

· 白泥生产轻质碳酸钙 ·

# 碱回收白泥生产轻质碳酸钙产品及使用实践



作者简介：曹衍军先生，工程师；主要从事制浆、碱回收生产等方面研究。

曹衍军 翟丙彦\*

(山东太阳纸业股份有限公司, 山东济宁, 272100)

**摘要：**机械浆白泥中硅氧化物含量较高，给碱回收白泥回收再利用带来困难。太阳纸业联合美国特种矿业有限公司经研究和探索，经过对苛化白泥加强洗涤、碳化、研磨等工艺的优化控制，生产的填料级碳酸钙白泥粒径、残碱、硅含量等指标达到造纸填料的要求。生产出的填料碳酸钙成功应用于太阳纸业的各种纸种上，为碱回收白泥的综合开发利用探索了一种可行的方法。

**关键词：**苛化白泥；硅氧化物；填料；碳酸钙；循环利用；白泥除硅

中图分类号：TS79 文献标识码： DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2021.04.015

## Production of Calcium Carbonate from Alkali Recovery White Mud and Its Application Practice

CAO Yanjun ZHAI Bingyan\*

(Shandong Sun Paper Industry Joint Stock Co., Ltd., Jining, Shandong Province, 272100)

(\*E-mail: zhaibingyan1@163.com)

**Abstract:** The high content of silicon oxide in alkali recovery white mud made it difficult to recycle. After research and exploration, a paper company in conjunction with the U. S. Special Mining Co., Ltd., optimized and controlled the process of intensified washing, carbonization and grinding to produce the calcium carbonate with the particle size, residual alkali and silicon content which met the requirements of paper filler. The produced filler calcium carbonate had been successfully applied to various kinds of paper produced in the paper company, which developed a feasible method for the comprehensive utilization of alkali recovery white mud.

**Key words:** caustic white mud; silicon oxide; calcium carbonate; filler; recycling; white clay to remove silicon

制浆造纸厂在碱回收过程中产生的苛化白泥，国内外的大型制浆厂一般采用石灰窑煅烧法，使白泥再生成生石灰，循环使用<sup>[1-2]</sup>。山东太阳纸业股份有限公司（以下简称太阳纸业）碱回收生产线产能为900 t/d，该生产线将来自碱法化学浆和化机浆有硅漂白的黑液分别蒸发浓缩，一起混合燃烧，产生的白泥中硅化合物含量比常规化学浆高，其特性在某些方面类似非木材化学浆白泥，白泥循环使用时对苛化运行造成干扰<sup>[3-4]</sup>，使白泥始终得不到彻底处理，部分白泥需填埋处理，造成较高的费用和二次污染的风险。

2014年7月太阳纸业和美国特种矿业有限公司（以下简称美国特矿）签约了6万t碱回收白泥制备造纸填料轻质碳酸钙项目，白泥作为生产原料，提供给轻质碳酸钙项目，进行填料级碳酸钙生产，经过近几年的共同努力，探索出了处理化机浆生产白泥的可行性方法。2017年，太阳纸业化机浆白泥全部转化成

造纸填料碳酸钙，并用于该公司内各台纸机，从此杜绝了白泥填埋处理，实现了白泥固废的资源化利用。

### 1 碱回收白泥的产生和成分

制浆黑液经提取、蒸发浓缩，在碱回收炉燃烧后得到的熔融物，溶于水后形成绿液，其主要成分为碳酸钠。绿液经过滤后加入石灰苛化，使碳酸钠转化为氢氧化钠，同时得到的沉淀物为白泥<sup>[5]</sup>，化学反应见方程式(1)。



白泥的成分以碳酸钙为主，此外还含有氢氧化钙、硅酸钙和残余的氢氧化钠，以及铝、铁氧化物及尘埃等杂质（见表1）。

收稿日期：2021-01-01（修改稿）

\*通信作者：翟丙彦，工程师；主要从事制浆碱回收工艺化验等方面的工作。

表1 碱回收白泥主要成分

灼烧损失	SiO <sub>2</sub> 含量	CaO含量	Na <sub>2</sub> O含量	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量	MgO含量
39.9	4.0	91.3	2.5	0.7	0.6

