

造纸白泥制备陶瓷滤料的技术研究



作者简介：顾敏佳女士，在读硕士研究生；研究方向：陶瓷材料、绿色环保材料。

顾敏佳¹ 秦娟¹ 崔崇^{1,*} 崔晓昱² 唐国强¹

(1. 南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏南京, 210094;

2. 江苏省建筑工程质量检测中心有限公司, 江苏南京, 210094)

摘要：造纸白泥为制浆造纸碱回收系统中产生的固体废弃物，主要成分为碳酸钙，属于富钙材料。本研究针对造纸白泥成分特点，分析了利用造纸白泥、粉煤灰及其他添加剂通过成球、煅烧的工艺制备出陶瓷滤料的技术，造纸白泥用量为40%~60%，所制陶瓷滤料堆积密度为0.724~0.783 g/cm³，表观密度为1.085~1.218 g/cm³，显气孔率为49.49%~52.58%，具有轻质多孔的特性；从FESEM图片中可见微米级孔隙，主要矿物相是钙长石和钙铝黄长石。实验验证了陶瓷滤料作为曝气生物滤池的反应器填料处理氨氮废水的效果，开发了造纸白泥增值化利用的新途径。

关键词：造纸白泥；陶瓷滤料；轻质；多孔

中图分类号：TB321

文献标识码：A

DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2017.03.013

Application of Lime Mud for Preparation of Ceramsites

GU Min-jia¹ QIN Juan¹ CUI Chong^{1,*} CUI Xiao-yu² TANG Guo-qiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu Province, 210094;

2. Jiangsu Testing Center for Quality of Construction Engineering Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu Province, 210094)

(* E-mail: cuichong@njut.edu.cn)

Abstract: Lime mud is a kind of hazardous industrial solid wastes from the alkali recovery process. It is primarily composed of CaCO₃ and classified as calcium-rich materials. The ceramsites manufacture technology using large dosage of lime mud and silicate minerals as raw materials was provided in this study. For the prepared ceramsites, the bulk density was in the range of 0.724~0.783 g/cm³; the apparent density was in the range of 1.085~1.218 g/cm³ and the apparent porosity was in the range of 49.49%~52.58%, indicating its light weight and process property. The technology has high economic benefits and social benefits, which might be a comprehensive utilization technology of lime mud.

Key words: lime mud; ceramsite; light weight; porous

造纸白泥 (Lime mud) 是造纸工业中的一种副产品，来源于碱回收过程中的苛化反应^[1]，其主要化学成分是碳酸钙，具有较高碱性，pH 值介于9.7~13.5，且存在Cr、Mn、Fe等碱性金属^[2-4]，因此被认为是一种有害的固体废弃物。目前我国每年产生的白泥多达1000万t，这些白泥中只有少部分得到利用^[5]。绝大多数企业将白泥堆放或填埋，不但占用了土地资源，还会对土壤、地下水造成污染，也浪费了白泥中大量的资源。

目前，大型木浆厂处理碱回收白泥的途径是采用回转石灰窑进行白泥回收石灰循环使用，但生产运行成本和投资成本均较高^[5]；非木浆厂的碱回收白泥杂质硅含量高，由于苛化反应后的白泥中含有过多硅酸盐杂质，在技术上很难通过煅烧法实现回收利

用^[6]。近年来，探索利用白泥资源的研究层出不穷。在农林业领域中，造纸白泥可作为树木增壮剂、林区道路稳定剂、渔业用石灰原料以及土壤调理剂等^[7]。曹晓梅等人^[8]利用合理工艺处理后的造纸厂白泥废料制备加气混凝土；杜艳芬等人^[9]将碱回收白泥进行筛选、碳化和研磨处理后精制为涂布纸涂料用的碳

收稿日期：2016-12-15 (修改稿)

