

造纸用超细重质碳酸钙研磨技术进展

谢晓生, 石 强

(广东深圳鹏达尔粉体材料有限公司, 广东 深圳 518118)

摘 要:在前人研究的基础上,归纳总结了超细重质碳酸钙的基本物性和表面特征,介绍了造纸业对高品质重钙的技术指标,探讨了用于造纸的超细重钙湿法研磨较为先进的工艺,包括原料选用和预处理、湿法研磨的目的、条件、方法、工艺以及研磨过程中的影响因素。指出了重质碳酸钙在造纸工业中的应用现状和发展趋势。认为经过预处理的重钙矿粉原料有利于获得颗粒分布窄的、更适合造纸用的颜填料,且在磨机设备选型上,以成熟的立式磨机为主,并以大容积、小研磨介质、高效分离系统、高性能耐磨材质和全自动控制为特征。

关键词:超细重质碳酸钙;研磨技术;造纸

中图分类号:TQ127.1+3 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2004)06-0040-05

Present Development of Grinding Technology of Ultrafine Ground Calcium Carbonate in Paper Industry

XIE Xiao-sheng, SHI Qiang

(Shenzhen Pengdaer Powder Co., Ltd., Shenzhen 518118, China)

Abstract: On the basis of other people's researches, the basic physical and surface characters of ultrafine ground calcium carbonate are summarized. The technical parameters of ground calcium carbonate for paper industry are also given. An advanced process is introduced, including the pretreatment of the selected minerals, the special purpose, conditions and process in this wet grinding method. The present situation, application, and also the future directions of development of ground calcium carbonate, in paper industry, are indicated. In this process, a pretreatment of ground calcium carbonate mineral origin is taken into account to obtain a slurry with close grain size distribution, which is more suitable for paper making. And a mature vertical mill system with large chamber volume, small grinding media, highly effective separating system, well-resistant materials and an automatic control panel, is recommended.

Key words: ultrafine ground calcium carbonate; grinding technology; paper industry

超细重质碳酸钙(简称超细重钙)天然白度高、

价格低廉、矿源广泛,普遍应用于造纸、涂料、塑料、橡胶、牙膏、饲料等行业。

超细磨矿是重钙等非金属矿深加工的一项重要内容,超细磨技术在重钙深加工领域占有重要地位。重质碳酸钙在现代造纸工业中作为不可缺少的优质无机白色颜填料,得到越来越广泛的使用。特别是近20年,随着造纸工业的发展和技术进步,推动造纸用重钙产量在世界范围内持续增长,其生产加工技术也在不断向高技术方向发展,以满足现代造纸技术对产品的高品质要求。而非金属矿物填料的超细料碎与分级技术的迅速发展,也为天然重钙的超细研磨提供了日益成熟的技术支持。

1 重钙的基本特性、表面特征和应用

1.1 基本物性

自然界中纯度较高、具备晶体形式、具有较高利用价值的碳酸钙结晶体主要有方解石、大理石和冰川石。方解石晶体属三方晶系的碳酸盐矿物,晶体常为复三方偏三角面体或菱面体与六面体的聚形,集合体多呈粒状、片状、钟乳状、鲕白色。其中无色透明的晶体称冰川石,玻璃光泽,是制作偏光棱镜的高级材料;大理石的晶体形态也属复三方偏三角面体晶类,但只有{1011}一个晶面解理完全,石英含量较高,因此硬度比方解石略高。重钙的相对密度均约2.71,莫氏硬度在2.6~3.0之间,pH值为9~9.5,介电常数约为6.14。

1.2 表面性质

1.2.1 表面官能团

粉体表面的官能团决定粉体在一定条件下的吸附和化学反应活性以及电性、润湿性等。有研究通过采用能谱方法和量子力学效应的显微技术测定,超细碳酸钙新生表面上产生游离基或离子,形成

Ca—OH, Ca—O—Ca, Ca—OH $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ 等几种基团。这

