

混合废纸高效脱墨剂的脱墨工艺研究

吴瑞青, 杜俊琪, 李 铭

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用十二烷基苯磺酸与自制药剂反应的产物, 与 AES、OP-10 及吐温 80 复配, 得到一种针对混合废纸的高效脱墨剂, 研究了各辅助药剂配用量对废纸脱墨效果的影响, 通过实验得出最佳工艺条件为: $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.5\%$ 、 $w(\text{NaOH}) = 3.0\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 2.5\%$ 、 $w(\text{自制脱墨剂}) = 0.3\%$ (以上比例均相对于绝干浆)、碎浆时间 20 min、浆液质量分数 10%、温度 60℃。脱墨后浆的白度升高到 77.46% ISO, 残余油墨质量浓度 (ERIC) 降低为 132.43 mg/kg。实验结果表明, 自制脱墨剂具有良好的脱墨效果, 优于部分市售脱墨剂, 并节省了化学药品的用量, 是一种针对混合废纸的新型高效脱墨剂。

关键词: 混合废纸; 高效脱墨剂; 脱墨; 工艺

中图分类号: TS727

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)10-0056-03

Deinking technology for mixed wastepaper with highly efficient deinking agent

WU Rui-qing, DU Jun-qi, LI Ming

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A deinking agent is synthesized by LAS, AES, OP-10, Tween-80 and self-made pharmacy. The effects of assistant reagents amount in the deinking process are investigated. The results show that the optimal process conditions are as follows: the dosage of H_2O_2 of 1.5 wt%, the dosage of NaOH of 3.0 wt%, the dosage of Na_2SiO_3 of 2.5 wt%, the dosage of deinking agent of 0.3 wt%, the reaction time of 20 min, concentration of 10%, temperature of 60℃. The deinking pulp whiteness reaches 77.46% ISO, and the ERIC reduces to 132.43 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. This deinking agent exhibits good deinking performance, better than part of the deinking agents sold in current market.

Key words: mixed wastepaper; highly efficient deinking agent; deinking; technology

近年来, 国际纸浆价格、废纸价格一路攀升, 我国国内废纸回收量也快速增长。对于造纸行业, 要加大国内废纸的回收利用^[1]。废纸回收的关键在于脱墨。笔者采用磺酸与自制药剂反应的产物, 与 AES、OP-10 及吐温 80 复配, 得到一种同时具备非离子和阴离子的双重表面活性的脱墨剂^[2-3], 研究不同工艺条件对废纸脱墨的影响, 最终确定自制脱墨剂脱墨的最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

AES、OP-10、吐温 80、十二烷基苯磺酸、 Na_2SiO_3 、EDTA, 均为分析纯; 北京化工大学自主研发的一种节能、环境友好的新型消毒装置产生的药剂 A^[4], 其主要成分为 H_2O_2 和 NaOH (H_2O_2 与 NaOH 的质量比为 1:2); 纸样取自存放半年以上的混合废纸 (包含质量分数 70% 的办公废纸和质量分数 30% 的新闻纸, 白度约为 49% ISO)。H-272M 型碎浆机; FORMAX Deink Cell 浮选机 (L-100); YQ-Z-48B 型数字白度仪 (根据国家标准 GB 8940.1 测定, 所得白度单位为 % ISO 标准白度)^[5];

ERIC950 型残余油墨检测仪 [测量残余油墨浓度 (ERIC)]。

1.2 脱墨剂的合成

取一定量的十二烷基苯磺酸倒入塑料杯中, 在搅拌机搅拌下, 加入一定量的药剂 A, 使 pH 约为 6, 充分反应并冷却至室温, 得到淡黄色黏稠液体即药剂 B, 待用。按一定比例分别加入液体 B、AES、OP-10 及吐温 80, 得到半透明黏稠液体, 即自制脱墨剂 C。

1.3 脱墨实验步骤

(1) 取绝干量为 100 g 的废纸, 混合均匀, 在一定温度及浆液质量分数 (简称浆浓) 下, 置入碎浆机里, 按要求的用量加入脱墨剂和其他化学药品 (药剂 A、 Na_2SiO_3 以及质量分数 0.2% 的 EDTA), 保持温度进行碎解反应, 使废纸碎解成纸浆。

(2) 碎浆完成后取出纸浆, 用 55℃ 热水稀释纸浆质量分数至 1%, 置入浮选机^[6]。开动浮选机浮选 10 min, 使废渣 (油墨渣) 和脱墨浆分离。

(3) 浮选完成后, 把纸浆稀释到浆浓为 1%。用 80 目的铜网洗涤一次, 然后用布氏漏斗将洗涤后的纸浆抽滤成纸片, 烘干待测。

收稿日期: 2010-06-24

作者简介: 吴瑞青 (1987-), 女, 硕士生; 杜俊琪 (1950-), 男, 大学, 副教授, 硕士生导师, 主要从事清洁生产及废水处理研究, 通讯联系人, dujq-buct@163.com。