## 2 存在问题

利用苛化白泥生产填料碳酸钙时，白度和残碱含量的控制均没有问题，主要难点有以下几方面：①由于白泥颗粒结构不均和絮状结构等问题使过筛水平低于10%，因此成品率不高；②白泥中硅含量较高，导致纸机施胶剂用量增加；③白泥中存在黑灰等问题。

## 3 生产优化和调整

### 3.1 白泥粒径控制

粒径是造纸填料的重要性能指标，常用平均粒径或中位粒径（D50）表示；粒度分布的离散度=(D90-D10)/D50，离散度越小表示粒度分布范围越窄，过大和过小的颗粒数越小，粒径越集中。白泥粒径的离散度一般在13%~15%，其性能也较均一和稳定。另外，比表面积也是造纸填料的一项重要指标，若填料含有较多细小组分，则其具有更大的比表面积，从而给纸机运行、纸张质量、填料留着等带来诸多问题<sup>[3]</sup>。为保证白泥轻质碳酸钙的质量，在生产过程中，对白泥粒径及比表面积等指标的控制主要做了以下调整。

首先，控制生石灰的质量，氧化钙含量要求≥90%，并控制过烧灰含量；其次，在保证碱回收正常运行的前提下，主要消化温度控制在94~98℃、消化时间(70±5)min、控制苛化后乳液的过量灰含量在3.0%~4.0%之间<sup>[6]</sup>，以便控制苛化反应效果和苛化乳液的过滤性能；通过对生产工艺的调整，白泥平均粒径增大，中位粒径(D50)为6.5 μm<sup>[5]</sup>。美国特矿则通过精准控制碳化终点、机械分离、颗粒表面包覆等一系列措施，最大程度减少了硅化合物对纸机的负面影响，使其更适应后研磨加工，加工后成品中位粒径(D50)为3.5 μm，完全达到纸机填料要求。

### 3.2 白泥除硅

太阳纸业的碱回收生产线由于含有机械浆的黑液，造成白泥中硅含量较高，最初生产的填料碳酸钙用到纸机上时，生产纸张施胶度较差，导致施胶剂的用量偏高<sup>[3]</sup>，最终使生产的填料碳酸钙用量较低。为攻克这一课题，笔者团队从碱回收苛化工段入手，在燃烧后的白液中加入絮凝剂，使绿液的硅氧化物和其

他金属杂质絮凝，然后利用X-过滤机和高效澄清器（见图1）将絮凝物过滤分离<sup>[4,7]</sup>，控制绿液悬浮物含量≤20 mg/L。这样不但减少了白泥中硅化合物含量，同时白泥中的黑色细小尘埃也得到了控制<sup>[5]</sup>。通过苛化工段的调整，苛化白泥硅氧化物的含量降低40%左右（见表2），效果非常明显。

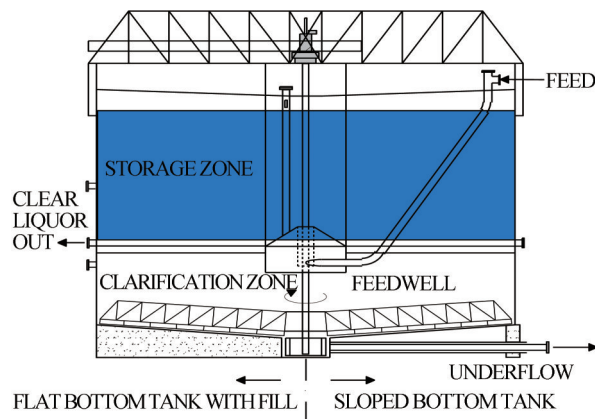


图1 高效澄清器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of high efficiency clarifier

