

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21H 21/16

//D21H19:68,C01B33/023



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410014611.8

[43] 公开日 2005年1月12日

[11] 公开号 CN 1563574A

[22] 申请日 2004.4.9

[21] 申请号 200410014611.8

[71] 申请人 苏州天马医药集团有限公司

地址 215101 江苏省苏州市吴中区木渎镇西跨塘

[72] 发明人 谭安琪 孙宝箴 郁其平 邵正理

[74] 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司

代理人 马明渡

权利要求书1页 说明书6页

[54] 发明名称 造纸用纳米二氧化硅溶胶的制造方法

[57] 摘要

本发明提出了一种造纸用二氧化硅溶胶的制造方法，它与以往这类专利的不同之处在于：在制备硅酸溶胶时应用动态离子交换技术，使缓慢连续加入的硅酸钠尽快与新鲜的氢型的强酸性阳离子交换树脂接触反应生成溶胶，从而维持反应器内反应物的pH值在 ≤ 5 ，最好是 ≤ 4.5 。对使用过的树脂进行再生处理时，仍然维持pH值在 ≤ 5 。采用本发明方法制造硅溶胶，在工艺过程中无明显凝胶化现象，保证了产品质量，简化了生产工艺，使树脂的交换、洗涤、再生可以顺利反复进行，便于以工业规模生产高品质的用于造纸的二氧化硅胶体溶液。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种造纸用纳米二氧化硅溶胶的制造方法，其工艺内容包括纳米微粒二氧化硅溶胶的制备和阳离子交换树脂的再生利用，其中：

纳米微粒二氧化硅溶胶的制备方法，以碱金属硅酸盐为原料，包括以下工艺过程：

(1)、酸化处理

A、将原料用去阳离子水稀释成含二氧化硅为 3~12% 的溶液；

B、在一反应器内，加入氢型的强酸型阳离子交换树脂，加入量保证树脂中的氢离子与将要加入碱金属硅酸盐溶液中的碱金属离子的摩尔比 ≥ 1 ；

C、向反应器内加入上述稀释的碱金属硅酸盐溶液，加入时保持反应器内的树脂处于翻动状态，以便加入的碱金属硅酸盐溶液能与新鲜的氢型的强酸型阳离子交换树脂接触反应，完成碱金属离子与 H^+ 的交换，然后将二氧化硅溶胶从反应器中放出；

D、整个酸化处理过程维持反应物 pH 值在 ≤ 5 的环境下进行；

(2)、碱化处理

在另一反应器内将放出液碱化至 pH 值为 9~11，然后经加热熟化得制品；阳离子交换树脂的再生方法，包括以下工艺过程：

A、将交换过的阳离子交换树脂用去阳离子水洗涤；

B、然后再用盐酸浸泡处理至全部转换为氢型的强酸型阳离子交换树脂；

C、最后再用去阳离子水洗涤至排出水的 pH 值为 2~3；

D、整个再生过程维持 pH 值在 ≤ 5 的环境下进行。

2、根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于：上述酸化处理过程维持反应物 pH 值在 ≤ 4.5 的环境下进行。

3、根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于：上述酸化处理中原料用去阳离子水稀释成含二氧化硅为 6~12% 的溶液。

4、根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于：所述后处理为熟化和浓缩。

5、根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于：上述使用的去阳离子水是天然水经过钠型阳离子交换树脂交换处理后的水，其 pH 值为 3~4。

造纸用纳米二氧化硅溶胶的制造方法

技术领域

本发明涉及造纸用助留助滤剂的制造方法，具体涉及二氧化硅水性胶体溶液的制造方法。

背景技术

以往，在高速纸机技术的开发和应用中，人们发现了一些含固体微粒的水分散系与阳离子聚合物絮凝剂联合使用时，它们既有助留作用，又可与经过高强剪切的絮团混合再凝聚，从而压缩絮团，增加纤维微孔，改善纸页的滤水性，这被称为“微粒助留/助滤系统”。其中，含固体微粒的水分散系常用的有（改性）膨润土和硅溶胶。

二氧化硅水溶胶在造纸工业中，作为一种优良的助留、助滤剂，能显著改善网部的滤水性，提高压榨部的脱水速度，大大提高首程留着率和纸张的匀度。近年来，随着高速纸机的应用和发展，二氧化硅溶胶的应用倍受重视。

与常规的二氧化硅溶胶不同，用于造纸的硅溶胶要求胶体粒径更小（其 SiO_2 颗粒的直径在纳米级 $\leq 10\text{nm}$ ，故而有较高的比表面积 ≥ 500 米²/克），并有一定程度的凝集（ $\geq 10\%$ ），粒度分布范围较宽，并有很好的储存稳定性。这样的溶胶与阳离子絮凝剂共同使用时，可以有更好的助留、助滤性能。