2 结果与讨论

2.1 脱墨剂配方及其用量的影响

通过正交实验得到自制脱墨剂 C 的最佳加入量为 0.9 g, 即 0.9% (相对于绝干废纸量), 并得到其最佳配方为: 药剂 B 50%、AES 20%、OP-10 20%、吐温 80 10% (均为质量分数)。

自制脱墨剂 C 的总加入量为 0.9%, 用量偏高。在工业生产中, 为控制成本, 脱墨剂加入量一般控制在 0.3% 左右。因此考察自制脱墨剂 C 在低用量时的脱墨效果, 其对比实验结果如表 1 所示。

表 1 自制脱墨剂 C 低用量时的脱墨实验结果

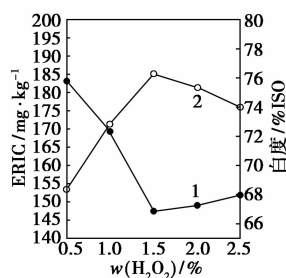
$w(\text{脱墨剂 C})/\%$	白度/% ISO	ERIC/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
0.9	78.24	97.46
0.5	77.91	110.09
0.3	77.46	132.43

由表 1 可知, 脱墨剂在低用量时 (0.3%), 脱墨后废纸浆的白度变化不是太大, 但是残余油墨浓度有所升高, 原因是在浮选时, 泡沫量的减少使得些许油墨颗粒不能被有效地去除。在实际应用时, 为控制成本, 脱墨剂加入量一般为 0.3%, 但是应考虑降低脱墨剂用量时, 残余油墨浓度的升高对纸浆质量的负面影响。

2.2 脱墨工艺条件的探讨

2.2.1 H_2O_2 和 NaOH 用量对脱墨效果的影响

NaOH 的主要作用是在碎浆过程中调节 pH, 以促进油墨中的树脂皂化或水解, 并可以使纤维润胀、柔韧, 破坏油墨粒子的结构和油墨与纤维间的黏结作用, 极大地促进了油墨和纤维的分离, 同时也可以提供 H_2O_2 漂白时所需要的碱性环境。 H_2O_2 的主要作用是漂白纸浆, 提高其白度。 H_2O_2 和 NaOH 用量对脱墨剂脱墨效果的影响如图 1。



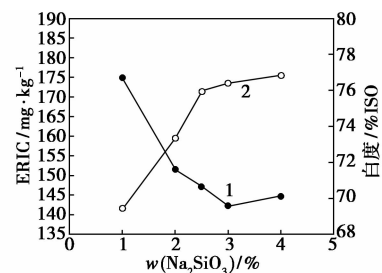
1—ERIC; 2—白度

图 1 H_2O_2 和 NaOH 用量对脱墨剂脱墨效果的影响

由图 1 可以看出, 随着 H_2O_2 和 NaOH 用量的增加, 脱墨效果逐步变好。主要起漂白作用的 H_2O_2 使白度有很大的提高, 当 NaOH 用量超过 3.0% 时, 残余油墨的减少趋势开始减缓。虽然由于 H_2O_2 的存在, 白度仍有所提高, 但是 NaOH 用量过多会导致机械浆的“碱性发黑”, 在脱墨浆成纸的白度达标的条件下, 选择最佳 H_2O_2 用量为 1.5%, 同时对应 NaOH 用量为 3.0%。如果对成纸的白度有更高的要求, 可以通过后续增加漂白工段来提高。

2.2.2 Na_2SiO_3 用量对脱墨效果的影响

无水偏硅酸钠 (Na_2SiO_3) 颗粒均匀, 比表面积大, 吸油值高, 有较强的润湿、乳化和皂化油脂的作用, 在去除、分散和悬浮油墨方面具有优秀的表现, 并能阻止油墨的再沉积。与水合偏硅酸钠相比, 无水偏硅酸钠提高了对 Ca、Mg 离子的结合容量, 对促进硬水软化、调节和稳定 pH 等都有重要的作用。无水偏硅酸钠不会析出结晶水, 对洗涤剂中过氧化物、漂白增效剂等表现出特别的相容性和稳定性, 且对表面活性剂有协同作用, 可改善表面活性剂性能, 提高去污力, 它的助洗效果明显优于水合偏硅酸钠。本实验过程中, Na_2SiO_3 用量对脱墨剂脱墨效果的影响如图 2。