些官能团为粉体与复合基体或表面改性剂的作用提

收稿日期:2003-12-11,修回日期:2004-04-06

第一作者简介:谢晓生,男,硕士。

供了一定的基础^[1]。

1.2.2 表面润湿性

粉体的分散性能与表面润湿有关。超细重钙表面的润湿性可用润湿接触角来衡量,接触角小则液体容易润湿固体表面,接触角大则不易润湿^[1]。

1.3 造纸超细重质碳酸钙的应用现状和展望

方解石以粒状和片状的晶型居多,光学性能也较优异,适用于高档场合,如造纸,尤其是片状方解石,俗称大方解。实践证明,由于其片状、3个菱面体

解理结构,使其具有高的白度和遮盖力,非常适用于高级白卡纸的填充和涂布,其矿源也相对较少,因此价格相对较高。相对而言,粒状方解石(俗称小方解)遮盖力则次之,而且更重要的是大方解的沉降速度较慢,有利于纸浆的分散。深圳鹏达尔粉体材料有限公司对同级的大方解、小方解及大理石等不同矿源的超细粉的表面润湿性(沉降性)进行了实验比较。表1为其研究比较的结果。

结果表明,大方解的沉降最小,小方解次之,而

表1 填料级重钙沉降速度之比较

项目	$w(\text{CaCO}_3)$ /%	白度 /%	颗粒 形状	HCl 不溶物	料度分布			粘度 /mPa·s	沉降速度 (78 h)/mL
					2 μm	5 μm	10 μm		
大方解	>99	94	片状	0.1	60-62	93-95	100	100-150	≤ 2
小方解	>99	94	粒状	0.2	60-62	93-95	100	100-150	≤ 3
大理石	>98	94	粒状	0.4	60-62	93-95	100	100-150	≥ 5

大理石的沉降速度大大超出我国造纸行业的超细重钙技术指标(3 mL)。因此,在高档纸领域普遍使用片状结构的方解石,中低档则可以使用粒状的小方解,大理石由于较易沉降,且石英含量过高(一般大于0.4%),对于刮刀的损害很大,因此不适用于造

纸。这一点也在某纸厂的生产中得到验证。

另外,对于重钙和轻钙在造纸中应用的孰劣,争论持续了十几年。应该说,两者各有优缺点。以下综合了以往的研究和比较结果,如表2。

就综合性能来说,轻钙优于重钙,特别是在塑

表2 轻钙与重钙性能比较

性能	轻钙	重钙
涂料流动性	高粘度、低流动性	低粘度、高流动性
保水性	高	低
pH 值	稳定	稳定
光学性能 ^[2]	提高光泽度和不透明度	提高白度、降低光泽
粒径控制	较易	较难
晶型控制	可控制	难控制
印刷性能 ^[2]	改善油墨吸收性和湿水性	改善油墨吸收性和印刷干燥性
纸张表面强度 ^[2]	稍低	稍高

胶行业,无论是粒径分布还是表面性能,轻钙都优于重钙^[2]。对于造纸业,重钙和轻钙的竞争是十分激烈的,但由于其物性差异,在造纸应用领域又各有优势。在普通造纸填料产品方面,两者竞争明显,由于重钙有价格优势,稍微占优。而在卷烟纸填料、高品质低定量涂布印刷纸、记录纸和信息纸领域轻钙占有明显优势。在涂料印刷纸和纸板需要的大量涂料、填料级颜料中,重钙将长期保持统治地位^[3]。

经过近十年的努力,我国造纸用重钙得到高速发展。选矿技术和国产研磨设备已逐步成熟,相关的助剂和研磨介质也已国产化。随着碱性造纸技术

的普及,涂布纸产量的增加,预计重钙2005年总消费量将达到50万t。不难预见,重钙最终成为国内造纸业消费量最大、最重要的非矿白色颜料。这首先得益于我国分布广泛、储量丰富的高品质方解石资源,据资料不完全统计。其次,由于重钙生产成本低、投资小、工艺简单,随着超细重钙湿法研磨及相关技术的完善和成熟,高自然白度和好的流动性及节省胶乳用量等特征,使其更适合现代化高固含量涂料使用。这些因素都决定了超细重钙在造纸非金属矿白色颜料领域的竞争优势,彻底改变了造纸行业长期依赖进口重钙和轻钙的现状,越来越多的企

业正在或已经调整涂料配方,以在高品位纸张中使用更多的超细重钙。

2 超细重钙研磨加工工艺

超细重钙的生产工艺有干法和干湿法结合两种。一般根据重钙的用途、质量、产量以及原料来源选择合适的生产工艺。

干法适用于生产平均粒径大于 $3\ \mu\text{m}$ 的微细碳酸钙,对于 $3\ \mu\text{m}$ 以下的粉体,在技术上可行,但成本过高。但干法研磨又是湿法超细研磨的前道粗磨工序。湿法研磨主要用于生产平均小于 $2\ \mu\text{m}$ 、最大粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的填料和涂布级碳酸钙,多应用于造纸和高档涂料。本文着重介绍湿法研磨工艺,其一般流程如图 1 所示。