基金项目：国家科技型中小企业技术创新基金——造纸碱回收苛化白泥渣综合利用生产装备产业化，编号11C26213201410；江苏省科技型中小企业技术创新基金——造纸碱回收苛化白泥渣资源化利用研究与产业化，编号BC2010156。

*通信作者：崔崇，教授；研究方向：新型陶瓷材料结构与性能、特种功能陶瓷材料研究、高性能混凝土材料结构与性能、新型建筑材料结构与性能研究。

酸钙颜料；张博廉等人^[10]将造纸白泥加入到页岩中，烧制出满足国家标准的实心砖制品；另有将碱性白泥用于南方酸性土壤的改良、化学改性后作为低洼地或地下坑道的填垫土、代替石灰石生产普通硅酸盐水泥、用蒸馏白泥作橡胶填料、用于烟气脱硫、处理废水中的无机及有机阴离子污染物等^[11]。受到草浆碱回收白泥分布特点限制，将其作为纸张填料具有明显优势，但从目前企业生产情况来看，草浆白泥纯度和白度低，硅含量高，当纸张全部使用白泥碳酸钙作为填料时，纸张生产过程的白度控制难度大、AKD 消耗量大幅增加，从而使白泥碳酸钙只能作为部分纸张填料，限制了其作为纸张填料的应用范围及利用率^[12-13]。白泥的化学成分与白云石、方解石接近，其颗粒细、活性高，含有的 Ca、Mg 元素可使其成为制备陶瓷的原料^[14]。根据草浆白泥的成分特点，本研究将其与其他硅酸盐矿物结合制备陶瓷滤料，从新的视角探索白泥的回收技术。

1 实验

1.1 原料

白泥取自江苏省徐州某纸业有限公司的碱回收过程，化学组分见表 1。

表 1 白泥的化学组分

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	L. O. I
7.01	0.94	0.47	45.79	3.39	37.16

1.2 陶瓷滤料制备

采用成球法制备陶瓷滤料。将造纸白泥、粉煤灰及其他添加剂按一定配比称量并搅拌均匀，之后加入到圆盘成球机中进行成球，生球经过自然养护、105℃干燥、高温炉 1050℃煅烧后随炉冷却，最终得到陶瓷滤料。

1.3 分析方法

有效钙含量根据欧洲标准 BSEN459-2 测定，陶瓷滤料吸水率、堆积密度和表观密度、筒压强度根据国家标准 GB/T 17431.2 测定，显气孔率根据国家标准 GB1966—1980 测定，使用 X 射线衍射仪（XRD）分析其矿物相，使用场发射环境扫描电镜（FESEM）分析陶瓷滤料的微观结构。

1.4 陶瓷滤料制品的应用研究

将制得的陶瓷滤料作为曝气生物滤池的反应器填料，在滤料表面培养出微生物后进行高浓度氨氮废水处理，观测水体中氮污染物的去除情况，通过废水处理小试实验来探索陶瓷滤料的轻质多孔特性在水处理

领域的应用前景。

2 结果与讨论

2.1 白泥用量对陶瓷滤料性能的影响

大量的前期实验表明，当白泥用量在 40% ~ 60% 时，制得的陶瓷滤料在强度、孔隙率等方面均能表现出较优的性能，因此实验选择白泥的用量分别为 40%、50% 和 60%，制备出 3 组陶瓷滤料，经高温煅烧后得到最终制品。

表 2 所示为不同白泥用量下制得的陶瓷滤料的性能。从表 2 中所测制品的性能表明，陶瓷滤料的堆积密度和表观密度小，堆积密度在 0.724 ~ 0.783 g/cm³ 之间，表观密度在 1.085 ~ 1.218 g/cm³ 之间，可以作为轻质陶瓷滤料；显气孔率较大，在 49.49% ~ 52.58% 之间，可以作为多孔陶瓷滤料。陶瓷滤料的轻质多孔特性是因为造纸白泥中碳酸钙分解产生的气体逸出而留下孔隙，因此当白泥用量增加时，碳酸钙分解得到的气体越多，陶瓷滤料中留下的开口孔隙相应增加，此时陶瓷滤料的吸水率升高，但也伴随着筒压强度的下降。3 组陶瓷滤料制品的有效钙含量都控制在 0.5% 以内，说明陶瓷滤料的安定性良好。图 1 为烧制出的陶瓷滤料制品。