有关二氧化硅溶胶制造方法的中国专利较多，但与本发明技术比较接近的有：专利号为 **90109033.6**，名称为《硅溶胶，生产硅溶胶的方法及硅溶胶的用途》的发明专利；专利号为 **95101155.3**，名称为《使用一种新的硅溶胶的造纸方法》的发明专利；专利号为 **89103417.X**，名称为《一种造纸工艺》的发明专利。这三项专利都是依卡·诺贝尔公司约翰逊等人的发明，其中，他们提出一种具有高含量微粒凝胶和高比表面积颗粒，经过铝改性的二氧化硅溶胶的制备方法，这种溶胶适于与阳离子型聚合物一起组成助留/助滤系统在造纸工业中使用。溶胶的技术指标为：与形成的微凝胶程度相应的 **S** 值在 **8~45%**，用氢氧化钠滴定法测定的比表面积在 **750~1000** 米²/克，铝改性程度为 **2~25%**。同时提出了应用这种溶胶的造纸方法，是将这种铝改性的硅溶胶与阳离子淀粉和/或其他阳离子聚合物联合使用，产生良好的助留助滤效

果，而且这种硅溶胶的储存稳定性良好。在制备方法上，他们是将市售硅酸钠（模数 ≈ 3.3 ）稀释至含 SiO_2 6~7%，接着让其通过充满已置换为氢型的强酸型阳离子交换树脂的离子交换柱，进行酸化，生成硅酸溶胶，pH 值由 11~12 降至 3 左右。然后加入适量的碱液进行碱化，使 pH 值由 3 升至 10。最后再进行铝改性，得到二氧化硅溶胶产品。然而，由于 pH 值在酸性与碱性之间往返过渡，会产生数量不少的白色二氧化硅凝胶，甚至于发生凝胶与树脂颗粒结饼成块。这种现象不仅给已使用过的离子交换树脂洗涤和以酸进行再生带来困难，而且容易堵塞树脂柱部分液体通道，要想分离这些凝胶颗粒或结块相当麻烦。尤其是经几次再生后，残存的凝胶变得紧密，比重与树脂颗粒相近，更难以与树脂分离。

另一篇公开号为 CN1406209A，专利申请号为 99816702.9，名称为《具有高表面积和改良活性的稳定硅溶胶》，是纳尔科化学公司的专利申请。其制备的产品规格与依卡·诺贝尔公司的产品相同，但毋须经过铝改性。这种稳定的硅溶胶也以相同的方法用于造纸过程，产生良好的助留助滤效果。其制备工艺为：在靠近底部配有筛的反应器中，加入已置换为氢型的强酸型阳离子交换剂和水，在混合下加入硅酸钠，阳离子交换树脂中的氢离子与碱金属硅酸盐中的碱金属离子的摩尔比为 40~100%。直到反应器内反应物的 pH 值为 9.8，电导率达到 5800 微姆欧。然后再加入硅酸钠，将 pH 值提升至 10.6，将反应物自反应器放出，即得产品。该工艺同样会产生凝胶，积累之后混入树脂，给树脂的洗涤再生造成困难，同时增加了溶胶的浊度。

发明内容

本发明提供了一种新的造纸用纳米二氧化硅溶胶的制造方法，该方法着重解决二氧化硅溶胶生产过程中容易发生凝胶化反应的问题，其目的是为了为了保证产品质量，简化生产工艺，避免发生凝胶化反应，从而使树脂的交换、洗涤、再生可以顺利反复进行。

为达到上述目的，本发明采用的技术方案是：提出一种新颖的造纸用纳米二氧化硅溶胶的制造方法，其工艺内容包括纳米微粒二氧化硅溶胶的制备和阳离子交换树脂的再生利用，其中：

纳米微粒二氧化硅溶胶的制备方法，以碱金属硅酸盐为原料，包括以下工艺过程：

(1)、酸化处理

A、将原料用去阳离子水稀释成含二氧化硅为 3~12% 的溶液；

B、在一反应器内，加入氢型的强酸型阳离子交换树脂，加入量保证树脂中的氢离子与将要加入碱金属硅酸盐溶液中的碱金属离子的摩尔比 ≥ 1 ；

C、向反应器内加入上述稀释的碱金属硅酸盐溶液，加入时保持反应器内的树脂处于翻动状态，以便加入的碱金属硅酸盐溶液能与新鲜的氢型的强酸型阳离子交换树脂接触反应，完成碱金属离子与 H^+ 的交换，然后将二氧化硅溶胶从反应器中放出；