2.1 原料预处理

对于高品位和特殊要求的产品,如造纸用超细重钙来说,天然重钙原矿的品位和前期的粗磨、分级是重钙企业需要考虑的重要工序。

首先是选矿。我国方解石资源虽然储量丰富,但碳酸钙含量达到 98% 甚至 99% 以上,且白度达到

95% 以上的适合高品位纸张的大方解石矿源并不多,基本集中在广西和安徽以及山东等地。也有一些厂家通过物理或化学漂白来提高碳酸钙的白度,取得一定效果,但其产品色度持久性降低,也影响制浆造纸质量,使涂布纸耐光老化性差,长期存放易泛黄。因此应尽量选用高纯度和白度的天然重钙矿源,并严格控制 SiO_2 含量,避免损害纸机刮刀。

其次是粉碎、粗磨和分级。深圳鹏达尔粉体材料有限公司的粉碎/分级/配料系统是目前国内较为先进的电子自动化配料系统。这个由微细粉碎机、分级机和进口电子配料装置组成的闭路系统,适合对微细粉体需要两个甚至三个细度等级的情况,可以灵活调整粉体的细度,控制分离大颗粒和小颗粒,并根据实际需要进行分段粉碎和分级。其基本流程图如图 2 所示。

在造纸业中,特别是高品质的涂布纸,对于颜填料的颗粒分布要求是十分严格的,一般要求粒径分布越窄越好。在这方面,轻钙较易在碳化过程中控制粒径分布和晶型,因而在高品质领域仍有一定的技术优势。某大型现代化纸厂对涂布纸用超细重钙提出的技术指标如表 3 所示。

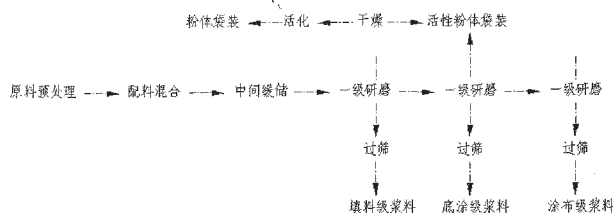


图 1 超细重质碳酸钙湿磨生产工艺流程图

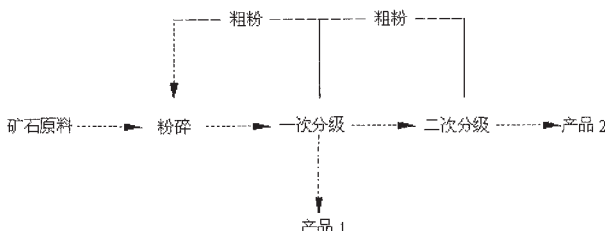


图 2 粗磨、分级系统流程图

表 3 高品质涂布纸用超细重钙技术指标

指标 级别	固含量 /%	粒径分布			粘度 /mPa·s	白度 /%	盐酸不溶物 /%
		最大粒径/ μm	小于 $2\ \mu\text{m}$ /%	平均粒径/ μm			
底涂级	70~75	8	65±1	≤1.5	150	≥93	≤0.03
面涂级	70~75	4	95±1	≤0.6	≤200	≥95	≤0.03
填料级	70~75	10	60±1	≤2.0	≤150	≥93	≤0.03

一般的重钙企业采取的是将原矿通过微粉机磨成 325 目后直接入料,这种直接研磨产生的成品粒径分布比较宽,要想只经过细磨操作就得到不夹带粗大颗粒的超细粉体,必将导致生产效率低下,这是行不通的,实际上也很难符合造纸行业的技术要求。在这种场合下,多半希望与分级机配套使用。

深圳鹏达尔公司利用先进的粉碎/分级/配料

系统,有效地对粉碎后的 325 目粉体进行二次分级,摒弃了大颗粒和超细颗粒部分,使粒径分布宽度变窄,为后续的超细的超细研磨物料的粒径控制奠定良好的基础。

2.2 配料

按照配方将水、分散剂、重钙粉依次加入配料缸。首先,配料系统预备给定质量的重钙粉,存于配

料斗中,打开带有电磁计量器的水管向配料缸加水,再加入分散剂搅拌均匀。在搅拌中由配料斗向配料缸加入重钙粉,持续搅拌不少于 5 min,然后将搅拌均匀的浆料泵入缓储搅拌缸。3 个配料缸交替联动,不断向缓储缸输送配制好的浆料,该系统处理能力达到 8 t/h。