表 2 不同白泥用量下陶瓷滤料的物理化学性能

白泥 用量 /%	24 h 吸水率 /%	筒压 强度 /MPa	堆积 密度 /g·cm ⁻³	表观 密度 /g·cm ⁻³	显气 孔率 /%	有效钙 含量 /%
40	39.03	4.67	0.741	1.218	49.49	0.14
50	43.23	4.12	0.783	1.198	52.58	0.26
60	44.44	0.98	0.724	1.085	52.02	0.29

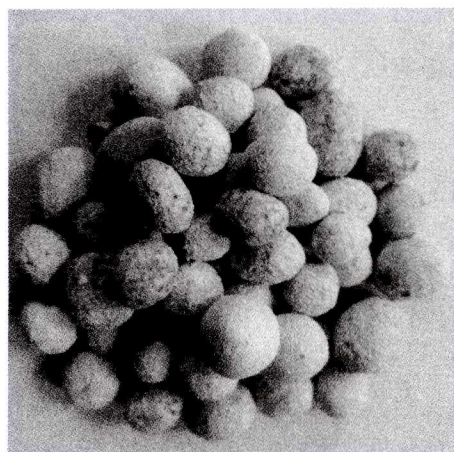


图 1 白泥陶瓷滤料制品

有研究表明，按高岭土尾矿与煤矸石 0.6:1 的比例并辅以 KOH 助熔剂可制备出轻质高强陶粒，筒压

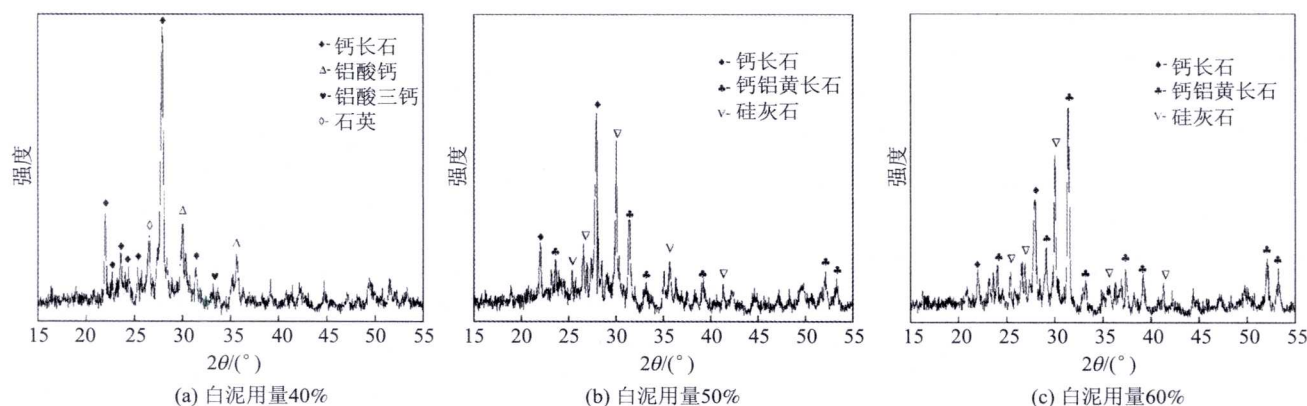


图2 不同白泥用量陶瓷滤料煅烧后的XRD图谱

强度为4.1~10.9 MPa,堆积密度为0.542~1.210 g/cm³,吸水率为2.4%~12.9%,陶粒特点是吸水率低而强度高、结构密实,可作为人造高强轻粗集料使用^[15]。与之对比,添加40%~50%白泥制备的陶瓷滤料,筒压强度达到了4.12~4.67 MPa,具有高吸水率和较多联通孔隙,可作为微生物污水处理领域的滤料使用。

