



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101627160 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 200880007621. 5

D21H 21/02(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 03. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

07005853. 2 2007. 03. 21 EP

US 2004/0020410 A1, 2004. 02. 05, 参见说明书第 3 页第 42-45、50、54 段, 第 3-4 页第 55 段, 第 4 页第 58、59 段, 第 5 页第 89、100 段.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2009. 09. 08

US 6210526 B1, 2001. 04. 03, 说明书第 2 栏第 18-35 行.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2008/053335 2008. 03. 19

EP 0989229 A1, 2000. 03. 29, 全文.

US 2006/0048908 A1, 2006. 03. 09, 全文.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02008/113839 EN 2008. 09. 25

CN 1761723 A, 2006. 04. 19, 全文.

审查员 丛丰

(73) 专利权人 OMYA 国际股份公司

地址 瑞士奥夫特林根

(72) 发明人 D·甘滕贝恩 J·舍尔科普夫

P·A·C·甘恩

(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 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

D21C 9/08(2006. 01)

D21H 17/67(2006. 01)

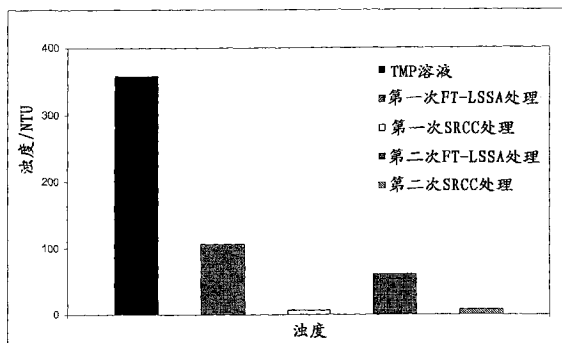
权利要求书3页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

控制树脂物的方法

(57) 摘要

本发明涉及控制含水介质中的树脂物的方法, 通过将表面反应的天然碳酸钙或包含表面反应的碳酸钙且在 20°C 下测量 pH 值大于 6.0 的含水悬浮体加入到介质中来实现, 其中所述表面反应的碳酸钙是天然碳酸钙与二氧化碳和一种或多种酸的反应产物, 所述表面反应的天然碳酸钙用于控制树脂物的用途, 以及用于控制树脂物的表面反应的天然碳酸钙与滑石粉的组合, 和所得到的复合物。



1. 控制含水介质中的树脂物的方法, 其中将表面反应的天然碳酸钙或包含表面反应的碳酸钙且在 20°C 下测量 pH 值大于 6.0 的含水悬浮体加入到该介质中, 其中所述表面反应的碳酸钙是天然碳酸钙与二氧化碳和一种或多种酸的反应产物, 吸附完成后, 将表面反应的碳酸钙、树脂物的复合物与含水介质分离开。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中将所述表面反应的天然碳酸钙制成在 20°C 下测量 pH 值大于 6.5 的含水悬浮体。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中将所述表面反应的天然碳酸钙制成在 20°C 下测量 pH 值大于 7.0 的含水悬浮体。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中将所述表面反应的天然碳酸钙制成在 20°C 下测量 pH 值大于 7.5 的含水悬浮体。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 所述天然碳酸钙选自大理石、方解石、白垩和白云石、石灰石和它们的混合物。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 所述酸在 25°C 下的  $pK_a$  为 2.5 或更低。

7. 根据权利要求 6 的方法, 特征在于: 所述酸选自盐酸、硫酸、亚硫酸、硫酸氢盐、磷酸、草酸或它们的混合物。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 所述天然碳酸钙在至少一种硅酸盐和 / 或二氧化硅、氢氧化铝、碱土金属铝酸盐、氧化镁或它们的混合物的存在下与所述酸和 / 或二氧化碳反应。

9. 根据权利要求 8 的方法, 特征在于: 所述至少一种硅酸盐选自硅酸铝、硅酸钙和碱金属硅酸盐。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 按照 ISO 9277 采用氮气和 BET 方法测量, 所述表面反应的天然碳酸钙的比表面积为 5-200m<sup>2</sup>/g。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 按照 ISO 9277 采用氮气和 BET 方法测量, 所述表面反应的天然碳酸钙的比表面积为 20-80m<sup>2</sup>/g。

12. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 按照 ISO 9277 采用氮气和 BET 方法测量, 所述表面反应的天然碳酸钙的比表面积为 30-60m<sup>2</sup>/g。

13. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 所述表面反应的天然碳酸钙的平均粒径  $d_{50}$  按沉降法测定为 0.1-50  $\mu\text{m}$ 。

14. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 所述表面反应的天然碳酸钙的平均粒径  $d_{50}$  按沉降法测定为 0.5-25  $\mu\text{m}$ 。

15. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 所述表面反应的天然碳酸钙的平均粒径  $d_{50}$  按沉降法测定为 0.8-20  $\mu\text{m}$ 。

16. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 所述表面反应的天然碳酸钙的平均粒径  $d_{50}$  按沉降法测定为 1-10  $\mu\text{m}$ 。

17. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 所述表面反应的天然碳酸钙的含水悬浮体用一种或多种分散剂进行稳定。

18. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 特征在于: 所述表面反应的天然碳酸钙以粉末形式和 / 或以颗粒形式使用。

19. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,特征在于:基于加入的干燥纤维在 100℃烘箱中的重量,所述表面反应的天然碳酸钙的加入量为 0.05-25wt%。

20. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,特征在于:基于加入的干燥纤维在 100℃烘箱中的重量,所述表面反应的天然碳酸钙的加入量为 0.25-10wt%。

21. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,特征在于:基于加入的干燥纤维在 100℃烘箱中的重量,所述表面反应的天然碳酸钙的加入量为 0.5-2wt%。

22. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,特征在于:在加入所述表面反应的天然碳酸钙之前将含树脂物的含水介质的 pH 值调节到 > 6 的值。

23. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,特征在于:在加入所述表面反应的天然碳酸钙之前将含树脂物的含水介质的 pH 值调节到 > 6.5 的值。

24. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,特征在于:在加入所述表面反应的天然碳酸钙之前将含树脂物的含水介质的 pH 值调节到 > 7 的值。

25. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,特征在于:所述含树脂物的含水介质选自造纸过程中使用的机械纸浆、TMP(热机械纸浆)或化学热机械纸浆(CTMP)以及化学纸浆或是再生纸浆。

26. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,特征在于:额外地向所述含树脂物的介质中加入滑石粉,吸附完成后,将表面反应的碳酸钙、树脂物以及滑石粉的复合物与含水介质分离开。

27. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉的纯度 > 90wt%。

28. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉的纯度 > 95wt%。

29. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉的纯度 > 97wt%。

30. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉的纯度高达 > 100wt%。

31. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为 0.1-50  $\mu\text{m}$ 。

32. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为 0.2-40  $\mu\text{m}$ 。

33. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为 0.3-30  $\mu\text{m}$ 。

34. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为 0.4-20  $\mu\text{m}$ 。

35. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为 0.5-10  $\mu\text{m}$ 。

36. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为 0.1-50  $\mu\text{m}$ 。

37. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为 0.2-40  $\mu\text{m}$ 。

38. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为 0.3-30  $\mu\text{m}$ 。

39. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为

0.4-20  $\mu\text{m}$ 。

40. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:所述滑石粉颗粒按沉降法测定的  $d_{50}$  值为 0.5-10  $\mu\text{m}$ 。

41. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉的比表面积在 3 和 100 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

42. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉的比表面积在 7 和 80 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

43. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉的比表面积在 9 和 60 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

44. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:所述滑石粉的比表面积在 10 和 50 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

45. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:所述滑石粉的比表面积在 3 和 100 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

46. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:所述滑石粉的比表面积在 7 和 80 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

47. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:所述滑石粉的比表面积在 9 和 60 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

48. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:所述滑石粉的比表面积在 10 和 50 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

49. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:基于干燥纤维在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中的重量,所述滑石粉的加入量为 0.05-25wt%。

50. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:基于干燥纤维在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中的重量,所述滑石粉的加入量为 0.25-10wt%。

51. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:基于干燥纤维在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中的重量,所述滑石粉的加入量为 0.5-2wt%。

52. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:基于干燥纤维在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中的重量,所述滑石粉的加入量为 0.05-25wt%。

53. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:基于干燥纤维在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中的重量,所述滑石粉的加入量为 0.25-10wt%。

54. 根据权利要求 27 的方法,特征在于:基于干燥纤维在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中的重量,所述滑石粉的加入量为 0.5-2wt%。

55. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,特征在于:通过表面过滤、深层过滤和 / 或冲积过滤使待净化的水与所述表面反应的天然碳酸钙接触。

## 控制树脂物的方法

[0001] 本发明涉及控制树脂物的方法、涉及表面反应的天然碳酸钙用于控制树脂物的用途、以及涉及表面反应的天然碳酸钙与滑石粉的组合和表面反应的碳酸钙与树脂物的复合物,该复合物任选地包含滑石粉。

[0002] 在造纸工业中,经常发生“树脂物问题”,主要报告为来自水悬浮体的有机粘稠物要么沉积到造纸设备上要么成为纸幅本身中的斑点。

[0003] 造纸过程中的主要纤维来源是木材,其在制浆过程中通过组合使用研磨、热处理和化学处理而变成其成份纤维。在此过程中,木材中所含的天然树脂以微细液滴的形式释放到工艺水中。这些液滴被称为树脂物。当胶质的树脂物从有机乳液状态失稳并沉积于造纸厂湿部循环的表面时就产生了问题,在那里颗粒会聚结成团,该团最终脱落并在纸张中表现为颜色范围从黄色至黑色的可见斑点。

[0004] 树脂物的化学组成通常分成四类亲脂性组分:i) 脂肪和脂肪酸、ii) 甾醇酯和甾醇、iii) 萜类化合物和 iv) 蜡。化学组成取决于纤维来源,如不同树种,并取决于产生样品的季节生长。这些亲脂性树脂物化合物可通过木质素磺酸盐和多糖的存在而得以稳定。

[0005] 树脂物的形成从概念上可描述为通过三个主要机理发展而成。第一机理路线是形成有机物膜,其可为透明或半透明的。其厚度根据其浓度而变化且该膜需要一个核来形成最初的聚结。这类树脂物如其形成机理所建议,被称为薄膜状的。第二类树脂物是能够凝结并形成直径 0.1-1.0  $\mu\text{m}$  的小球的树脂物,且因此被称为球状树脂物。第三类通常发展的树脂物形成类型是聚团的或树脂物球形状并且因随树脂物的沉积在系统中产生很大问题而值得注意。所形成球的直径为 1-120  $\mu\text{m}$ 。在薄膜状或小球状状态下,树脂物通常不会引起问题,但一旦形成聚团,那么就on开始产生纸张质量问题。

[0006] 木材的多树脂物的性质高度取决于季节、木片的新鲜度和制浆处理的种类。情况可能很棘手,因为最高粘性通常会伴随着介于液体般性质和固体般性质之间的中间条件。这些特性会受到温度、其它物质如油或树脂的存在以及 pH 值的影响。硬度离子,钙和特别是镁,通常会伴随高程度的粘性。木材树脂物的聚合反应可使物质的玻璃化转变温度偏移,因此最大粘度也偏移向更高的温度。

[0007] 今天,越来越多的造纸过程 pH 值是中性或微碱性的,以使得树脂物的脱除不再是使用明矾的自动必然结果,且其它吸附材料如滑石粉在树脂物控制方面正发挥着甚至更为重要的作用。pH 值提高到拟中性是机械造纸中逐步增加的趋势,因此研究在这些条件下脱除树脂物也越来越重要。此外,机械纸浆会携带比化学纸浆和再生纸浆多得多的已溶解的且为胶质的物质。

[0008] 滑石粉被公认为是一种很有效的树脂沉积物控制剂,且近期的工作提出滑石粉是通过脱粘机理来控制沉积物聚集的。但是,滑石粉在控制树脂物方面的作用并未完全明确。据设想,滑石粉减小了树脂物般物质或粘状物的粘性,因此它们具有更低的形成聚团或沉积于造纸设备上或在产品中生成斑点的趋势。此外,滑石粉的功能是减小已沉积的物质的粘性,因此减慢了粘性物质在那些表面上的进一步聚结于。因此重要的是加入足够的滑石粉以使系统表面的整体粘性减小。

[0009] 但使用滑石粉的一个问题是若滑石粉的用量不够,则往往只是混入粘性物的沉积物或聚团中。并且,已知滑石粉主要是吸附非极性物种。

[0010] 因此,持续需要能提供比滑石粉更好的性能且还能吸附极性和带电物种的替代物质。

[0011] 上述目标已通过控制含水介质中的树脂物的方法得以解决,其中将表面反应的天然碳酸钙或包含表面反应的碳酸钙(SRCC)且在20℃下测量pH值大于6.0的含水悬浮体加入到介质中,其中所述表面反应的碳酸钙是天然碳酸钙与二氧化碳和一种或多种酸的反应产物。

[0012] 用于本发明的方法中的表面反应的天然碳酸钙是通过将天然碳酸钙与酸并与二氧化碳反应获得的,其中二氧化碳是通过酸处理原位生成的和/或由外部来源提供的。

[0013] 优选地,所述天然碳酸钙选自大理石、白垩、方解石、白云石、石灰石和它们的混合物。

[0014] 在优选的实施方案中,天然碳酸钙在用酸和二氧化碳处理前要磨碎。磨碎步骤可采用任何传统的研磨设备如技术人员公知的研磨磨机来实施。

[0015] 将用于本发明的方法中的表面反应的天然碳酸钙制成在20℃下测量pH值大于6.0、优选大于6.5、更优选大于7.0、甚更优选大于7.5的含水悬浮体。如下文所讨论的,可通过将所述的含水悬浮体加入到含水介质中而使表面反应的天然碳酸钙与含水介质接触。还可能在含水悬浮体加入到含水介质之前改变含水悬浮体的pH值,例如,通过用额外的水稀释。或者,可将含水悬浮体干燥,和与水接触的表面反应的天然碳酸钙为粉末形式或颗粒形式。换句话说,在用酸和二氧化碳处理后需要将pH值提高到大于6.0的值以提供具有本文所述的有益吸附性质的表面-反应的碳酸钙。

