它包含高达 62% 的 B_2O_3 ，其硼酸盐含量高于五水硼钙石、偏硼酸钙、和矿物硬硼钙石或钠硼解石。众所周知，虽然矿物四水硼钙石在自然界中存在，但是没有可供工业开采的数量。

人们知道有各种各样的生产合成矿物四水硼钙石和五水硼钙石的方法。例如，可以借助在硼酸溶液中水热处理斜硼钙石 ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 生产合成的四水硼钙石，其中处理温度为 85°C 、处理时间为 8 天。见美国专利 U. S. 3, 337, 292。

Ditte 介绍了借助冰洲石 (方解石) 与饱和硼酸溶液反应形成硼酸钙 (见 Acad. Sci. Paris Coptes rendus, 77, 第 783-785 页, (1873))。得到的盐被描述成细针状的“水合硼酸钙”，它包含 $(3 \text{BoO}^2, \text{CaO}, \text{HO}) (\text{BoO}^2, 3\text{HO})$ ”。后来，Erd, McAllister 和 Vlisidis 提出 Ditte 的产物是四水硼钙石 (见 American Mineralogist, 46, 第 560-571 页, (1961))。Erd 等人还在 48°C 的水中将 CaO 和硼酸搅拌 30 小时，然后将产物在 68°C 下保存 10 天，借此合成四水硼钙石。

Kemp 报道了硼酸水溶液在 40°C 保持 3 周后沉降一种 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的混合物 (见 The Chemistry of Borates, 第 I 部分, 第 70 页 (1956))。Kemp 还报道了 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 分解，生成 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。根据 Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry (第 V 卷, A 部分, Boron-Oxygen Compounds, 第 550-551 页 (1980)) 中的介绍，在 25°C 及 pH 值为 5.5-6.5 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaO}-\text{NaCl}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是作为固相存在的。在 85°C 至 250°C 温度下用硼酸溶液水热处理斜硼钙石得到的产物是四水化物和五水化物两者与水硼钙石 ($2\text{CaO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 合在一起的结晶。

Mellor 进一步报道了四水硼钙石是由石灰 (CaO) 和硼酸的含水混合物在 60°C 下形成的，并且是 25°C 和 45°C 的 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中的稳定相。Mellor 还在第 551 页报道 $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (五水硼钙石) 是

由石灰和硼酸在 100℃ 的水介质中形成的。

Lehmann 等人在《无机和普通化学》杂志，第 346 卷，第 12-20 页 (1966) 中提出较高的温度 (100℃) 和较高的 CaO 浓度有利于由 CaO、 H_3BO_3 和水形成五水硼钙石，而在 CaO 浓度较低的稀释溶液中以及在较低的温度 (60℃) 下以形成四水硼钙石为主。

我们已经发现：只要在含水产品中不溶解固体的最终浓度以足够高的浓度存在并且加入的石灰与硼酸的摩尔比 ($CaO:H_3BO_3$) 在规定的范围内，含水浆料中的硼酸与石灰在约 60 至 85℃ 的温度下反应将生成具有特定结晶习性的新型结晶四水合六硼酸钙，所生产的结晶四水合物产品一般具有要求的结晶习性，它们由薄的共生晶片组成，其中晶片呈辐射状排列形成近乎球形的晶簇。

本发明的概述

本发明提出一种借助在含水浆料中硼酸与石灰的反应生产结晶的四水合六硼酸钙的改进方法，其中温度在 60℃ 至 85℃ 范围内，硼酸与水的摩尔比 ($H_3BO_3:H_2O$) 大于约 0.25:1、石灰与硼酸的摩尔比 ($CaO:H_3BO_3$) 在约 0.05:1 至 0.15:1 的范围内，并且存在的反应物质的浓度足以使含水产物浆料中的不溶解固体浓度至少达 25% (重量)。本发明的方法导致高反应速率、高产物得率以及有利的产物特性，如细颗粒度分布、良好的流动性和散装输送性能。此外，还提供了一种具有特殊结晶习性的新型结晶的四水合六硼酸钙组合物。