2.2 不同白泥用量陶瓷滤料的矿物相与微结构

图2为不同白泥用量陶瓷滤料煅烧后的XRD图谱。由图2可以看出,白泥用量为40%时,陶瓷滤料的主要矿物相有钙长石(Anorthite)、铝酸钙(Calcium aluminate)、铝酸三钙(Tricalcium aluminate)和石英(Quartz)。当白泥用量由40%增加至50%时,钙长石峰逐渐降低,铝酸钙、铝酸三钙和石英的衍射峰明显降低至基本消失,而钙铝黄长石(Gehlenite)和硅灰石(Wollastonite)作为新矿物相出现。当白泥用量进一步增加至60%时,陶瓷滤料中钙铝黄长石峰显著增高,替代钙长石成为陶瓷滤料的主要矿物相,同时伴生大量硅灰石相。有研究^[16]表明,钙铝黄长石的生成温度比钙长石的低,且钙长石陶瓷中出现钙铝黄长石相时,钙长石陶瓷的强度降低,即钙铝黄长石的产生对陶瓷滤料的强度产生削弱影响,因此以钙长石为主要矿物相的陶瓷滤料的强度远高于以钙铝黄长石为主要矿物相的陶瓷滤料的强度。实验表明,通过成分的合理配比可以控制陶瓷滤料的主要矿物相,从而获得达到特定强度要求的陶瓷滤料。

国内烧制陶粒的研究表明,粉煤灰-沸石岩陶粒的膨胀温度范围为1240~1360℃^[17],粉煤灰-黏土陶粒的烧结温度为(1150±5)℃^[18],轻质粉煤灰陶粒的处理温度为1180~1260℃^[19],通过加入适当助熔剂来降低陶粒的烧结温度从而降低能耗。造纸碱回收

白泥主要成分是化学沉积碳酸钙,粒度细小,是一种熔剂型矿物,同时含有微量钠元素,因此白泥陶瓷滤料在1050℃就能烧结完成,具有低温煅烧的特点,与烧制普通陶粒相比具有节约能耗的优势。烧制时仅因为碳酸钙分解而产生少量CO₂,生产过程中无二次污染。

图3为不同白泥用量陶瓷滤料煅烧后的FESEM照片。由图3可知,煅烧后的陶瓷滤料存在较多微米级别的联通孔隙。造纸白泥用量由40%增加到60%时,在FESEM图中均可观察到丰富的联通孔隙结构。结合表2中所列的物化性能可以发现,白泥用量的增加会引起陶瓷滤料的孔隙增多,孔隙率和吸水率变大,同时密度与强度减小。

