



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102337703 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201110298289. 6

WO 2008/148204 A1, 2008. 12. 11,

(22) 申请日 2011. 10. 08

CN 101311337 A, 2008. 11. 26,

(73) 专利权人 长沙理工大学

审查员 邹鑫

地址 410114 湖南省长沙市万家丽南路 2 段
960 号

(72) 发明人 王玉珑 刘菲菲 刘艳新 覃盛涛

(74) 专利代理机构 岳阳市大正专利事务所
43103

代理人 皮维华

(51) Int. Cl.

D21H 17/69 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101165105 A, 2008. 04. 23,

CN 1702050 A, 2005. 11. 30,

CN 1337369 A, 2002. 02. 27,

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种改性硫酸钙晶须造纸填料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种改性硫酸钙晶须造纸填料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:(1)晶须煅烧;(2)有机溶解抑制改性;(3)干燥;(4)研磨解絮。本发明方法利用的硫酸钙晶须原料来源广、条件宽,可以有效解决多种工业石膏废渣或金属废渣带来的固体污染;制得的改性硫酸钙晶须填料具有白度高、磨耗低、留住率高等特性,能够有效替代目前的碳酸钙填料或植物纤维;同时制得的改性硫酸钙晶须填料溶解度得到有效控制,且在抄纸水性浆料中易分散,解决了硫酸钙晶须存在的水溶性高,用作造纸填料时留着率低、白水垃圾离子含量高、管道易结垢等难题,拓展了晶须应用领域,提高了晶须附加值。

1. 一种改性硫酸钙晶须造纸填料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1)晶须煅烧:将脱硫石膏、磷石膏或金属冶炼废渣中提取的纯度 $\geq 99\%$,白度 $\geq 90\%$ ISO的硫酸钙晶须煅烧 2-3 小时后匀整解絮,所述煅烧温度为 350-400 $^{\circ}\text{C}$;

(2)有机溶解抑制改性:将煅烧解絮后的硫酸钙晶须,在 500-800 转/分钟转速搅拌下配成质量浓度 10-20% 的悬浮液,加入用酒精溶解的有机溶解抑制改性剂,在 60-90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 10-30 分钟,得改性后的硫酸钙晶须,所述有机溶解抑制改性剂为钛酸酯偶联剂,用量为 3-5%;

(3)干燥:取出改性后的硫酸钙晶须,置于 100-150 $^{\circ}\text{C}$ 下进行恒温干燥 2-3 小时;

(4)研磨解絮:将干燥后的硫酸钙晶须研磨解絮,即可制得密度 2.3-2.4 g/cm^3 、平均长度 5-40 μm 、平均宽度 1-5 μm 、白度 $\geq 90\%$ ISO、溶解度 $\leq 0.5\%$ 的高白度、低溶解性、高留着率的改性硫酸钙晶须造纸填料。

一种改性硫酸钙晶须造纸填料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫酸钙晶须造纸填料的制备方法,属于造纸技术领域。

背景技术

[0002] 硫酸钙晶须(又称石膏晶须,石膏纤维),是国内外近年来从脱硫石膏、磷石膏等工业石膏废渣或金属冶炼废渣中提取的一种新型无机材料。与其他无机纤维材料相比,硫酸钙晶须具有低磨耗、耐高温、耐酸碱、尺寸稳定等诸多优良理化性能,有着极为广阔的应用前景。据统计,我国每年产生的工业石膏废渣约 8000 万吨(其中含有 80%–95% 的硫酸钙晶须),另外还有大量从有色金属酸法冶炼过程中产生的硫酸钙晶须,原料来源非常充足。我国从工业废渣中提取高品质硫酸钙晶须的技术已经取得突破,但由于应用技术开发及应用领域的局限,目前硫酸钙晶须除在塑料、橡胶行业中用作少量添加剂外,其他行业中没有得到大规模工业化应用。而造纸工业生产中,为了降低植物纤维用量和纸张生产成本,改善纸页性能,通常加入一定比例的碳酸钙、瓷土、滑石粉等白色无机填料。我国目前造纸工业中每年添加的白色无机填料可达 600 万吨,其中 95% 以上为碳酸钙填料,尽管我国碳酸钙资源比较丰富,但碳酸钙矿源为不可再生资源,目前许多储量丰富的矿山经过百年的开采已经面临枯竭,并且由于盲目开采,对矿区植被及自然环境带来了严重的破坏。如果能够利用这种可再生的资源丰富的硫酸钙晶须作为造纸填料,取代或部分代替不可再生的碳酸钙或瓷土矿物填料及植物纤维原料,对于保护天然矿产资源、节约植物纤维,有效解决固废污染等将具有十分重要的意义。

[0003] 硫酸钙晶须具有纯度高、白度高、磨耗低、耐酸碱等造纸填料的基本性能,但研究发现,硫酸钙晶须与水接触后极易发生水化反应,导致其晶体结构和性能破坏,失去晶须的特性;直接作为造纸填料应用时,硫酸钙晶须在纸机网部的留着率非常低,且由于其溶解性较高,在纸机白水系统中会产生大量钙离子和硫酸根离子,导致纸机湿部化学品用量增加、纸机运转性能降低等系列问题。文献 1(王晓丽 印万忠 韩跃新 袁致涛,硫酸钙晶须表面湿法改性研究,矿冶,2006,15(3),30–37)、文献 2(袁致涛 王宇斌 韩跃新 李丽匣,半水硫酸钙晶须稳定化研究,无机化学学报,2008,24(7),1062–1067)和文献 3(李准,离子交换法制备硫酸钙晶须及其改性,大连交通大学硕士学位论文,2009.6)中报道了硫酸钙晶须的疏水改性研究,但其改性后的硫酸钙晶须无法用作造纸填料,主要存在如下问题:(1)晶须原料来源于天然石膏或盐溶液离子交换法,成本高,也不利于解决工业石膏废渣等固废污染;(2)采用硬脂酸为疏水改性剂,其用量为 4%–5%,价格昂贵,且制得的改性硫酸钙晶须活化指数过高,亲油疏水,用作造纸填料时难以在浆料中均匀分散;(3)未涉及造纸用硫酸钙晶须填料的特性质量指标要求及相关制备工艺,其制得的晶须长度为 50–200 μm ,作为造纸填料时会对纸机设备产生严重磨损,也不利于纸张性能的改善。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种用可循环再生的资源丰富的硫酸钙晶须为原料,制备出