[0016] 在制备含水悬浮体的优选方法中,将例如通过研磨精细分开的或未精细分开的天然碳酸钙悬浮于水中。优选地,基于浆料的重量,浆料中天然碳酸钙含量在1-80wt%、更优选3-60wt%和甚至更优选5-40wt%的范围内。

[0017] 下一步,将酸加入到含该天然碳酸钙的含水悬浮体中。优选地,所述酸在25℃下的 $pK_a$ 为2.5或更低。若25℃下 $pK_a$ 为0或更低,则所述酸优选选自硫酸、盐酸或它们的混合物。若25℃下 $pK_a$ 为0-2.5,则所述酸优选选自 $H_2SO_3$ 、 $HSO_4^-$ 、 $H_3PO_4$ 、草酸或它们的混合物。

[0018] 一种或多种酸可以以浓溶液或更稀溶液的形式加入到所述悬浮体中。酸与天然碳酸钙的摩尔比优选为0.05-4、更优选为0.1-2。

[0019] 或者,也可能在悬浮天然碳酸钙之前将酸加入到水中。

[0020] 下一步,将天然碳酸钙用二氧化碳处理。若用强酸如硫酸或盐酸对天然碳酸钙进行酸处理,则自动生成二氧化碳。作为替代或额外地,可由外部来源提供二氧化碳。

[0021] 酸处理和用二氧化碳处理可同时进行,这是当使用强酸时的情况。也可能首先进行酸处理,例如使用 $pK_a$ 为0-2.5的中强酸,之后用从外部来源供应的二氧化碳处理。

[0022] 优选地,悬浮体中气态二氧化碳的浓度,以体积计,使得(悬浮体体积):(气态 $CO_2$ 的体积)的比例为1:0.05到1:20、甚至更优选为1:0.05到1:5。

[0023] 在优选的实施方案中,酸处理步骤和/或二氧化碳处理步骤重复至少一次,更优选若干次。

[0024] 酸处理和二氧化碳处理之后,含水悬浮体在20℃下测量的pH值自然达到大于

6.0、优选大于6.5、更优选大于7.0、甚至更优选大于7.5的值,从而将表面-反应的天然碳酸钙制成pH值大于6.0、优选大于6.5、更优选大于7.0、甚至更优选大于7.5的含水悬浮体。若允许使含水悬浮体达到平衡,则pH值大于7。当连续搅拌含水悬浮体足够长的时间段、优选1小时-10小时、更优选1-5小时,可以在不添加碱的条件下调节pH值大于6.0。  
[0025] 或者,在达到平衡之前(其在大于7的pH值下发生),可以通过在二氧化碳处理之后加入碱而将含水悬浮体的pH值增大至大于6的值。可以使用任何常规的碱,例如氢氧化钠或氢氧化钾。

[0026] 采用上述工艺步骤,即酸处理、用二氧化碳处理和优选进行pH值调节,得到了对于数种树脂物种具有良好吸附性质的表面-反应的天然碳酸钙。

[0027] 有关制备表面-反应的天然碳酸钙的进一步细节公开于W000/39222和US 2004/0020410 A1中,其中表面-反应的天然碳酸钙描述为用作纸张制造的填料,这些参考文献的相关内容因此包括在本申请中。

[0028] 在优选的制备表面-反应的天然碳酸钙的实施方案中,天然碳酸钙在选自硅酸盐、二氧化硅、氢氧化铝、碱土金属铝酸盐如铝酸钠或铝酸钾、氧化镁或它们的混合物的至少一种化合物的存在下与酸和/或二氧化碳反应。优选地,至少一种硅酸盐选自硅酸铝、硅酸钙或碱土金属硅酸盐。可在加入酸和/或二氧化碳之前将这些组分加入到包含天然碳酸钙的含水悬浮体中。或者,可以在天然碳酸钙与酸和二氧化碳的反应已经开始的同时,将硅酸盐和/或二氧化硅和/或氢氧化铝和/或碱土金属铝酸盐和/或氧化镁组分加入到天然碳酸钙的含水悬浮体中。关于在至少一种硅酸盐和/或二氧化硅和/或氢氧化铝和/或碱土金属铝酸盐组分存在下制备表面-反应的天然碳酸钙的进一步细节,公开于W0 2004/083316中,该参考文献的内容因此包含于本申请中。

[0029] 表面-反应的天然碳酸钙可以保持悬浮,任选另外通过分散剂稳定。可以使用技术人员已知的常规分散剂。优选的分散剂是聚丙烯酸。

[0030] 或者,可以干燥上述含水悬浮体,从而获得颗粒或粉末形式的表面-反应的天然碳酸钙。

[0031] 在优选实施方案中,根据ISO 9277使用氮和BET方法测量,表面-反应的天然碳酸钙的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ - $200\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选 $20\text{m}^2/\text{g}$ - $80\text{m}^2/\text{g}$ 和甚至更优选 $30\text{m}^2/\text{g}$ - $60\text{m}^2/\text{g}$ ,例如 $43\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0032] 此外,根据沉降法测量,优选的是表面-反应的天然碳酸钙的平均粒径为 $0.1\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$ ,更优选 $0.5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ ,甚至更优选 $0.8\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ ,特别是 $1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ ,例如 $4\text{-}7\text{ }\mu\text{m}$ 。沉降法是在重力场中沉降行为的分析。所述测量采用Micromeritics Instrument Corporation的Sedigraph™5100进行。此方法和该仪器是技术人员公知的且常用来测量填料和颜料的粒径。测量在 $0.1\text{wt}\%$   $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的水溶液中进行。使用高速搅拌器和超声波将样品分散。

[0033] 在优选的实施方案中,表面-反应的天然碳酸钙的比表面积为 $15\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$ 和平均粒径为 $0.1\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$ 。更优选地,比表面积为 $20\text{-}80\text{m}^2/\text{g}$ 和平均粒径为 $0.5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ 。甚至更优选地,比表面积为 $30\text{-}60\text{m}^2/\text{g}$ 和平均粒径为 $0.7\text{-}7\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0034] 在本发明的方法中,通过技术人员已知的任何传统进料手段将表面-反应的天然碳酸钙加入到含树脂物的含水介质中。表面-反应的天然碳酸钙可以作为含水悬浮体例如上述悬浮体加入。或者,它可以固体形式加入,例如以颗粒或粉末形式或饼的形式加入。在

本发明的上下文中,也可能提供包含表面-反应的天然碳酸钙的饼或层形式的固定相,含水介质流过所述固定相。这将在下文详述。

[0035] 在优选的实施方案中,在加入表面-反应的碳酸钙之前将含树脂物的含水介质的pH值调节到大于6.0、更优选大于6.5和甚至更优选大于7.0的值。

[0036] 优选例如通过搅动手段将表面-反应的天然碳酸钙悬浮于所述含树脂物的含水介质中。表面-反应的天然碳酸钙的量取决于要吸附的树脂物或树脂物物种的类型。优选地,基于干燥纤维在烘箱(100℃)中的重量,加入量为0.05-25wt%、更优选0.25-10wt%且最优选0.5-2wt%。

[0037] 在本发明的方法中,将所述表面反应的天然碳酸钙加入到含树脂物的含水介质中,例如在造纸过程中使用的机械纸浆如磨木浆、TMP(热机械纸浆)或化学热机械纸浆(CTMP)以及化学纸浆如牛皮纸浆或硫酸盐浆或再生纸浆。