2.3 超细研磨

此部分是生产流程的关键部分。必须保证重质碳酸钙的纯度和白度不受污染,而且在高固含量、高粘度、小研磨介质的条件下小磨机能够稳定运行。碳酸钙的强度和原料粉颗粒尺寸是控制磨矿作用和选择有效磨矿设备的主要变量。

最大的颗粒粒度决定介质粒度的下限,以提供足够的力,达到满意的磨碎作用。因此对粗粒给料来说,单位磨机体积中的介质接触较少,从而导致了统计效率较差。用于有效的细磨及超细研磨的小介质类型磨机的情况正好相反。

所有这些小介质磨矿能力是由下面两种作用的特定组合来控制的:(1)搅拌转子对混合物料-介质群所施的剪切应力;(2)单位介质对夹在其中颗粒上的力的增加倍数^[5]。通常密闭卧式磨机的剪切应力比开口立式要大,因此效率更高。小介质磨矿设备的统计效率,能用减少给入磨机最大颗粒的尺寸及适当降低介质尺寸的办法来提高,但这里存在一个限制,这是一个从湿或干的预磨操作中选择交叉点的问题,最大的颗粒强度和颗粒尺寸是两个应考虑的变量,我们将在后面做进一步分析。

新型的和进一步的设备开发主要在大型的连续小介质磨类型中,因为这类磨机才可能既经济又产量高。有大量的设备类型可用于干或湿的超细磨。根据某一特定设备采用的磨矿原理,为达到超细粒级的最终粒度,设备还存在一定的限制。磨矿过程的变量——介质大小和密度、介质运动类型、固、液比、最大颗粒粒度与介质粒度的比例等等,在决定超细磨的最终效率方面起着重要作用。设备进一步开发的方向是制造出大规模、连续的小介质磨,这种磨机将是既经济而且超细粒产量又大的设备^[4]。

深圳鹏达尔粉体材料有限公司采用的是目前国内较先进的改良型 MB300 砂磨机,它的特点是磨机的输入功率直接作用搅拌器高速推动研磨介质

来达到超细研磨的目的。利用搅拌器高速回转使研磨介质和物料在筒体内翻滚运动,使研磨介质之间产生相互撞击和研磨的双重作用,有效地研磨物料并分散均匀。由于旋转的离心效应作用在筒壁的介质上,所以此类磨机有一定能量的限制。为了减少这种效应,采用了各种设计,包括螺状壳体、密封水平壳体 and 倾斜叶浆等,均由不锈钢材料制造。由于离心速度和动能、半径有关,估计大约 80% 的磨矿作用在设备靠外边的 20% 环带中进行的,介质粒度在 6 mm 以下,通常是 1 mm 或更低。

随着生产的大规模化,磨机也相应大型化。有研究认为,大型卧式砂磨机相比立式更为高效,是砂磨机的发展方向。它对于立式磨有如下几个技术优势:(1)研磨介质在筒体内分布均匀,不受重力影响,启动容易;(2)研磨介质的消耗小;(3)物料和磨介易于分离^[5]。

浆料的细度可以通过调节进料速度和研磨介质填充率来控制。填料和底涂级碳酸钙经过 MB300 砂磨机一级或二级研磨,可以达到细度要求。涂布级碳酸钙需要经过 MB300 砂磨机三级研磨才能达到细度要求。为了防止破碎的磨介混入浆料中,需要分离装置分离浆料和磨介。在磨机上出口处装有圆筒筛,在外部还设置有双层筛网的振动筛。

2.4 研磨助剂

研磨助剂对于粉体的超细研磨是必不可少的。其作用表现在以下 3 个方面:(1)改变浆料的流变学性质和颗粒表面电性,进而降低浆料的粘度,提高浆料的分散性,在生产系统中减少了管道和各进出口阻力,提高系统的稳定性。(2)由于浆料粘度的降低,减少了介质运动阻力,同时提高了介质相对运动对浆料颗粒的冲击和研磨作用。(3)助剂分子在新生颗粒表面的吸附,大大降低了微颗粒表面的不饱和表面能,因此防止了颗粒的团聚。助剂一般采用分散剂,应尽量选用纯度高、稳定性好的聚羧酸或聚丙烯酸及其钠盐。鹏达尔公司采用的是罗门·哈斯分散剂,其涂布级浆料静置存放 3 个月无沉淀现象。按照生产实际经验,分散剂与干基碳酸钙的质量分数为:填料级,0.5%~0.8%;涂布级,0.8%~1.2%。