本发明的详细叙述

本发明的方法包括在高温即在大约 60℃ 至大约 85℃ 范围下使水中的高浓度的硼酸和石灰反应，以便生成结晶的四水合六硼酸钙。优选的反应温度是高温，并且优选在大约 70℃ 至大约 85℃ 范围内。在反应混合物中要求有高浓度的不溶解固体，例如在最终的产物浆料中至少有 25% (重量) (重量百分比) 不溶解的固体，优选至少有 30% (重量) 不溶解的固体。

按照本发明的方法，反应物的浓度对于生产四水合六硼酸钙是重

要的。具体地说，在本发明的高温条件下，反应混合物中硼酸与水的高比例将导致生成四水硼钙石而不是五水硼钙石。在高温下硼酸在水中溶解度很高，为了在这样的温度下生产四水硼钙石，硼酸的添加量应当远远高于它的溶解度极限。在初始的混合物中硼酸与水的摩尔比($H_3BO_3:H_2O$)应当大于约 0.25:1，例如在大约 0.25:1 至 0.5:1，优选在大约 0.3:1 至 0.45:1 的范围内。这个比例大大高于在 60 至 85℃ 温度范围内硼酸溶解度的极限，在这个温度范围内该溶解度极限从每摩尔水溶解大约 0.04 摩尔 H_3BO_3 至每摩尔水溶解大约 0.08 摩尔 H_3BO_3 。

在初始的混合物中石灰与硼酸的摩尔比($CaO:H_3BO_3$)应当在大约 0.05:1 至 0.15:1 的范围内，优选在大约 0.1:1 至 0.14:1 的范围内。在这里使用的石灰包括氧化钙(如烧石灰和生石灰)、氢氧化钙(如熟石灰、消石灰和石灰水化物)以及碳酸钙(包括方解石和石灰石)。

本发明的方法可以用于分批法、连续法或半连续法生产四水合六硼酸钙。在分批法中，可以先在水中将硼酸和石灰混合，然后加热到需要的温度范围，以便开始反应。另一种办法是用前几次生产回收的母液或新配制的母液作为反应介质。在连续法和半连续法中，符合需要的产物连续地从反应器中取出，然后添加补充的硼酸和石灰并将反应物加热到反应温度重复使用剩余的母液。

尽管反应混合物加热时间延长到接近 4 小时能使产物中 B_2O_3 分析结果得到小幅度的提高，但是反应通常在 1 小时之内就已经基本完成。在用氧化钙或氢氧化钙作为反应物时，在大约 15 至 25 分钟内将伴随着明显的放热发生化学反应，在此期间大部分的原料转变成需要的产物。

在反应期间优选采用搅拌之类的方法搅拌反应混合物。在反应完成之后，将四水硼钙石产物从热母液中分离出来，其方法可以是如过滤、离心分离或其他适合固液分离的方法。为了去除任何携带的母液可以洗涤潮湿的固体(例如用水清洗)，然后干燥，以便获得结晶的四水合六硼酸钙。

如果需要 B_2O_3 含量高的产物，可以通过加热使四水合硼酸钙脱水，以生成新型的非晶形无水六硼酸钙 ($CaO \cdot 3B_2O_3$)，它包含大约 79% 的 B_2O_3 ，其中加热温度至少达到大约 $325^\circ C$ ，优选在大约 $450^\circ C$ 至大约 $600^\circ C$ 范围内。

本发明的结晶产物的粒度分析结果表明平均粒度分布较小，通常有大约 90% 的颗粒粒径小于 75 微米。这种小平均粒径对于要求固体均匀分散的许多应用是有利的，例如作为阻燃剂用在聚合物树脂中。再就是容易过滤，这有利于固体产物从母液中分离出来，分离后的母液可以回收再利用。此外，呈球形的结晶习性导致尽管干燥的固体产物呈现极细的粒度分布，它还是有极好的使用性能和流动性。我们还发现结晶产物没有明显的结块趋势。