[0038] 可经本发明的方法处理的含树脂物的纸浆来自于木浆,木浆是用于造纸的最普通材料。木浆通常来自于针叶树如云杉、松树、冷杉、落叶松和铁杉,但也有一些阔叶树如桉树和桦树。

[0039] 可按照本发明进行控制的树脂物可包括诸如脂肪和脂肪酸、甾醇酯和甾醇、萜类化合物和蜡的物种。化学组成取决于纤维来源,如不同树种并取决于产生样品的季节生长。

[0040] 任选地,可向待处理的水样品中加入添加剂。这些可包括用于调节pH值的试剂等。

[0041] 在优选的实施方案中,也加入未经上述表面反应的天然碳酸钙。

[0042] 已发现将表面反应的碳酸钙的离子/极性吸附性质与滑石粉优异的亲脂性质相结合不仅能提供添加剂效果,而且还能在树脂物吸附方面提供协同作用。

[0043] 并不束缚于特定的理论,据信胶质的树脂物的吸附取决于两种矿物粒子本身与表面化学有关的表面形态和粒径的相对角色,且它们的选择性吸附取决于树脂物的表面化学。

[0044] SRCC的基本特征是其能够吸附宽范围的带电物种例如皂化酯等,就表面孔隙度而论呈现出较高的表面积,支持这样一种说法:可认为树脂物的一部分,要么单独地要么作为混合表面,表现出库伦电荷相互作用。当将SRCC与滑石粉组合使用时,通过吸附协同作用的证据可证实树脂物的极性和非极性混合型表面能的假设。

[0045] 因此,在本发明的尤其优选的实施方案中,向含树脂物的含水介质中另外加入滑石粉。

[0046] 适用于本发明的滑石粉是任何可商购得到的滑石粉,例如产自Sotkamo(芬兰)、Three Springs(澳大利亚)、Haicheng(中国)、Alpes(德国)、Florence(意大利)、Tyrol(澳大利亚)、Shetland(苏格兰)Transvaal(南非)、Appalachians、California、Vermont和Texas(美国)的滑石粉。

[0047] 取决于粗滑石粉的来源,其中会含有数种杂质,如绿泥石、白云石和菱镁矿、闪石、黑云母、橄榄石、辉石、石英和蛇纹石。

[0048] 优选用于本发明的是纯滑石粉含量>90wt%、例如>95wt%或>97wt%和高达>100wt%的滑石粉。

[0049] 用于本发明的滑石粉颗粒的 $d_{50}$ (按上述沉降法测量)可以在0.1-50 $\mu\text{m}$ 范围内,



例如 0.2-40  $\mu\text{m}$ , 优选 0.3-30  $\mu\text{m}$ , 更优选 0.4-20  $\mu\text{m}$ , 特别是 0.5-10  $\mu\text{m}$ , 例如 1、4 或 7  $\mu\text{m}$ 。

[0050] 滑石粉的比表面积在 3 和 100 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间, 优选在 7 和 80 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间, 更优选在 9 和 60 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间, 例如 51 $\text{g}/\text{m}^2$ , 尤其是在 10 和 50 $\text{g}/\text{m}^2$ 之间, 例如 30 $\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0051] 优选地, 将滑石粉与表面反应的碳酸钙一起悬浮于含树脂物的含水介质中, 例如通过搅动手段。滑石粉的量取决于要吸附的树脂物或树脂物物种的类型。优选地, 基于干燥纤维在烘箱 (100 $^{\circ}\text{C}$ ) 中的重量, 加入量为 0.05-25wt%, 更优选 0.25-10wt%, 且最优选为 0.5-2wt%。

[0052] 当观察到的共混物的实际树脂物吸附值大于纯矿物单独起作用时的加和值时, 体现出 SRCC/滑石粉共混物的协同作用。

[0053] 协同作用的产生取决于各组分的比表面积和树脂物的组成。然而, 产生协同作用时的比例可以很容易通过用不同比例进行一系列试验来确定, 如实施例中所详述的。

[0054] 吸附完成后, 通过技术人员公知的传统分离手段如沉降和过滤将表面反应的碳酸钙、树脂物及任选的滑石粉的复合物与含水介质分离开。

[0055] 在替代方法中, 使待净化的液体优选通过包含表面-反应的天然碳酸钙的可渗透的过滤介质, 随着液体由于重力和/或在真空下和/或在压力下通过, 所述可渗透的过滤介质能够经由尺寸排阻层析将杂质保留在过滤介质表面上。该过程称为“表面过滤”。

[0056] 在称为深层过滤的另一种优选技术中, 包含许多不同直径和结构的曲折通道的过滤助剂通过分子力和/或电力将杂质吸附至所述通道内存在的表面-反应的天然碳酸钙上, 和/或通过尺寸排阻层析保留杂质颗粒, 如果它们太大而不能通过整个过滤介质层厚度的话。

[0057] 深层过滤和表面过滤技术可以通过将深层过滤层放置在表面过滤介质上而另外组合; 该结构提供的优点是在其它情况下可能阻塞表面过滤介质孔的那些颗粒被保留在深层过滤层中。

[0058] 将深层过滤层引至表面过滤介质上的一个选项是在待过滤的液体中悬浮絮凝助剂, 随后倾析该助剂使得当它沉积在表面过滤介质上时絮凝全部或部分杂质, 从而形成深层过滤层。这称为冲积过滤系统。任选地, 在开始冲积过滤之前, 可以将深层过滤材料的初始层预涂在表面过滤介质上。

[0059] 鉴于如上所述的表面反应的碳酸钙在控制树脂物方面的非常好的结果, 本发明的另一方面是其在树脂物控制中的用途以及其与如上所述提供协同作用的滑石粉的组合的用途。

[0060] 在树脂物很杂, 不得不出许多不同物种的情况下, 后者特别重要。在这样的情况下, 如实施例所述, 相应选择的表面反应的碳酸钙与滑石粉的组合会优于不同组分单独使用。

[0061] 因此, 如上定义的表面反应的碳酸钙与滑石粉的组合也是本发明的另一方面。

[0062] 最后, 本发明还有一个方面是如上定义的表面反应的碳酸钙与其所吸附的树脂物的复合物, 任选地还包括如上定义的滑石粉。

[0063] 在实施例中, 不仅示出了表面反应的碳酸钙的功效, 而且还示出了表面反应的碳酸钙与滑石粉之间的协同作用。并且, 研究了所得的 pH 值。pH 值升高表明更多的酯被皂化, 导致更多的阴离子物种。并且, 已发现在降低的 SCD (流动电流检测器当量) 情形下阳

离子的量保持在同样水平,表明 SRCC 吸附了阴离子物种。而对于滑石粉来说,SCD 保持在同一水平,表明滑石粉主要是吸附不带电物种。

[0064] 下面的附图、实施例和试验将举例说明本发明,但并不打算以任何方式限制本发明。

#### 附图说明:

[0065] 图 1 是低比表面积滑石粉的 SEM 图。

[0066] 图 2 示出了 TMP 滤液的上层液相、单独用 FT-LSSA 或 SRCC 处理的 TMP 滤液的上层液相和用 FT-LSSA 处理后再用 FT-LSSA 或 SRCC 处理的 TMP 滤液的上层液相的浊度值。