表2 白泥中硅氧化物含量

样品	硅氧化物含量		降幅
	未加絮凝剂	添加絮凝剂	
1#	5.37	3.20	40.4
2#	4.91	2.83	42.4
3#	5.18	3.09	40.3

在随后的白泥处理加工过程中，美国特矿通过烟气碳化，使硅进一步沉降（见表3），沉降后的硅氧化物通过离心机从碳酸钙中分离（如图2所示）。

表3 加工过程中硅氧化物含量变化

样品	苛化白泥	离心机前	离心机后	剩余量
1#	2.36	2.21	1.12	0.96
2#	2.51	2.37	1.03	0.78

注 剩余量为成品碳酸钙中硅氧化物含量。

通过调整后成品碳酸钙中硅氧化物含量≤1%（见表3），除硅效果明显，也避免了对纸张施胶的影响，填料碳酸钙恢复到正常使用量。

### 3.3 白泥残碱的控制

在白泥项目开机时，控制白泥残碱和保证洗涤效

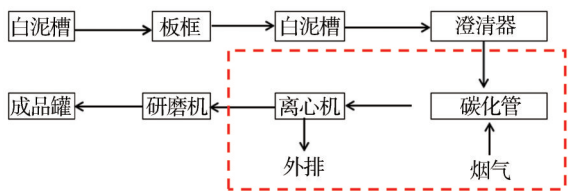


图2 白泥除硅流程示意图

Fig. 2 Diagram of silicon removal process in white mud

果是白泥轻钙项目的最基本指标。但在实际生产中，仍发现白泥滤液浊度和残碱较高，从而给纸机的湿部系统和纸张质量带来不利影响<sup>[8]</sup>。针对该问题，优化CD过滤机（Caustic Disk filter）洗涤工艺（见图3），增加多圆盘过滤机、板框挤压机和白泥澄清器等白泥洗涤设备，对白泥再进一步洗涤（见图4）。经苛化生产工艺优化，成品填料碳酸钙的残碱含量低于0.1%（见表4），pH值≤8.5，电导率≤2.0 mS/cm，避免了白泥轻质碳酸钙携带的可溶性杂质。