高白度、低磨耗、低溶解度的满足造纸工业应用的改性硫酸钙晶须造纸填料的制备方法。

[0005] 本发明采用的技术方案是：一种改性硫酸钙晶须造纸填料的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

[0006] (1)晶须煅烧：将脱硫石膏、磷石膏或金属冶炼废渣中提取的纯度 $\geq 99\%$ ，白度 $\geq 90\%$ ISO的硫酸钙晶须煅烧2-3小时后匀整解絮；

[0007] (2)有机溶解抑制改性：将煅烧解絮后的硫酸钙晶须，在500-800转/分钟转速搅拌下配成质量浓度10-20%的悬浮液，加入用酒精溶解的有机溶解抑制改性剂，在60-90℃条件下反应10-30分钟，得改性后的硫酸钙晶须；

[0008] (3)干燥：取出改性后的硫酸钙晶须，置于100-150℃下进行恒温干燥2-3小时；

[0009] (4)研磨解絮：将干燥后的硫酸钙晶须研磨解絮，即可制得密度2.3-2.4g/cm³、平均长度5-40 μ m、平均宽度1-5 μ m、白度 $\geq 90\%$ ISO、溶解度 $\leq 0.5\%$ 的高白度、低溶解性、高留着率的改性硫酸钙晶须造纸填料。

[0010] 所述步骤(1)中煅烧温度为350-400℃。

[0011] 所述步骤(2)中有机溶解抑制改性剂为钛酸酯偶联剂，用量为3-5%。

[0012] 本发明具有如下优点：

[0013] (1)采用的硫酸钙晶须原料来源广、条件宽，可以有效解决多种工业石膏废渣或金属废渣带来的固体污染；

[0014] (2)制得的改性硫酸钙晶须填料溶解度得到有效控制，且在抄纸水性浆料中易分散，解决了硫酸钙晶须存在的水溶性高，用作造纸填料时留着率低、白水垃圾离子含量高、管道易结垢等难题，拓展了晶须应用领域，提高了晶须附加值；

[0015] (3)与传统碳酸钙、滑石粉、瓷土等造纸填料相比，制得的改性硫酸钙晶须填料具有白度高、磨耗低、留住率高等特性，能够有效替代目前的碳酸钙填料或植物纤维。

具体实施方式

[0016] 实施例1：

[0017] 将脱硫石膏中提取的纯度 $\geq 99\%$ ，白度 $\geq 90\%$ ISO的硫酸钙晶须100g，置于350℃温度下煅烧3小时，取出，研磨解絮至5-40 μ m；在500转/分钟转速搅拌的情况下将煅烧解絮后的晶须配成质量浓度10%的悬浮液，加入用酒精溶解的钛酸酯改性剂3%进行有机改性，在60℃条件下反应30分钟；取出改性后的硫酸钙晶须，置于100℃下进行恒温干燥3小时，取出，研磨解絮至平均长度5-40 μ m，即可制得密度2.3-2.4g/cm³，白度 $\geq 90\%$ ISO，溶解度 $\leq 0.5\%$ 的高白度、低溶解性、高留着率的改性硫酸钙晶须造纸填料。

[0018] 实施例2：

[0019] 将磷石膏废渣中提取的纯度 $\geq 99\%$ ，白度 $\geq 90\%$ ISO的硫酸钙晶须100g，置于375℃温度下煅烧2.5小时，取出，研磨解絮至5-40 μ m；在650转/分钟转速搅拌的情况下将煅烧解絮后的晶须配成质量浓度15%的悬浮液，加入用酒精溶解的钛酸酯改性剂4%进行有机改性，在75℃条件下反应20分钟；取出改性后的硫酸钙晶须，置于125℃下进行恒温干燥2.5小时，取出，研磨解絮至平均长度5-40 μ m，即可制得密度2.3-2.4g/cm³，白度 $\geq 90\%$ ISO，溶解度 $\leq 0.5\%$ 的高白度、低溶解性、高留着率的改性硫酸钙晶须造纸填料。

[0020] 实施例3：

[0021] 将镍矿冶炼废渣中提取的纯度 $\geq 99\%$ ，白度 $\geq 90\%$ ISO 的硫酸钙晶须 100g，置于 400℃ 温度下煅烧 2 小时，取出，研磨解絮至 5-40 μm ；在 800 转 / 分钟转速搅拌的情况下将煅烧解絮后的晶须配成质量浓度 20% 的悬浮液，加入用酒精溶解的钛酸酯改性剂 5% 进行有机改性，在 90℃ 条件下反应 15 分钟；取出改性后的硫酸钙晶须，置于 150℃ 下进行恒温干燥 2 小时，取出，研磨解絮至平均长度 5-40 μm ，即可制得密度 2.3-2.4g/cm³，白度 $\geq 90\%$ ISO，溶解度 $\leq 0.5\%$ 的高白度、低溶解性、高留着率的改性硫酸钙晶须造纸填料。