[0067] 图 3 示出了 TMP 滤液的上层液相、单独用 FT-LSSA 或 SRCC 处理的 TMP 滤液的上层液相和用 FT-LSSA 处理后再用 FT-LSSA 或 SRCC 处理的 TMP 滤液的上层液相的 COD 值。

[0068] 图 4 示出了 TMP 滤液的上层液相、单独用 FT-LSSA 或 SRCC 处理的 TMP 滤液的上层液相和用 FT-LSSA 处理后再用 FT-LSSA 或 SRCC 处理的 TMP 滤液的上层液相的重量分析值。

[0069] 图 5 示出了单独用 FT-LSSA 或 SRCC 处理的 TMP 滤液的下层沉降矿物相和用 FT-LSSA 处理后再用 FT-LSSA 或 SRCC 处理的 TMP 滤液下层沉降矿物相的热重分析结果,以 wt% 净损失给出。

#### 实施例:

##### [0070] A. 材料

[0071] 1. 表面反应的碳酸钙 (SRCC)

[0072] 将产自法国 Omey 的精细分开的天然碳酸钙制成按干重计约 20wt% 的悬浮体。然后通过约在 55°C 的温度下慢慢加入磷酸来处理所形成的浆料。

[0073] 所得浆料的 BET 比表面积按 ISO 标准 92777 测定为 43m<sup>2</sup>/g,用购自 Micromeritics™ 的 Sedigraph™ 5100 所测定的 d<sub>50</sub> 为 1.5 μm。

[0074] 图 1 的 SEM 图示出了用于本发明的表面反应的碳酸钙,展示其由分布整个微粒的高表面积褶皱状态构成的纳米改性的表面。

[0075] 2. 滑石粉

[0076] 本研究的滑石粉同时用 X 射线荧光法 (XRF) [ARL 9400 连续 XRF] 和 X 射线衍射法 [frpm 5-100° 2θ 布拉格衍射,使用 Bruker AXS D8 高级 XRD 系统,采用 CuKα 辐射,自动分散狭缝和线型位敏探测器。管电流和电压分别为 50mA 和 35kV;步长为 0.02° 2θ 且每步计时为 0.5 秒] 进行分析。

[0077] 产自芬兰的滑石粉为低比表面积等级 (FT-LSSA)。它含有矿物滑石、绿泥石和菱镁矿。滑石纯度约 97%,这可通过 FT-IR [Perkin Elmer Spectrum One 光谱仪] 分析和 XRF 来证实。

[0078] 将其用气流磨粉碎,得到为 9m<sup>2</sup>/g 的 BET 比表面积且为 2.2 μm 的 d<sub>50</sub>。

[0079] 矿物形态如图 1 所示 (FT-LSSA)。

[0080] 3. 含树脂物的纸浆

[0081] 2006 年 1 月,在瑞士的一体化制浆和造纸厂,在漂白步骤 (过氧化物漂白) 之前,在 90°C 的温度下从筛网接收物中取出 6.0kg 的新鲜湿纸浆 (3.7w/w% 固含量)。取样位置

处的工艺水只在 TMP 装置中循环且应当不含填料。这样获得的并用作下列实验的树脂物来源的热机械纸浆包含 70wt% 的云杉,其余成分由冷杉和少部分松树组成。该纸浆样品在 25℃ 下的 pH 值介于 6.7-6.8 之间。通过 2 μm 孔径的过滤器(滤纸,圆形 602EH)对纸浆进行湿压。

[0082] 将从 5.0 升如此获得的滤液/液体中取出的样品在光学显微镜(Olympus AX-70)下进行检测来查看纤维,若存在纤维,则可能有负面行为歪曲了纯吸附结果。

[0083] 用 PenKem 500 设备来测量 TMP 滤液的 ζ 电位,给出的值为 -15mV。当考虑到收集电荷的表面反应的碳酸钙的吸附电位时,此阴离子性质是一个重要因素。总电荷是采用流动电流检测器(SCD)滴定法(M ütek PCD-02)来测定的且发现为  $-0.45 \mu \text{Eqg}^{-1}$ ,和纸浆滤液的聚电解质滴定值为  $-2.6 \mu \text{Eqg}^{-1}$ ,其中 1Eq(当量)是该物质能与 1 克氢气反应或替代 1 克氢气的以克计的重量。TMP 样品的离子色谱(Dionex DX120 离子色谱)报告 TMP 滤液中存在以下阴离子: $\text{SO}_4^{2-} = 256\text{ppm}$ ,  $\text{PO}_4^{3-} = 33\text{ppm}$ ,  $\text{Cl}^- = 20\text{ppm}$  和  $\text{NO}_3^{2-} = 2\text{ppm}$ 。

#### [0084] B. 方法

[0085] 将 5 升从热机械纸浆(TMP)(3.7w/w%)经 2 μm 过滤器过滤所回收的滤液分配到玻璃瓶中,每个瓶中 200g 滤液并向其中加入 1w/w% 的滑石粉或 SRCC(无分散剂的 10w/w% 的浆料)。然后将瓶子封闭并搅动 2 小时。搅动 2 小时后,将悬浮体在离心分离机(Jouan C 312, IG 仪器公司)中以 3500rpm 的速度离心分离 15 分钟。

[0086] 收集到两相:上层液相和下层沉降的含矿物相。用无矿物的参比样品作为对比。将离心分离后得到的上层液相和下层固相分离开来,并按如下所述用两种测定方法进行分析:

#### [0087] 上层液相 - 重量分析、浊度和化学需氧量 COD

[0088] 对于重量分析来说,将 100cm<sup>3</sup> 的上层含水液相放入预先称重的铝烧杯中并在烘箱中干燥(90℃, 24 小时),在含水相中得到不挥发残余物的总量,即任何未吸附于矿物表面上的有机物和无机物。

[0089] 再取 45cm<sup>3</sup> 的样品,通过 NOVASINA 155 型 NTM-S(152) 对因未被矿物分离出去的胶质树脂物颗粒所引起的混浊度进行分析。此仪器通过一个光纤探头传送近红外光谱的光,其中所发射的光束被悬浮体中的小颗粒所散射。用探头中的平行光纤来收集 180° 处散射回来的光并聚焦到光敏二极管上。将得到的信号放大并直接以比浊测量法浊度单位(NTU)显示,定义为在与入射光路成指定角度的方向上测量的被悬浮颗粒所散射、消弱或吸收的指定波长光的强度与化学合成制备的标样之比值。可通过采用调制传输信号的方法来消除环境光的干扰,不必需要防光的样品处理系统。

[0090] 再取 2cm<sup>3</sup> 的样品来进行化学需氧量(COD)分析,该分析给出有机物即未被吸附的有机物质的总含量。COD 分析表示有机物经氧化反应成为 CO<sub>2</sub> 所需氧的量,并用 Lange CSB LCK014 测量,量程 1000-10000mg dm<sup>-3</sup>,具有 LASA 1/+ 吸收池。

#### [0091] 下层沉降的矿物相 - 热重分析

[0092] 热重分析采用 Mettler Toledo 的扫描差热分析仪(SDTA 851e)进行,在 20℃/分钟的恒定加热速率下从 30℃ 至 1000℃。加热条件下的失重反映了沉降物中存在非矿物组分。将结果与纯矿物进行比较以确定所吸附的物种。