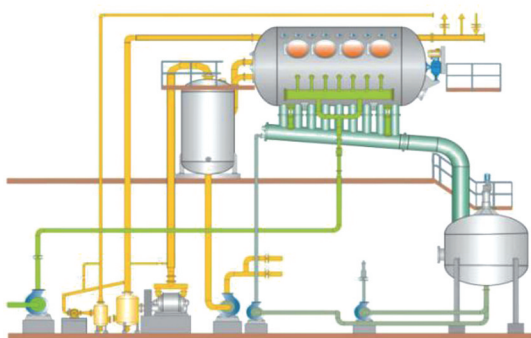


图3 CD过滤机流程示意图

Fig. 3 Flow diagram of CD filter

表4 白泥残碱含量

Table 4 Residual alkali content of white mud %

苛化白泥	出多圆盘	出板框挤压机	出1#澄清器	出2#澄清器
3.5	2.7	1.3	0.6	0.07

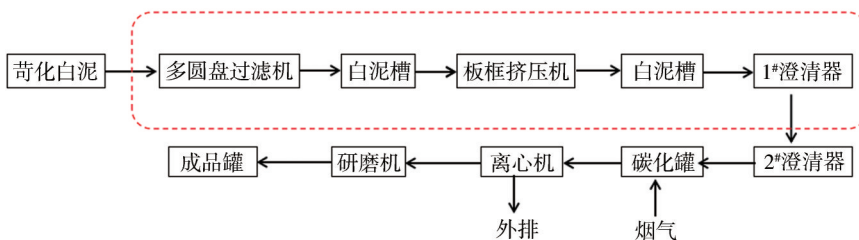


图4 白泥洗涤优化流程

Fig. 4 Optimized process of white mud washing

#### 4 使用效果

对生产的填料碳酸钙在纸机上的使用情况进行跟踪验证，使用苛化白泥保证苛化前绿液和石灰质量稳定，并对碱回收苛化生产工艺进行优化控制，才能确保生产填料碳酸钙的指标（见表5）满足造纸生产需求。白泥质量的稳定是轻质碳酸钙质量的重要保证。如果白泥质量波动大，会对后续白泥轻质碳酸钙生产、纸机生产和纸张质量带来影响。经过一年多的生产调试，白泥轻质碳酸钙陆续应用在太阳纸业的各纸机上，品种涉及双胶纸、静电复印纸、轻型纸及铜版原纸等；根据纸种及各自质量的不同要求，白泥轻质碳酸钙添加量会有所差异。实践证明苛化白泥生产的填料碳酸钙指标（见表5）完全可以作为造纸填料，应用于文化用纸等各纸种上。

表5 填料碳酸钙成品指标

Table 5 Finished product index of filler calcium carbonate

	中位粒径 (D50)	pH值	固形物 含量/%	>45 μm(325 目筛余物)/%	白度 I/%	硅氧化物 含量/%
最小	2.8	7.5	18	0	88	≤0.1
常规	3.5	8.5		0	90	
最大	3.9	10		0.001	—	≤0.1

注 数据来源美国特矿。

#### 5 结论

碱回收苛化白泥中氧化硅含量较高，对白泥的洗涤和回收再利用造成困难。在苛化生产过程中，通过控制生石灰质量、调整消化反应温度和反应时间，可以稳定生产白泥的颗粒粒径，保持白泥的粒径均匀。再通过对白泥的进一步洗涤、碳化和研磨等工艺，可以有效地控制生产填料碳酸钙的pH值、中位粒径(D50)和硅氧化物含量等指标（见表5），达到造纸填料的要求，为碱回收苛化白泥再利用探索出一条可行的方法。



## 参 考 文 献

- [1] 范景阳,林乔元. 制浆造纸行业固废物的产生及资源化利用[J]. 中国造纸,2009,28(4):61-67.  
FAN J Y, LIN Q Y. Generation and Resource Utilization of Solid Waste in Pulp and Paper Industry[J]. China Pulp & Paper,2009,28(4):61-67.
- [2] 唐艳军,刘秉钺. 国内造纸白泥的综合利用[J]. 国际造纸,2003,22(6):53-55.  
TANG Y J, LIU B Y. Comprehensive Utilization of paper white mud in China[J]. World Pulp and Paper,2003,22(6):53-55.
- [3] 杨 扬,刘金刚,苏艳群,碱回收白泥精制碳酸钙对AKD施胶剂的吸附特性研究[J]. 中国造纸,2012,31(8):13-17.  
YANG Y, LIU J G, SU Y Q. Adsorption Characteristics of AKD Sizing Agent on Refined Calcium Carbonate from White Mud Recovered by Alkali[J]. China Pulp & Paper,2012,31(8):13-17.
- [4] 林 涛,田杏欢,殷学风,等. 硅含量及苛化方法对竹浆绿液苛化白泥的影响[J]. 中国造纸,2018,37(11):31-36.  
LIN T, TIAN X H, YIN X F, et al. Effect of Silicon Content and Causticizing Method on Causticizing White Mud with Bamboo Pulp Green Liquor[J]. China Pulp & Paper, 2018, 37(11):31-36.
- [5] 夏新兴,陈旭波,李金宝,等. 硅对白泥碳酸钙孔结构的影响研究[J]. 中国造纸,2015,34(11):33-36.  
XIA X X, CHEN X B, LI J B, et al. Effect of Silicon on Pore Structure of White Mud Calcium Carbonate [J]. China Pulp & Paper, 2015, 34(11):33-36.
- [6] 韩 卿,陈 萍. 绿液预处理及石灰质量对白泥应用性能的影响[J]. 中国造纸,2003,22(5):5-7.  
HAN Q, CHEN P. Effect of Green Liquor Pretreatment and Lime Quality on Application Performance of White Mud [J]. China Pulp & Paper, 2003, 22(5):5-7.
- [7] 赵会山,于强兴. 苛化用新型CD压力式圆盘过滤机[J]. 中华纸业,2003,24(1):26-28.  
ZHAO H S, YU Q X. New type CD pressure disc filter for causticization China [J]. China Pulp & Paper Industry, 2003, 24(1):26-28.
- [8] 张旭东,何 文,陈嘉川,等. 苛化白泥在陶瓷材料中的应用研究[J]. 中国造纸学报,2004,19(2):73-76.  
ZHANG X D, HE W, CHEN J C, et al. Application of Causticized White Mud in Ceramic Materials [J]. Transaction of China Pulp and Paper,2004,19(2):73-76. [CPP]