D、整个酸化处理过程维持反应物 pH 值在 ≤ 5 的环境下进行；

(2)、碱化处理

在另一反应器内将放出液碱化至 pH 值为 9~11，然后经加热熟化得制品；阳离子交换树脂的再生方法，包括以下工艺过程：

A、将交换过的阳离子交换树脂用去阳离子水洗涤；

B、然后再用盐酸浸泡处理至全部转换为氢型的强酸型阳离子交换树脂；

C、最后再用去阳离子水洗涤至排出水的 pH 值为 2~3；

D、整个再生过程维持 pH 值在 ≤ 5 的环境下进行。

上述技术方案中的有关内容解释如下：

1、上述方案中，所述碱金属硅酸盐一般为硅酸钠或硅酸钾。市售工业硅酸钠其标准为 GB4209—84，模数 3.2~3.3， SiO_2 含量 24~25%。

2、上述方案中，原料用去阳离子水稀释成含二氧化硅为 3~12% 的溶液，其中，6~12% 范围更好。

3、上述酸化处理中，关于稀释的碱金属硅酸盐加入速度和方式，可以有多种方案，比如，连续加入、缓慢连续加入、间隔加入、滴入等，其关键是要维持反应在 pH 值 ≤ 5 的环境下进行，最好是在 ≤ 4.5 的环境下进行。

4、上述酸化处理中，要求加入碱金属硅酸盐溶液时保持反应器内的树脂处于翻动状态，其核心是实现一种动态的离子交换。这种动态的离子交换有助于加入的溶液与新鲜的氢型的强酸型阳离子交换树脂接触反应，保证反应在 pH 值 ≤ 5 的环境下进行，最好在 ≤ 4.5 的环境下进行，避免出现凝胶化反应。

5、上述酸化处理中，当加完计量的碱金属硅酸盐溶液后，为了保证反应

完全，可以再搅拌一段时间，搅拌时间根据具体情况来掌握，比如 1~5 分钟，然后停止搅拌。从反应器底部放料，再以少量去阳离子水冲洗，冲洗液放出后与料液合并。

6、上述碱化处理中，所述加热熟化可以为加热至 60℃保温一小时。可以在熟化处理后对二氧化硅溶胶进行浓缩处理，最后得到产品。浓缩不是必须的，可根据产品的要求来确定。

7、上述使用的去阳离子水是天然水经过钠型阳离子交换树脂交换处理后的水，其 pH 值为 3~4。

8、上述方案中，对阳离子交换树脂的再生处理采用稀盐酸浸泡，比如 1:4—1:6 的稀盐酸。

9、上述酸化处理中，维持反应在 pH 值 ≤5，最好 ≤4.5 的环境下进行，具体可以用 pH 计监测的方法来实现。

本发明工作原理和效果如下：

二氧化硅胶体溶液本身是一个热力学的亚稳体系，它有较强的凝胶化倾向。影响其凝胶速度的因素很多，其中 pH 值是最重要的。R.K.埃勒等人就硅溶胶的凝胶化做了研究，认为硅溶胶的胶凝时间和 pH 值的关系曲线是一个“N”字形，最低点的 pH 值为 5.5，最高点为 2。因而，在 pH 值为 5~6 时，这个溶胶极不稳定，很容易在瞬间即发生凝胶化反应。此外，温度高，二氧化硅浓度大或加入电解质，也使凝胶速度加快。在硅溶胶生产过程中，应尽量规避凝胶化，局部或少量凝胶化的发生即可造成树脂颗粒的粘结，堵塞树脂床的一部分液体通路，给树脂的洗涤、再生、重复使用造成很大麻烦。为了在造纸用硅溶胶的生产过程中解决发生凝胶化反应的问题，本发明考虑到硅溶胶的凝胶化性质提出了这套工艺。即在制备硅溶胶和离子交换树脂的洗涤再生过程中，一直维持系统环境为酸性，即 pH 值 ≤5，最好是 ≤4.5，而不让系统环境在酸性与碱性之间往返过渡，以避免经过 pH 值为 5~6 的阶段，这样即可避免凝胶化反应的发生。为此，本工艺主要采取了以下措施：1、在将硅酸钠溶液加入到阳离子交换树脂中时，要保持树脂处于循环翻动状态，从而保证以一定速度连续加入的硅酸钠溶液能尽快与新鲜的氢型的强酸型阳离子交换树脂充分接触反应，迅速完成 Na^+ 与 H^+ 的交换，其核心是要一直维持反应在 pH 值 ≤5，最好是 ≤4.5。2、在已交换过的树脂进行洗涤、再生、