#### [0093] C. 结果

[0094] 已发现两种不同矿物在将物质从 TMP 滤液中脱除时具有不同的吸附行为,对于胶质物种和其它物种均如此。

[0095] 但是,还发现在低表面积滑石粉 (FT-LSSA) 和 SRCC 之间存在明显的协同相互作用。

[0096] 为更加精密地研究这些作用,在一系列实验中研究了矿物的单独活性。首先,如上文所提到的,用低表面积滑石粉 (FT-LSSA) 或 SRCC 处理 TMP 滤液。然后用按前述方法经 FT-LSSA 第一次处理并离心分离的 TMP 进行第二步,以使得上层液相用 SRCC 或是再次用 FT-LSSA 进行第二次处理。

[0097] (a) pH 值

[0098] 第一步时,测定 pH 值、流动电流检测器当量值 (SCD) 和钠 / 钙平衡。对作为参比的未处理的 TMP 滤液、用 SRCC 或 FT-LSSA 一级处理和用补加矿物二级处理进行这些测量。

[0099] 得到的值示于表 3 中。

[0100] 表 3

[0101]

第一次处理	第二次处理	SCD ( $\mu \text{Eqg}^{-1}$ )	pH	Ca <sup>2+</sup> (ppm)	Na <sup>+</sup> (ppm)
TMP (独自)	-	-0.45	6.81	63	205
SRCC	-	> -0.1	7.87	61	208
FT-LSSA	-	-0.42	7.15	59	207
FT-LSSA	+SRCC	< -0.1	8.04	61	210
FT-LSSA	+FT-LSSA	-0.37	7.47	63	204

[0102] 当 TMP 滤液用 SRCC 处理时 pH 值变为碱性,且第一次一级处理后从约 6.8 变为约 7.9。当 TMP 滤液用低表面积滑石粉处理后 pH 值仅从约 6.8 微小变化为约 7.2。

[0103] 对于用 SRCC 二级处理来说,液相的 pH 值再次变为碱性且据测定约为 8.0。对于补加二级 FT-LSSA 处理物说,pH 值再次变为略微更加碱性,约 7.5。

[0104] 这些趋向不仅仅是因为 SRCC 的碱性的缘故,而且还表明潜在的酸性化合物如脂肪酸被吸附了。pH 值提高表示更多的酯被皂化,产生了更多的阴离子物种。

[0105] (b) 流动电流检测器当量 (SCD)

[0106] SCD 滴定法测量悬浮体中的总带电物种。发现对于 TMP 滤液来说这为  $-0.45 \mu \text{Eqg}^{-1}$ 。

[0107] 滑石粉处理显示对此值只有微弱影响。发现 SRCC 处理有很强影响,阴离子物种的量减小到小于  $-0.1 \mu \text{Eqg}^{-1}$ ,这表明单独使用 SRCC 的优异效果和使用组合的改进效果。

[0108] (c) 钠 / 钙平衡

[0109] 最后,离子平衡未显示钙和钠有任何实质性变化,顺带地,对其它离子如镁、钾、磷酸根、硫酸根、亚氯酸根和硝酸根亦无实质性变化。由于在降低的 SCD 下阳离子量维持在同样水平上,显然 SRCC 吸附了阴离子物种。而对于滑石粉来说,SCD 维持在同样水平,因此滑石粉主要是吸附不带电物种。

[0110] (d) 矿物对浊度、COD、重量分析和热重分析的影响

[0111] 图 2、图 3 和图 4 中以绝对值方式给出了分析结果,对应的参比在一级和二级处理之间即第一次处理后会改变。

[0112] 因此,第一次处理的参比是 TMP 滤液(黑色条柱),第二次处理的参比是用低表面积滑石粉处理过一次的 TMP 滤液(黑斜线白柱)。处理结果与对应参比之间的差以百分比表示。

[0113] 图 2 示出了浊度值。用 FT-LSSA 第一次处理的 TMP 滤液(左数第二个)证实前面已经测量的值。另外,SRCC 处理过的浆液(中间)证实 SRCC 能高效脱除胶质颗粒的观点。

[0114] 采用第二次 FT-LSSA 处理(右数第二个)仍可能脱除一些胶质物种,但相比第一次处理显然效率下降。最后,当 FT-LSSA 处理的 TMP 滤液的上层液相再次用 SRCC(右边)处理时,SRCC 效率没有变化。

[0115] 用作未处理的参比样品的 TMP 滤液显示出为 360NTU 的浊度值。当用 FT-LSSA 处理 TMP 滤液时,第一步处理的浊度降为 107NTU。这下降了 70%。

[0116] 对该用 FT-LSSA 预处理的浆液进行额外的二次处理,浊度再次有些下降,从 107NTU 降为 60NTU。这下降了 44%。

[0117] 另一方面,单用 SRCC 处理时,如前所述,显示了对胶质颗粒很高的亲和力。浊度几乎消除,下降了 98-99%。

[0118] 当 FT-LSSA 预处理过的浆液用补加的第二次 SRCC 处理时,浊度再次实质上消除。这再次下降了 95%,表明了组合的协同作用。

[0119] COD 分析(图 3)示出了对处理后残余的可氧化的、主要为有机的化合物的亲和力。

[0120] 发现 TMP 滤液消耗  $4250\text{mg O}_2\text{dm}^{-3}$ 。当用 FT-LSSA 处理该液体时,该值下降到  $3970\text{mg O}_2\text{dm}^{-3}$ (左数第二个)。这下降了约 7%。

[0121] 用 FT-LSSA 二次处理未显示对 COD 有任何影响。

[0122] SRCC 也显示出对有机化合物的强亲和力。SRCC 单独处理后测定到残留有  $2230\text{mg O}_2\text{dm}^{-3}$ 。这有 48% 的大幅下降。

[0123] 当 FT-LSSA 预处理过的浆液接着用 SRCC 处理时,少量有机化合物被脱除。该值从 3970 降为  $3390\text{mg O}_2\text{dm}^{-3}$ ,这下降了 15%。

[0124] 图 4 示出了重量分析的结果,以每  $100\text{cm}^3$  离心分离后的上层液相的残余物 mg 数来表示。

[0125] TMP 滤液显示出  $348\text{mg}/100\text{cm}^3$ 。FT-LSSA 处理将残余物降低到  $310\text{mg}/100\text{cm}^3$ ,这下降了 11%。

[0126] 当该液体用 FT-LSSA 进一步处理时,残余物量再次下降到  $290\text{mg}/100\text{cm}^3$ 。这下降了 7%。

[0127] 在 SRCC 处理过的 TMP 滤液中,测量到  $280\text{mgdm}^{-3}$  的残余物,这下降了 20%。

[0128] 用 FT-LSSA 预处理后再用 SRCC 处理,重量分析显示上层液相中残余物为  $271\text{mgdm}^{-3}$ 。这对应于 12.5% 的降幅。

[0129] 最后,看一下其它结果,热重分析报告于图 5 中,其中单独处理后相应矿物所损失的物质以黑色条柱表示,滑石粉预处理后用每种矿物二次处理所损失的物质以浅灰色条柱表示。此处,左边的黑色条柱代表用 LSSA 单独处理后的结果。右边的条柱表示用 SRCC 单独处理后的结果。左边的灰色条柱涉及第一次用 LSSA 处理且第二次用 LSSA 处理后的结果,

