ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **BY** (11) **18629**
(13) **C1**
(46) **2014.10.30**
(51) МПК
D 21H 17/68 (2006.01)
C 09C 1/28 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ БУМАЖНОЙ МАССЫ**

(21) Номер заявки: a 20120745
(22) 2012.05.11
(43) 2013.12.30
(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (BY)
(72) Авторы: Драпеза Андрей Анатольевич; Ещенко Людмила Семеновна; Малицкая Людмила Юлиановна; Черная Наталья Викторовна; Жолнерович Наталья Викторовна (BY)
(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (BY)
(56) SU 1011657 A1, 1983.
ДРАПЕЗА А.А. и др. Труды БГТУ. - 2011. - № 4. - С. 143-147.
BY 15342 C1, 2012.
АКАЕВ О.П. и др. Вестник КГУ им. Н.А.Некрасова. - 2010. - Т. 16. - № 3. - С. 16-19.
SU 854965, 1981.
SU 1261997 A1, 1986.

(57)
Способ получения белого наполнителя для бумажной массы, **отличающийся** тем, что смешивают фосфогипс с водой при массовом соотношении 1 : (36-38), суспензию гомогенизируют, вводят кремнегель, являющийся отходом производства фторида алюминия, при массовом соотношении фосфогипса и кремнегеля 1 : (9,5-10,0), после перемешивания вводят мел при массовом соотношении 1 : (0,45-0,50), суспензию гомогенизируют и добавляют жидкое стекло при массовом соотношении фосфогипса и жидкого стекла 1 : (0,78-0,80) с получением рабочей суспензии с pH 6,0-6,5.

Изобретение относится к области получения преимущественно светлых наполнителей, используемых в целлюлозно-бумажной промышленности, на основе фосфогипса и кремнегеля, образующихся в качестве побочных продуктов при производстве экстракционной фосфорной кислоты и фторида алюминия соответственно.

Известен способ получения светлого наполнителя [1], согласно которому модифицирование кальцийсодержащего техногенного гипса проводят в воздушной или водной среде синтетическими жирными кислотами в количестве 0,5-5,0 % от массы гипса в течение 5-90 мин. При этом используют синтетические жирные кислоты фракции C_{10}-C_{25} или кубовые остатки их производства, а процесс сушки осуществляют при 95 °С. Полученный светлый наполнитель обладает высокой белизной (81,0-95,5 %) и низким влагосодержанием (0,1-0,45 %), а также стабильностью во времени.

К недостаткам такого способа получения наполнителя относятся:

1. Применение в качестве модификатора жирных кислот, которые могут при сушке разлагаться с образованием токсичных веществ.

2. Энергоемкость процесса за счет наличия стадии сушки суспензии, что требует специального аппаратурного оформления, в частности сушилки распылительного типа или другого оборудования.

BY 18629 C1 2014.10.30

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения наполнителя из фосфогипса как отхода производства экстракционной фосфорной кислоты [2]. Согласно данному способу, проводят взаимодействие фосфогипса и кальцийсодержащего соединения с последующей термообработкой при 400-900 °С. В качестве кальцийсодержащего материала используют мел или известь. Для получения наполнителя используют 500 г фосфогипса, содержащего 0,5-1,5 % водорастворимой пятиокиси фосфора, смешивают с 5-15 г мела. Затем полученный продукт термообрабатывают при температурах 400-900 °С. После этого термообработанную массу размалывают в шаровой мельнице и сепарируют. Белизна полученного наполнителя составляет 84,8-86,7 %.

Недостатками данного способа является следующее:

1. Многостадийность процесса получения наполнителя, что требует различного аппаратурного оформления (сухое смешение фосфогипса с кальцийсодержащим реагентом, термообработка, измельчение и сепарация).

2. Энергоемкость процесса, связанная с применением стадий термообработки в области высоких температур 400-900 °С, размола и сепарирования.

Задачей изобретения является разработка белого наполнителя для бумажной массы из фосфогипса путем его смешения с кремнегелем, мелом и жидким стеклом в определенных массовых соотношениях. Данное изобретение позволяет использовать вторичное сырье, в частности фосфогипс и кремнегель, которые образуются при производстве экстракционной фосфорной кислоты и фторида алюминия соответственно.