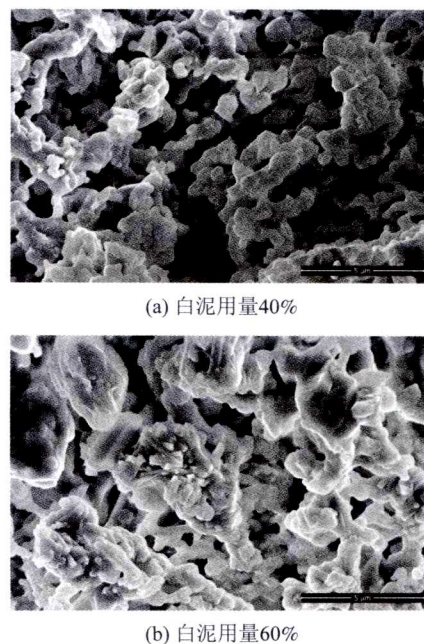


图3 不同白泥用量陶瓷滤料煅烧后的FESEM照片

2.3 白泥陶瓷滤料应用性能

将白泥陶瓷滤料作为曝气生物滤池的反应器填

料,在滤料表面培养出微生物,进行高浓度氨氮废水处理实验,观测水体中氮污染物的去除情况,实验结果见图4。图4中氨氮去除率是由流入反应器的废水及经反应器中微生物作用后流出的废水中的氨氮含量计算而得,图4曲线表明反应器稳定后氨氮去除率达到100%。实验验证了白泥陶瓷滤料具有多孔结构、安定性好,多孔结构适宜微生物生长繁殖。白泥陶瓷滤料在水处理领域具有应用前景。

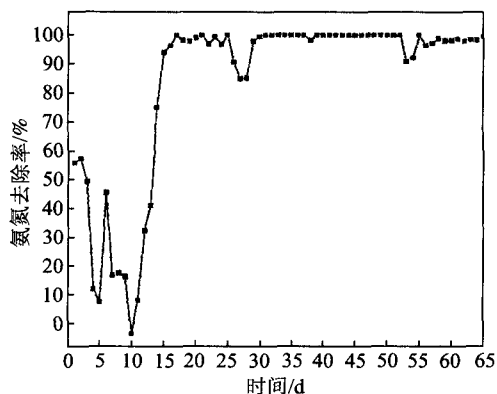


图4 白泥陶瓷滤料用作水处理滤料的效果

3 结 论

本实验针对造纸白泥可利用钙资源的特点,将其与粉煤灰和适量的添加剂经过成型、煅烧,制备出多孔陶瓷滤料,白泥的用量大,可达40%~60%。烧制而成的陶瓷滤料制品具有轻质多孔的特点,堆积密度在 $0.724 \sim 0.783 \text{ g/cm}^3$ 之间,表观密度在 $1.085 \sim 1.218 \text{ g/cm}^3$ 之间,显气孔率在49.49%~52.58%之间。通过场发射环境扫描电镜(FESEM)观察发现,陶瓷滤料具有丰富的微米级别的联通孔隙,对陶瓷滤料的X射线衍射仪(XRD)分析表明,其主要矿物相是钙长石和钙铝黄长石。将陶瓷滤料作为微生物载体开展处理氨氮废水的实验,反应器稳定后氨氮去除率达到100%,表明陶瓷滤料的多孔特性在曝气生物滤池反应器填料除氨氮领域具有一定的应用前景,完成了造纸白泥向水处理陶瓷滤料的转变过程,开发出造纸白泥增值化利用的新途径。

参 考 文 献

[1] Cheng J, Zhou J, Liu J, et al. Physicochemical characterizations and desulfurization properties in coal combustion of three calcium and sodium industrial wastes[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2506.
[2] Zhang J, Wang Q, Jiang J. Lime mud from paper-making process addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(6): 2738.