而右边的灰色条柱表示第一次用 LSSA 处理第二次用 SRCC 处理的结果。

[0130] 离心分离后低表面积滑石粉（左边黑色条柱）残余物当加热到 1000℃时损失 2% 挥发性物质。

[0131] 当该预处理过的样品用 FT-LSSA 再次处理时（左边灰色条柱），仅仅又损失了 1.1%。SRCC 有 2.3% 的吸附于其表面上的物质（右边黑色条柱）。FT-LSSA 预处理过的 TMP 滤液进一步用 SRCC 处理又返回到它仅有 1.3% 的吸附于 SRCC 残余物中的物质（右边灰色条柱）。

[0132] 因此，SRCC 偏向于有效净化样品中的颗粒物，而滑石粉则偏向于提取微细胶质树脂物的有机物。

[0133] 因此，特殊的表面反应的碳酸钙已显示出易于吸附造纸环境中的树脂物。一般的树脂物控制剂滑石粉似乎没有足够的表面积来处理纸浆液体中所有可能的成分。此外，滑石粉对亲脂性组分的预选择性意味着库伦相互作用实质上不存在。表面反应的碳酸钙或是极性活性的表面反应的碳酸钙与非极性滑石粉一起组合使用提供了对于水体系例如对于 TMP 木材树脂物进行增效处理的可能性。