产物按三个不同的阶段脱水，即在大约 $91^\circ C$ 、 $177^\circ C$ 和 $312^\circ C$ 下的脱水。还发现在大约 $927^\circ C$ 的温度下熔融。产物经过脱水得到的无水硼酸钙产品的吸湿性小于大多数金属硼酸盐脱水后得到的化合物。

实施例 1

将一个 12 升烧瓶配备回流冷凝器，机械搅拌器和温度控制器。向烧瓶中装入 5 千克去离子水，1448 克 (23.42 摩尔) 硼酸和 31.7 克 (0.43 摩尔) 氢氧化钙配制母液。加热该混合物至 $80^\circ C$ ，然后加入 1876 克 (30.34 摩尔) 硼酸，417 克 (5.63 摩尔) 氢氧化钙和 3 克合成的四水硼钙石晶种。向反应浆料中第二次添加 1876 克硼酸和 417 克氢氧化钙，使得硼酸与水 ($H_3BO_3:H_2O$) 的摩尔比为 0.30:1，石灰与硼酸的摩尔比 ($CaO:H_3BO_3$) 为 0.14:1。假定石灰完全转变成固态的四水硼钙石产品，计算反应物的含量，得到最终产物浆料中含有大约 36% (重量) 的不溶解的固体。添加反应物致使温度降至 $72^\circ C$ ，但是用 9 分钟的时间连续进行加热使温度回升至 $80^\circ C$ 。在添加反应物 20 至 25 分钟后因放热致使温度上升至 $86^\circ C$ 。持续地搅拌逐渐使反应混合物的温度控制在 $80^\circ C$ 。在总计 165 分钟后，化学分析固相，得到 61.2% B_2O_3 ，结果表明反应基本完全。在 $80^\circ C$ 下搅拌反应物一整夜。21 小时后过滤产物浆料，用水洗涤过滤固体，空气干燥，得到具有自由流动性的白色粉末。X

射线衍射分析确定结晶产物是四水硼钙石。化学分析表明最终产物含 62.3% B_2O_3 。产物具有的粒度分布为 99%(重量)的颗粒过 100 目 (150 微米) 试验筛, 97%(重量)的颗粒过 200 目 (75 微米) 试验筛, 94%(重量)的颗粒过 325 目 (45 微米) 试验筛。产品具有良好的流动性, 但是倾向于易于流体化, 易于导致双峰值流动性。

实施例 2

为了配制一批合成母液, 在带搅拌器的烧瓶中将硼酸 (603.4 克) 和 13.2 克氢氧化钙 ($Ca(OH)_2$) 并入 2083.5 克去离子水中。搅拌这种化合物并加热至 $60^\circ C$, 然后分两批添加, 每批添加 781.7 克硼酸和 173.8 克氢氧化钙, 以便获得最后的反应浆料, 该浆料中石灰与硼酸的摩尔比 ($CaO:H_3BO_3$) 为 0.14:1, 硼酸与水的摩尔比 ($H_3BO_3:H_2O$) 为 0.30:1。计算反应混合物, 得到最终的产物浆料含有大约 36%(重量)的不溶解的四水硼钙石固体。添加每批反应物料后温度稍有下降。在最后一次添加硼酸和石灰后, 加入大约 3.0 克先前制备的合成四水硼钙石作为晶种, 以便促进四水硼钙石产物结晶。添加四水硼钙石晶种后大约 25 分钟观察到温度升至 $63.1^\circ C$ 。连续搅拌反应混合物, 温度保持在 $60^\circ C$, 时间为从试验开始后持续 20 小时。在 20 小时周期的终点过滤反应浆料, 用 1500 克去离子水洗涤滤饼, 以除去携带的溶液, 然后在大约 $60^\circ C$ 下干燥 4 天。经 X 射线衍射分析确定最终结晶产物是四水硼钙石, 它们含大约 63.8% B_2O_3 和 16.1% CaO 。