[3] Pérez-López R, Castillo J, Quispe D, et al. Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO_2 emissions capture with alkaline paper mill waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1): 762.
[4] He J, Lange C R, Dougherty M. Laboratory study using paper mill lime mud for agronomic benefit[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2009, 87(6): 401.
[5] KE Liang, JIANG Hai-dong. The status of comprehensive utilization of soda waste mud and lime mud of paper making[J]. *Soda Industry*, 2009, 4: 3.
柯 亮, 江海东. 制碱白泥及造纸白泥的综合利用现状[J]. *纯碱工业*, 2009, 4: 3.
[6] LI Zhong-ming, WANG Zhen-xin, WANG Yan-min. Production of Precipitated Calcium Carbonate Using White Sludge[J]. *China Pulp & Paper*, 2007, 26(1): 60.
李仲明, 王振新, 王岩民. 利用碱回收白泥制备轻质碳酸钙[J]. *中国造纸*, 2007, 26(1): 60.
[7] LI Yong, TANG Ling, LIU Bing-yue, et al. Technology of Lime Mud Application in Agriculture [J]. *China Pulp & Paper*, 2009, 28(2): 57.
李 永, 唐 玲, 刘秉钺, 等. 造纸碱回收白泥农业资源化应用[J]. *中国造纸*, 2009, 28(2): 57.
[8] CAO Xiao-mei, CHEN You-zhi, XU Xia. Experimental study on the preparation of aerated concrete with lime mud from paper mill[J]. *Concrete*, 2013, 1: 142.
曹晓梅, 陈友治, 许 霞. 造纸厂白泥废料制备加气混凝土的试验研究[J]. *混凝土*, 2013, 1: 142.
[9] DU Yan-fen, LIU Jin-gang. Study on the refining of white mud and the application in art paper coatings[J]. *Paper and Paper Making*, 2013, 32(9): 55.
杜艳芬, 刘金钢. 碱回收白泥的精制及其用作铜版纸涂布颜料的研究[J]. *纸和造纸*, 2013, 32(9): 55.
[10] ZHANG Bo-lian, FENG Qi-ming, LUO Hui-gang, et al. Production Process of Brick by Using White Mud of Paper Industry and Shale as Raw Materials[J]. *China Pulp & Paper*, 2011, 30(1): 33.
张博廉, 冯启明, 罗会刚, 等. 造纸苛化白泥页岩砖生产工艺研究[J]. *中国造纸*, 2011, 30(1): 33.
[11] LIU Ling, WANG Jian, YI Ke-qing, et al. AKD Sizing Efficiency of Paper Filled with Causticizing Calcium Carbonate[J]. *China Pulp & Paper*, 2014, 33(9): 6.
刘 玲, 王 建, 羿克庆, 等. 白泥碳酸钙特性及其加填纸AKD施胶效率研究[J]. *中国造纸*, 2014, 33(9): 6.
[12] LIU Ling, WANG Jian, GUO Xiang-xi. Application performance of non-wood lime mud as paper filler[J]. *Paper Science & Technology*, 2014, 33(3): 89.
刘 玲, 王 建, 郭相喜. 草浆碱回收白泥碳酸钙应用性能分析[J]. *造纸科学与技术*, 2014, 33(3): 89.
[13] HU Ke-xin, YU Cong, ZHANG Hai-chao, et al. Comprehensive Utilization Technologies of Lime Mud from Alkali Recovery[J]. *China Pulp & Paper*, 2013, 32(3): 58.
胡可信, 余 聪, 张海潮, 等. 造纸碱回收白泥综合治理技术的研究与应用[J]. *中国造纸*, 2013, 32(3): 58.

- [14] LIU Yi-shan, SUN Zhi, LIU Shu-ming, et al. Application of White Mud in Silicate Material Production[J]. China Pulp & Paper, 2014, 33(3): 68.
刘一山, 孙智, 刘术明, 等. 白泥作为钙质原料在硅酸盐材料中的应用[J]. 中国造纸, 2014, 33(3): 68.
- [15] ZHANG Wei. Research on preparation of light and high strength haydite made by kaolin tailings and gangue[J]. New Building Materials, 2012, 10: 81.
张蔚. 高岭土尾矿-煤矸石烧制轻质高强陶粒的研究[J]. 新型建筑材料, 2012, 10: 81.
- [16] Kurama S., Ozel E. The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics[J]. Ceramics International, 2009, 35: 827.
- [17] GUO Yu-shun, DING Jian-tong. Study of Fly Ash Regularity on Lightweight Synthetic Aggregate Sintering Expansion and Mechanism[J]. Coal Ash China, 2003, 15(3): 15.
郭玉顺, 丁建彤. 粉煤灰陶粒烧胀规律与膨胀机理研究[J]. 粉煤灰, 2003, 15(3): 15.
- [18] XI Fei, ZHAO Da-chuan. Preparation of ultra-lightweight fly ash ceramic(ULFAC), investigation and application of the bloating mechanism[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(s3): 518.
郝斐, 赵大传. 轻质/超轻粉煤灰陶粒的研制及陶粒膨胀机理的探讨和应用[J]. 功能材料, 2010, 41(s3): 518.
- [19] WANG Zheng, GUO Yu-shun. Research on the firing expansion mechanism of fly ash ceramics[J]. NEW BUILDING MATERIALS, 2002(2): 10.
王征, 郭玉顺. 粉煤灰高强陶粒烧胀规律的试验研究[J]. 新型建筑材料, 2002(2): 10. CPP