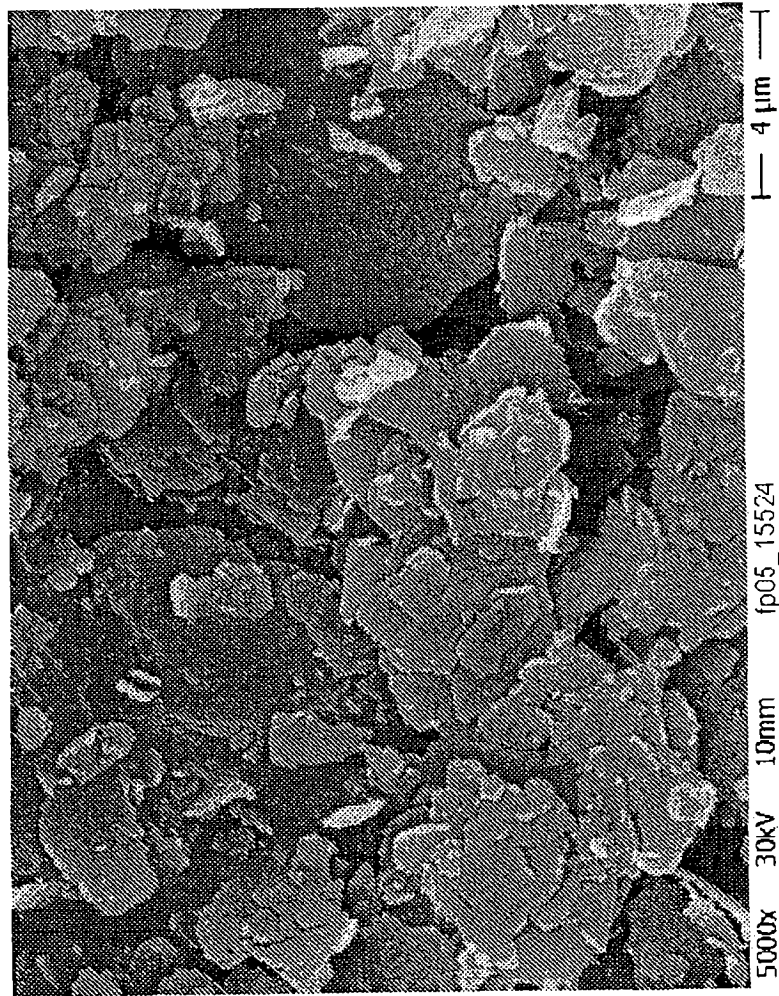


图 1

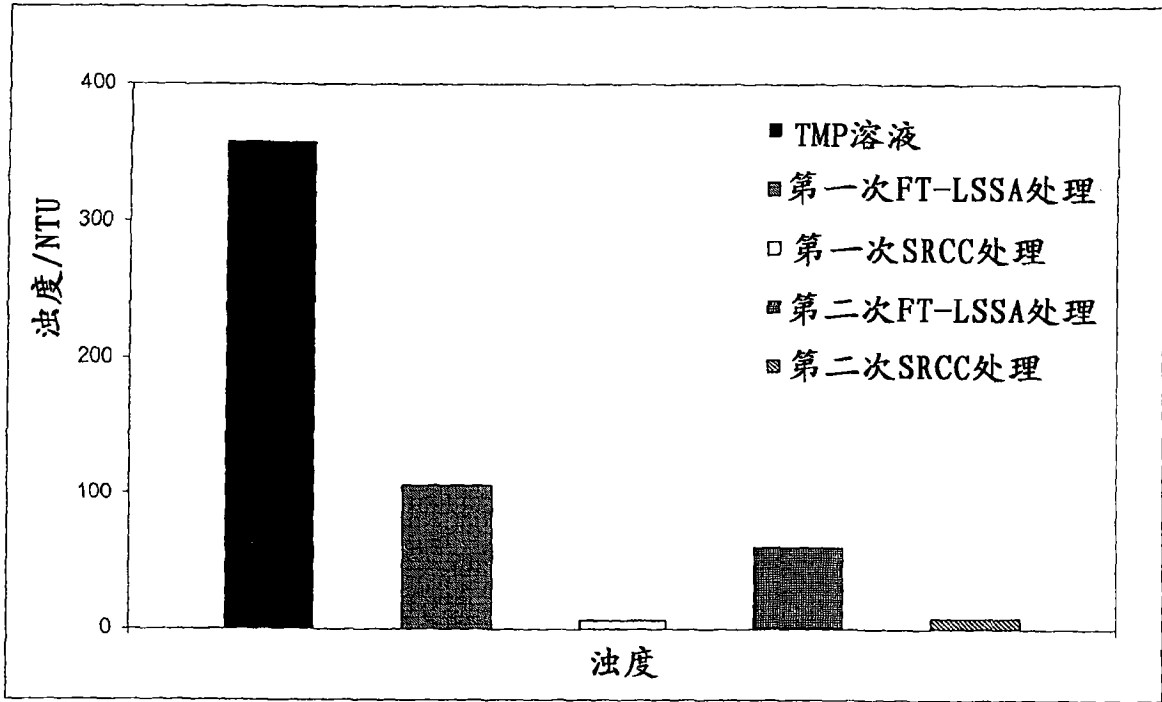


图 2

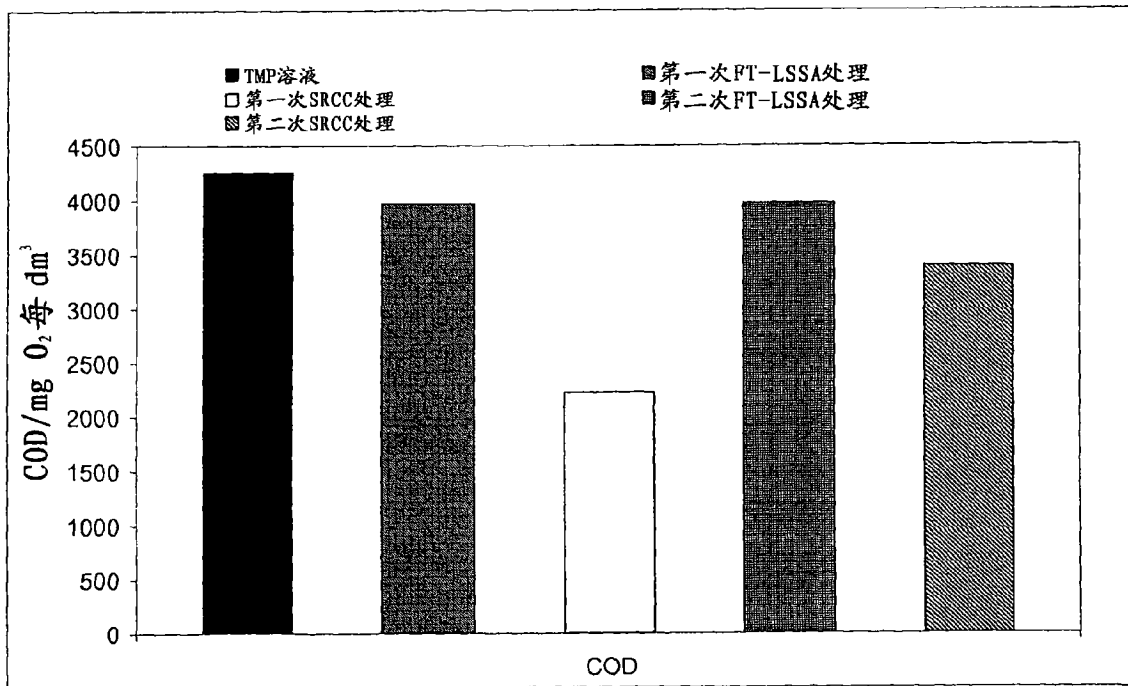


图 3



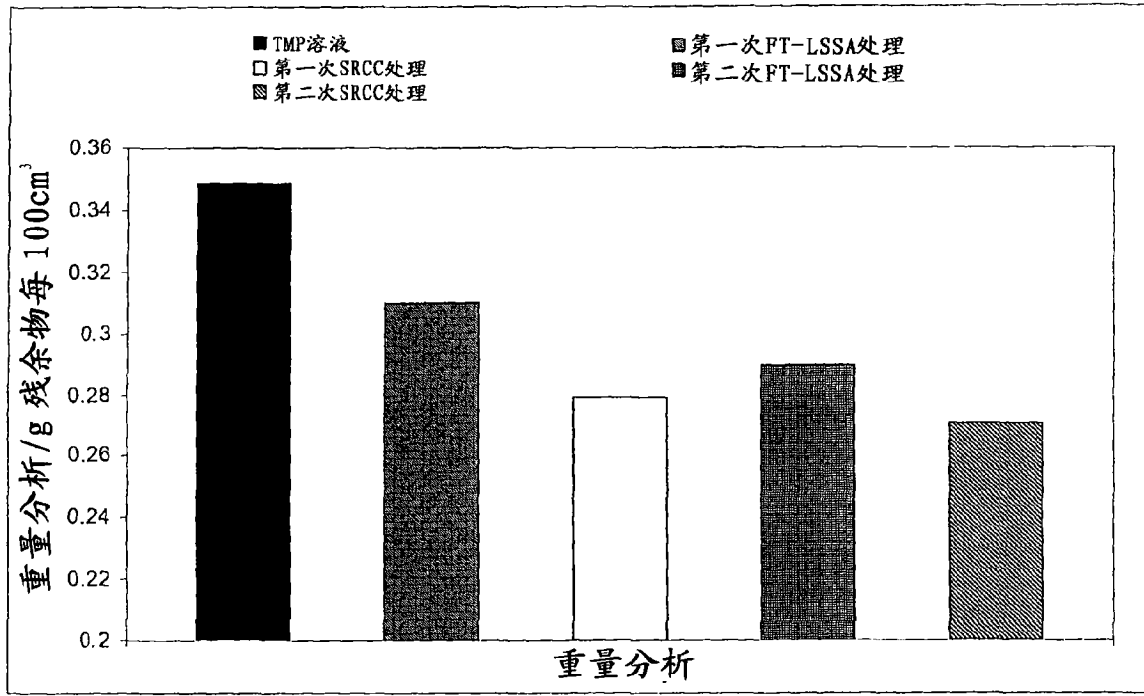


图 4

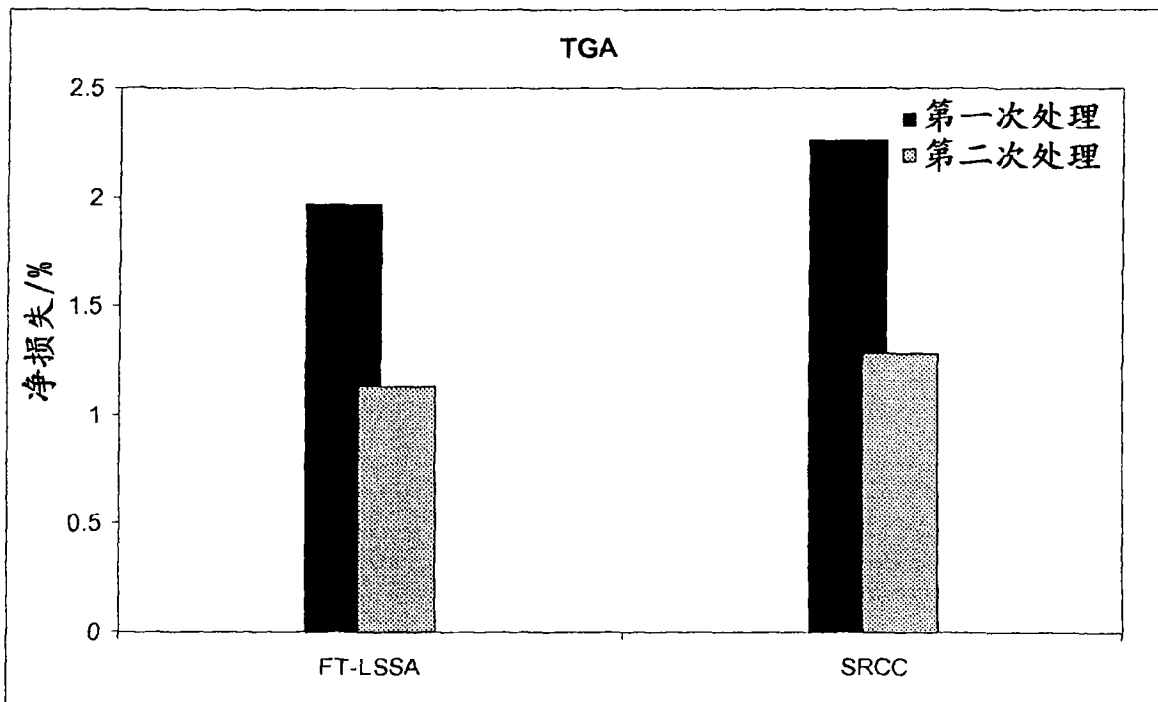


图 5