实施例 3

将 579.2 克硼酸和 17.1 克碳酸钙 (得自 ECC America 公司的 Atomite[®] $CaCO_3$, 平均粒径为 3 微米) 合并并在 2000 克水中, 加热制成的混合物至 $80^\circ C$ 。缓慢加入 835.6 克硼酸和 225.3 克碳酸钙的混合物, 浆料因释放二氧化碳气体而发泡并使温度下降至 $70^\circ C$ 。在泡沫消去并且温度回升至 $80^\circ C$ 后, 加入第二批 835.6 克硼酸和 225.3 克碳酸钙的混合物。再次预加热浆料, 使浆料保持在 $80^\circ C$ 。硼酸与水和石灰与硼酸的摩尔比分别为 0.33:1 和 0.13:1。计算反应混合物, 得到最终的产物浆料中含有大约 35%(重量)不溶解的四水硼钙石固体。3 小时后采

集反应混合物样品，5小时后过滤整批浆料并用去离子水洗涤，然后在60℃下干燥几天。在反应时间为5小时后，滴定分析所述产物，发现含有63.4%(重量) B_2O_3 。最终产物经X射线衍射分析确定是四水硼钙石。

实施例4

按实施例3相同的方法进行试验，所不同是反应是在60℃下进行的，而不是在80℃，降低批量25%，以调节因二氧化碳气体放出而引起的发泡。如实施例3所示，硼酸与水和石灰与硼酸的摩尔比分别为0.31:1和0.14:1，经计算得到最终产物浆料含有大约35%(重量)不溶解的四水硼钙石固体。3小时后反应混合物变得很稠。搅拌反应混合物一整夜，在此期间反应混合物变得如此稠，使得只能在反应混合物的中心进行搅拌。在过滤该混合物前，为了稀释浆料，加入2升60℃的去离子水。但是，产物还是很难过滤，显示出含有极细的颗粒固体。经X射线衍射分析确定该固体产物是四水硼钙石。用扫描电子显微镜评估产物，表明已有六方片晶的四水硼钙石形成，但是，由于许多片晶是互不相连的，因此，很大程度不存在其中在较高温度下的球状辐射状晶片簇的独特形貌。滴定分析产物，发现它们含有大约62.3(重量)%的 B_2O_3 。

实施例5-6

在75℃下进行反应，其中硼酸与水的摩尔比较低(因此，最终的固体浓度较低)，采用氢氧化钙作为石灰的来源。在实施例5中，将硼酸(1448克)和31.7克氢氧化钙与5升去离子水合并，加热至75℃。再加入1506克硼酸和300.7克氢氧化钙。硼酸与水和石灰与硼酸的摩尔比分别为0.17:1和0.09:1。假定石灰完全转变成固体四水硼钙石产品，计算反应混合物得到最终产物浆料含有大约18%(重量)的不溶解的固体。45分钟后观察到有许多颗粒。3小时后采集反应混合物样品，然后用温水稀释到50%并过滤。用大约3升的去离子水洗涤滤饼，以除去携带的溶液。滴定分析固体产物，发现它们含有61.8%(重量) B_2O_3 。经X射线衍射分析确定产物的组成为四水硼钙石，经估算带

有7%的五水硼钙石。

实施例6与实施例5类似，只是实施例6的硼酸的浓度显著更低。在实施例6中，将硼酸(1321克)和20克氢氧化钙与6419克去离子水合并，加热至75℃。再加入100克硼酸和140克氢氧化钙。硼酸与水和石灰与硼酸的摩尔比分别为0.06:1和0.09:1。假定石灰完全转变成固体四水硼钙石产品，计算反应混合物得到最终产物浆料含有大约9%(重量)的不溶解的固体。3小时后采集反应混合物样品并过滤。发现固体产物含有结晶不良的四水硼钙石和五水硼钙石的混合物。经滴定分析发现产物仅含46.5%(重量) B_2O_3 。

本发明的实施方案可以有各种各样的变化和改进，但是这些变化并未脱离本发明的精髓，所以它们将被包括在本发明的权利要求的范围之内。