(责任编辑:董凤霞)

· 消息 ·

维美德向亚太森博（广东）纸业有限公司提供的文化纸机提前开机运行

2017年1月29日,由维美德提供给亚太森博(广东)纸业有限公司的文化纸生产线比原计划提前成功投入运行。这条新12号线生产高质量的文化纸,它将使这家企业生产出更多具有增值效应的产品。新纸机幅宽9.35 m,设计车速1800 m/min,生产定量为80 g/m²的不含磨木浆未涂布纸,产量1700 t/d。

维美德高级项目经理Jari Laine说:“我们与合作非常成功。双方团队都拥有一流的专业水准。大家工作积极主动。能与这样的团队一起工作,我感到非常荣幸。包括外协安装公司在内,所有作业都十

分出色,确保我们按计划投产。开机进展特别顺利,纸机运转正常,断纸次数很少。日产量高,开机曲线完美。”

12号线的供货是一台从备浆到卷纸机的完整文化纸生产线。供货包括流送系统、白水系统、空气系统、整台纸机的网毯及复卷机。除此之外,维美德还提供Valmet DNA工艺、纸机及传动控制、状态监控、Valmet IQ质量控制系统与横向执行器。供货还包括湿部分析仪。借助这些自动化方案,整个生产工艺和最终产品都得到优化。

维美德向玖龙纸业提供两台箱纸板机

维美德将向玖龙纸业有限公司提供两条箱纸板生产线及相关自动化系统。新生产线(39号线与40号线分别位于福建泉州和重庆)将生产75~140 g/m²的高质量高强瓦楞纸和瓦楞芯纸。原料全部采用废纸浆,预计2018年开机运行。

订单被纳入2016年第四季度新增订单中。合同金额未公布,类似设备的市场价格一般在1.1亿~1.3亿欧元之间。

维美德造纸业务线总裁Jari Vähäpesola说:“这项订单把维美德和玖龙多年长期友好的合作关系引向深入。项目规模庞大,客户需要一个可靠的合作伙伴以加快开机进程,并确保后续生产与服务支持。”

维美德销售经理Pekka Turtinen解释道:“维美德纸板机采用现代化工业设计。这是客户选择我们的一个重要因素。供货包括在纸机两端设置LED灯光和视像屏幕,一方面,可提高安全性及设备利用率外,

另一方面,对客户的品牌形象也产生积极影响。这台纸板机能耗低,原料利用充分,适于高速运行。”

维美德对两台纸板机的供货包括备浆系统碎浆机、两套高产量OptiFlo Fourdrinier流浆箱、OptiFormer Multi成形部、OptiPress中心辊式压榨部、配有OptiAir高湿度汽罩与通风系统的干燥部、运行性部件和热回收、OptiSizer Combi槽式及薄膜式施胶机、涂布热风箱、OptiCalender Hard硬压光机、OptiReel中心传动式线性卷纸机以及OptiWin Drum双底辊复卷机。供货还包括纸板机工艺通风设备及Valmet DNA纸机控制系统。

借助OptiReel中心传动式线性卷纸机,母卷沿着牢固的轨道卷取移动。这种新技术可提高生产效率,强化安全性能和设备利用率。OptiWin Drum双底辊复卷机生产能力强,易于操作。复卷机配双退纸系统,可确保母卷更换过程只需1 min即可完成。