再洗涤时使用去阳离子水，这种水是天然水经过钠型阳离子交换树脂交换处理的水，pH 值为 3~4。

总之，本发明与以往这类专利的不同之处在于：在制备硅酸溶胶时应用动态离子交换技术，使缓慢连续加入的硅酸钠尽快与新鲜的氢型的强酸型阳离子交换树脂接触反应生成溶胶，从而维持反应器内反应物的 pH 值在 ≤ 5 ，最好是 ≤ 4.5 。对使用过的树脂进行再生处理时，仍然维持 pH 值在 ≤ 5 的环境下进行。采用本发明方法制造硅溶胶，在工艺过程中无明显凝胶化现象，保证了产品质量，简化了生产工艺，使树脂的交换、洗涤、再生可以顺利反复进行，便于以工业规模生产高品质的用于造纸的二氧化硅胶体溶液。

为了进一步说明本发明的效果，现给出以下试验和测试情况：

1、用于造纸—实验室内留着率和滤水速度的比较

留着率：浆料为阔叶木和针叶木，比例为 60：40，加入 30% 碳酸钙，稀释至浓度 5 克/升。以动态滤水仪测定，在一定转速下，45 秒内依次加入阳离子淀粉（1%），阳离子聚丙烯酰胺（0.03%），硅溶胶（按本发明制备，0.05%，0.10% 和 0.15%）。收集最初 30 秒的白水，过滤，恒重，称量，计算留着率。

滤水速度：浆料、碳酸钙与前项相同，稀释至 2 克/升。动态滤水仪在一定转速下，45 秒内加入如前项各助剂。然后，将浆料转入打浆度仪，测定单位时间从侧管排出水量，评定滤水速度，结果如表 1：

表 1

条件	留着率%	滤水速度（毫升/秒）
原浆+填料	37.16	79.84
原浆+填料+CS+C-PAM	83.60	89.06
原浆+填料+CS+C-PAM+硅溶胶(0.05%)	84.15	117.25
原浆+填料+CS+C-PAM+硅溶胶(0.10%)	96.89	133.59
原浆+填料+CS+C-PAM+硅溶胶(0.15%)	99.10	138.34

2、用于造纸—纸厂生产试验

将按照本发明技术制备的硅溶胶，用于国内某厂。生产纸种为 40 克/米² 无碳复写原纸，运行车速 626 米/分，填料用滑石粉，控制纸页进施胶/涂布前灰份含量在 5% 左右。阳离子聚丙烯酰胺加入量 200ppm，硅溶胶加入量 225ppm。做八小时生产试验，结论为：纸机运行正常，保留效果良好。抽样

测定结果如表 2:

表 2

浆料浓度%	流浆箱	0.66	0.64	0.66
	网下白水	0.18	0.19	0.17
灰份浓度%	流浆箱	0.0800	0.0834	0.0812
	网下白水	0.0626	0.0633	0.0642
浆料保留率%		72.7	70.3	74.2
灰份保留率%		21.8	24.1	20.9

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步描述:

实施例:一种造纸用纳米二氧化硅溶胶的制造方法,其工艺内容包括纳米微粒二氧化硅溶胶的制备和阳离子交换树脂的再生利用,其中:

纳米微粒二氧化硅溶胶的制备方法,以市售工业硅酸钠为原料,包括以下工艺过程:

在装置有螺带—浆叶式组合搅拌器和 pH 计的 3 升不锈钢容器中,加入 1200 毫升已置换为氢型的强酸型阳离子交换树脂和 500 毫升去阳离子水。开动搅拌器,使树脂处于循环翻动状态,缓缓加入已被同体积水稀释的 480 克工业硅酸钠(模数 3.2~3.3),保持 pH 计的指示始终 ≤ 4.5 。加完后搅拌 1 分钟,将反应物由下部放出,以 300 克去阳离子水洗涤树脂,洗液并入放出液。然后,将放出液在另一容器内碱化至 pH 为 10~11,熟化,浓缩,得 920~950 克含 SiO_2 15~16% 的稳定的硅溶胶。

阳离子交换树脂的再生方法,包括以下工艺过程:

向前述已交换过的树脂加入 400 毫升去阳离子水洗涤一次,然后加入 1:4 盐酸 400 毫升,浸泡 30 分钟,再以 2100 毫升去阳离子水洗涤,至流出液 pH 值到 2.7 左右。

以上过程均未见二氧化硅凝胶出现,过程可循环往复顺畅进行。