Для решения поставленной задачи получения белого наполнителя для бумажной массы фосфогипс смешивается с водой при их массовом соотношении 1 : (36-38) и гомогенизируют в течение 10-15 мин. Далее вводится кремнегель при массовом соотношении фосфогипса и кремнегеля 1 : (9,5-10,0) и суспензию перемешивают в течение 0,5 ч. Затем в полученную суспензию вводят мел при массовом соотношении фосфогипса и мела 1 : (0,45-0,50). Смесь гомогенизируют и добавляют жидкое стекло (модуль $SiO_2 : Na_2O = 2,9$) при массовом соотношении фосфогипса и жидкого стекла 1 : (0,78-0,80). После тщательного перемешивания полученную суспензию используют в производстве бумаги и картона. Значение pH суспензии составляет 6,0-6,5, содержание твердой фазы в пересчете на сухое вещество составляет 10±1 %. Белизна полученного наполнителя составляет 86-92 %, средний диаметр частиц наполнителя 2,5-5,0 мкм, скорость отстаивания 1-2 мм/с, степень удержания наполнителя в структуре бумаги и картона 75-87 %.

Содержание основных компонентов в суспензии белого наполнителя представлено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в суспензии белого наполнителя

Фаза суспензии	Содержание компонентов, мас. %							ПМП*, %
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	P_2O_5	SO_3	F^-	H_2O	
Твердая	79,7-80,6	9,15-9,25	2,11-2,13	0,072-0,073	4,68-4,72	3,08-3,12	1,89-1,91	9,26-9,36
Жидкая	0,148-0,151	0,0254-0,0260	0,0954-0,0974	0,0015-0,0017	0,199-0,204	0,0259-0,0265	98,7-99,7	-

*Потеря массы при прокаливании при 850 °С.

К достоинствам данно го способа можно отнести следующее:

1. Малостадийность и простота технологии получения композиционного наполнителя.

2. Преимущественно (до 90 мас. %) используется вторичное сырье, которое в настоящее время является отходом.

3. Низкое энергопотребления, которое расходуется только на смешение компонентов.

4. Многокомпонентность наполнителя, что обеспечивает более высокие показатели качества бумаги и картона.

5. Относительно низкая себестоимость наполнителя.

Отличительными признаками данного изобретения являются:

1. Многокомпонентность наполнителя, включающего содержания соединений кальция, кремния, алюминия и фосфора. Эти соединения поступают вместе с сырьем, поскольку фосфогипс - это $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, также с ним поступают остатки фосфорной кислоты (H_3PO_4) с неразложившимися примесями фосфатного сырья. Кремнегель - это $SiO_2 \cdot nH_2O$, также с кремнегелем поступает фторид алюминия (AlF_3), который при взаимодействии с мелом и жидким стеклом образует фторид кальция и фторид кремния. Таким образом, состав наполнителя является многокомпонентным и содержит диоксид кремния - как основная фаза, сульфат кальция, фосфат кальция, фторид кальция и фторид кремния.

2. Применение кремнийсодержащих реагентов, в частности кремнегеля и жидкого стекла. Кремнегель является отходом производства и представляет собой высокодисперсный материал, частицы которого имеют сферическую форму диаметром 1-2 мкм, образующие агломераты различной формы с размером 4-8 мкм.

Массовое соотношение фосфогипса и кремнегеля 1 : (9,5-10,0). При таком соотношении образуется оптимальная структура поверхности частиц наполнителя (чешуйчатая) за счет пептизации кремнегеля на поверхности фосфогипса. При этом происходит наиболее медленное оседание частиц твердой фазы и, следовательно, образуется устойчивая коллоидно-химическая система, благодаря которой обеспечивается равномерное распределение частиц наполнителя в бумажной массе и его высокая степень удержания в структуре бумаги и картона.

Жидкое стекло представляет собой кремнийсодержащий реагент ($nNa_2O \cdot mSiO_2 \cdot yH_2O$). Добавление его позволяет уменьшить пылимость бумаги, придать гладкость, увеличить физико-механические показатели. Кроме того, он имеет сильно выраженную щелочную реакцию и нейтрализует остатки фосфорной кислоты и продукты гидролиза кремнегеля.

3. Массовое соотношение фосфогипса к мелу составляет 1 : (0,45-0,5) и связано с тем, что в системе присутствуют ионы фтора. При таком соотношении происходит максимальное удаление (97-98 %) данных ионов с образованием нерастворимого фторида кальция (CaF_2). Также низкое содержание мела объясняется тем, что дополнительно вводится щелочная добавка в виде жидкого стекла.