(责任编辑:董凤霞)

· 消息 ·

## 关于召开第三届纳米纤维素材料国际会议的通知

为使我国造纸科技工作者及时了解世界先进国家纳米纤维素材料领域的最新研究成果,中国造纸学会将于2021年7月23-25日在广东省广州市召开“第三届纳米纤维素材料国际会议”(The 3rd International Symposium on Nanocellulosic Materials, 3rd ISNCM)。本次会议由华南理工大学、中国制浆造纸研究院有限公司、广东省造纸学会和国家纳米科学中心联合承办。会议将邀请国内外纳米纤维素材料领域的专家学者做专题报告和技术交流,为广大造纸行业科技人员提供学习国内外先进经验及相互交流的机会。届时,中国造纸学会纳米纤维素及材料专业委员会(NCM of CTAPI)2021年年会将同期举行。

## 一、会议组织结构

大会主席:曹振雷,中国造纸学会理事长

执行主席:付时雨,中国造纸学会纳米纤维素及材料专业委员会副主任

学术委员会主席:

曹春昱,中国造纸学会副理事长兼秘书长

蒋兴宇,中国造纸学会纳米纤维素及材料专业委员会主任

会议秘书长:宋 涛,华南理工大学 查瑞涛,国家纳米科学中心

## 二、会议内容

纳米纤维素材料化学;纳米纤维素材料的高效制备技术;纳米纤维素材料的表面物理、化学;纳米纤维素材料的改性;纳米纤维素材料在传统领域的应用(如纸和包装产品);纳米纤维素材料在非传统领域的应用(如流变改性剂、食品添加剂、涂料和油漆、石油和天然气、复合材料等);纳米纤维素材料在新兴领域的应用(如医学、生物学和光电材料等);其他相关主题。

## 三、会议时间与地点

1. 会议地点:广州粤海喜来登酒店

2. 会议时间:2021年7月24-25日(会期2天)

3. 报到时间与地点:

2021年7月23日,14:00-20:00,广州粤海喜来登酒店

2021年7月24日,08:00-08:50,主会场门口

## 四、参会注册、费用及住宿说明

1. 会议注册官方网站: <https://isncm2021.aconf.org>

2. 会议费

会议正式代表的会议费为2800元/人(学生代表2000元/人,含会务费、资料费、餐饮费),交通、住宿费用自理;预注册报名享受2400元/人(学生1800元/人)的优惠价,预注册截止日期为:2021年6月30日。论文/摘要被录用的所有作者均被默认为预注册完毕。

3. 会议注册费缴纳账号信息

户名:中国造纸学会

开户行:中国银行北京光华路支行

账号:349356010128 行号:104100004208

银行代码: BKCH CN BJ 110 汇款留言: 纳米会议

4. 参会嘉宾住宿酒店

广州喜来登酒店,参会代表均享受标间会议优惠价;其他酒店:请自行联系。

## 五、会务组联系方式

网络事务(艾会网):孙佳妮+86 15201086188

邮箱:scarlett@chytex.com.

联系人:宋 涛(秘书长),+86 18011908674

邮箱:songt@scut.edu.cn

邱江惠(财务),+86 13661021969

邮箱:qjh@ctapi.org.cn

雷 煌,+86 13621223168

邮箱:leihuang@ctapi.org.cn