2.5 研磨介质

2.5.1 磨介的硬度和韧性

重钙的硬度是莫氏硬度为 2.6~3.0 之间,磨介必须有恰当的硬度和韧性。硬度太大,则磨损磨机

筒体和磨盘;而韧性不好,则磨介容易破碎。根据经验,磨介的最佳硬度为物料的3倍。常用的磨介有玻璃珠、刚玉和锆英石等。鹏达尔公司采用的是法国西普公司(Sepr)的锆英石(ER120S),氧化锆含量为68%,硬度和韧性适中,比较适合重钙的研磨。

2.5.2 磨介的规格

一般来说,磨介尺寸小,接触点就多,研磨效率高。但过小的磨介会使浆料的小颗粒部分增多;而对于大的重钙颗粒,小磨介又不能提供足够的动能破碎,造成产品颗粒分布变宽,而且易于堵塞磨介和浆料的分离系统。因此,对于一定细度范围的产品,存在一个最佳的研磨介质直径。这在实践中已得到验证。对于多台磨机串联的情况,就随着各级进料颗粒的逐渐变小而选择相应小的磨介。鹏达尔公司采用的磨介尺寸如下:填料或底涂级重钙,第一级1.6~2.0 mm,第二级为1.2~1.6 mm;涂布级重钙,前二级同上,第三级为0.8~1.2 mm。

磨介的消耗主要取决于原料的细度及氧化硅的含量。由于对原料细度和石英含量的有效控制,鹏达尔公司使用的陶瓷磨介(ER120S)的磨耗大大降低,每吨干基碳酸钙磨耗为:填料或底料级,100 g/t干料;涂布级,小于180 g/t干料。

2.6 运输

超细重钙浆料可以装桶或用大型槽车供给造纸厂和涂料厂直接使用,运输半径一般为700 km,省去成本昂贵的干燥设备。只有远距离运输的,才需要进行干燥。

3 造纸用超细重钙的发展前景

造纸工业的迅猛发展带动了造纸用粉体工业向高档化、超细化、专用化、功能化的方向发展。其中,超细重质碳酸钙的需求最远远大于其它所有超细粉体的用量,而且对于轻钙的竞争优势也越来越大。超细重钙的超细研磨加工技术发展趋向大概表现在如下几个方面。

3.1 砂磨机大型化

大型砂磨机在产品细度控制、研磨效率、工艺稳定性、生产成本以及投资效应上,对于小型磨有不可逾越的优势。

3.2 设备自动化

从配料系统、磨机到磨介和浆料的分离系统,自动化的提升将大大降低劳动强度,减少灰尘等污染,减少设备故障,保障生产的有序化。

3.3 卫星式生产供应系统

有两种生产方式:(1)建在矿山附近的生产厂,生产规模大,浆料用槽车运输到造纸厂,供货半径一般为700 km以内。而经过湿法线生产的干燥粉体则销往世界各地。(2)将重钙加工厂建在若干纸厂界区或直接造纸厂辅助车间,输送方式以短途槽车或直接泵送造纸车间。

通过规模化、系统化的生产、经营和服务模式,节省建设投资,优化生产工艺系统,提高服务质量,使超细重钙行业发展成为具有高技术含量、高质量的成本效益型行业。

4 结 语

相当于涂料和塑胶行业,造纸对重质碳酸钙的技术指标十分严格。适当的选矿和对原料的预处理有利于获得高纯度、颗粒分布窄的浆料成品。新型的大型化、连续性、高耐磨性能材质和全自动控制系统的磨机及其配套设备,是最经济和高效的发展方向。

参考文献:

- [1]胡永强.超细重质碳酸钙表面改性技术进展[J].青海科技,1998,(6):1.
- [2]钱鹭生,曹丽云,凌永龙,等.涂布加工纸技术手册[M].北京:中国轻工业出版社,2000.53.
- [3]宋宝祥.碳酸钙在造纸工业中的应用现状和展望[Z].中国制浆造纸工业研究所,2000.4-6.
- [4]Malghon S G. Ultrafine Grinding and Separation of Non-ferrous Minerals[A]. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers[C], Inc. New York, 1993. 46-47.
- [5]冯平仓.微细研磨重质碳酸钙加工工艺研究[J].非金属矿,1997,(1):48-49.

《中国粉体技术》展示企业风采,树立企业形象的平台

欢迎刊登广告 广告订版热线:0531-2266236