Белизну наполнителя определяли согласно ГОСТ 16873-92. Пигменты и наполнители неорганические. Методы определения цвета и белизны.

Скорость отстаивания суспензии определяли путем измерения во времени толщины слоя, занимаемого отстоем твердой фазы из одинаковых объемов суспензий.

Определение размеров частиц твердой фазы осуществляли с помощью электронно-микроскопического с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610LV.

Степень удержания наполнителя в структуре бумаги (картона) (Y, %) определяли по формулам

$$Y = N_б \cdot 100/P,$$

$$N_б = (A_б - A_в) \cdot 100/(100-P),$$

где $N_б$ - содержание абсолютно сухого наполнителя в абсолютно сухой бумаге (картоне), %;

$A_б$ - зольность абсолютно сухой бумаги (картона), %;

$A_в$ - естественная зольность волокна, %;

P - потери в массе наполнителя при прокаливании (850 °C), %.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами его осуществления.

Пример 1.

Сущность получения белого наполнителя заключается в следующем: в реактор с мешалкой загружается фосфогипс в количестве 0,2 кг (влажность 29,2 %), смешивается с во-

дой в количестве 7,2 кг и суспензия гомогенизируется в течение 10-15 мин. Далее вводится кремнегель в количестве 1,9 кг (влажность 61,3 %) и суспензию перемешивают в течение 0,5 ч. Затем в полученную суспензию вводится 0,09 кг мела. Смесь гомогенизируется и добавляется жидкое стекло (модуль SiO_2 : Na_2O = 2,9) в количестве 0,156 кг. После тщательного перемешивания полученную суспензию используют в производстве бумаги и картона. Значение pH суспензии составляет 6,0-6,5, содержание твердой фазы в пересчете на сухое вещество составляет 10±1 %. Белизна полученного наполнителя составляет 86 %, средний диаметр частиц наполнителя - 5,0 мкм, скорость отстаивания - 2 мм/с, степень удержания наполнителя в структуре бумаги и картона - 75 %.

Результаты исследования физико-химических свойств наполнителя представлены в табл. 2. Остальные примеры выполнены аналогично примеру 1 и отличались расходными нормами исходных компонентов, представленных в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследования физико-химических свойств наполнителя

Номер примера	Способ получения					Показатели качества			
	Фосфогипс, кг	Кремнегель, кг	Кальцийсодержащее соединение (мел), кг	Жидкое стекло, кг	Вода, кг	Белизна наполнителя, %	Скорость отстаивания, мм/с	Средний диаметр частиц, мкм	Степень удержания наполнителя в структуре бумаги, %
1	0,2	1,90	0,090	0,156	7,2	86,2	2,0	5,0	75,5
2	0,2	1,95	0,095	0,158	7,4	89,3	1,5	3,2	83,0
3	0,2	2,00	0,100	0,160	7,6	92,4	1,0	2,5	87,2
4	0,2	1,70	0,050	0,140	7,0	62,6	3,0	10,0	47,3
5	0,2	2,20	0,150	0,200	7,8	69,5	2,5	8,4	56,8
6*	0,5	-	0,005	-	-	83,0	2,5	9,5	67,0
7*	0,5	-	0,010	-	-	86,0	2,3	7,8	69,6

* - по прототипу.

Таким образом, получение суспензии белого наполнителя на основе фосфогипса и кремнегеля с последующим добавлением мела и жидкого стекла дает возможность получать наполнитель, стабильный во времени, со средним диаметром частиц 2,5-5 мкм, скоростью отстаивания 1-2 мкм, высокой белизной 86-92 % и повышенной степенью удержания - 75-87 %. Предлагаемый способ обеспечивает:

получение высокодисперсного наполнителя с чешуйчатым строением частиц, который равномерно распределяется и прочно связывается с волокнами в бумажном и картонном полотне, обеспечивая повышенную степень удержания наполнителя в структуре бумаги и картона;

снижение себестоимости наполнителя за счет упрощения процесса и уменьшения его энергоемкости.

Источники информации:

1. Патент РФ 94020348, 1996 (аналог).
2. А.с. СССР 1011657, 1983 (прототип).

Национальный центр интеллектуальной собственности.
220034, г. Минск, ул. Козлова, 20.