1—ERIC; 2—白度

图 2 Na_2SiO_3 用量对脱墨效果的影响

由图 2 可以看出, 随着 Na_2SiO_3 用量的增加, 脱墨效果逐步变好, 白度升高, 残余油墨浓度降低。主要是由于其对表面活性剂的协同作用, 能提高去除油墨的能力, 并阻止油墨的再沉积。经过多次实验证明, Na_2SiO_3 用量达到 3.0% 时, 白度和残余油墨浓度的变化已经比较缓和, 鉴于经济原因, Na_2SiO_3 的合适用量为 2.5%。

2.2.3 碎浆时间对脱墨效果的影响

碎浆过程中, 在机械力、水力和纤维之间互相摩擦的作用下使油墨粒子从纤维表面剥离, 纤维表面布满了孔洞, 其直径大约在 $10\ \mu\text{m}$, 而油墨粒子经碎浆处理后的平均粒径小于 $3\ \mu\text{m}$ ^[7], 所以这些细小的

油墨粒子在长时间的搅动作用下很容易进入细胞腔,从而沉积在细胞腔内,因此碎浆时间对油墨剥离和再沉积有很大的影响。本实验中,碎浆时间对脱墨效果的影响见图 3。

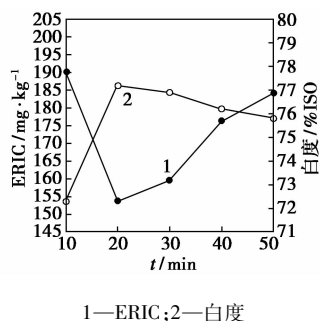


图 3 碎浆时间对脱墨效果的影响

由图 3 可知,随着碎浆时间的增加,脱墨效果逐步变好,白度升高,残余油墨浓度降低,主要是由于碎浆时间太短,油墨粒子从纤维表面剥离不完全;但是随着碎浆时间的继续增加,脱墨效果明显下降, Ben Y 等^[8]认为机械作用是导致油墨粒子沉积的主要原因,由于碎浆时间的增加,碎浆的机械搅拌作用使越来越多的油墨粒子发生沉积作用。因此选择最合适、最经济的碎浆时间为 20 min。

2.2.4 碎浆浆浓对脱墨效果的影响

油墨从纤维表面剥离主要靠碎浆过程中纤维之间的相互摩擦,纸浆中的水基本都被纤维吸收或存在于纤维和纤维之间的区域,而油墨粒子也同样存在于这些区域之中,这就造成了纤维细胞腔内和细胞腔外油墨粒子浓度的巨大差别^[9],在这种浓度差的作用下,油墨粒子很容易进入细胞腔内。所以碎浆浆浓对油墨粒子的沉积有非常重要的影响。本实验中,碎浆浆浓对脱墨效果的影响见图 4。

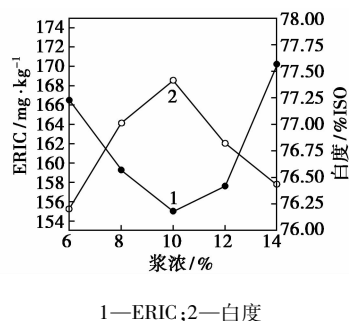


图 4 碎浆浆浓对脱墨效果的影响

由图 4 可见,碎浆浆浓为 10% 时,浮选浆料的白度最高,残余油墨浓度最低;而当碎浆浆浓为 6% 和 14% 时浆料的残余油墨浓度均较高,这主要是由于碎浆浓度较低时使纤维表面油墨剥离不完全,而

碎浆浓度高产生较强的摩擦力反而使油墨粒子进入细胞腔,由于细胞腔起到了一个屏蔽作用,因而沉积的油墨很难除去。所以选择合适碎浆浆浓为 10%。

2.2.5 碎浆温度对脱墨效果的影响

碎浆温度可以影响油墨粒子在纤维表面的剥离及扩散速率,这主要是由于表面活性剂是脱墨剂的主要成分,在低温时,其活性未达到最佳,脱墨效果较差;但是较高的温度会加剧油墨在纤维表面或内部的沉积,所以应选择合适的碎浆温度。碎浆温度对脱墨效果的影响见图 5。

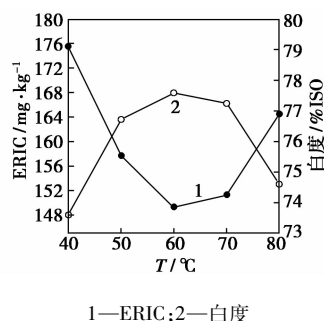


图 5 碎浆温度对脱墨效果的影响

由图 5 可知,碎浆温度为 60°C 时浮选后浆料的白度值最高,残余油墨浓度最低。而当碎浆温度达到 80°C 时,脱墨浆白度急剧下降,可见最合适的碎浆温度为 60°C。

2.3 自制脱墨剂 C 与市售脱墨剂的对比实验

自制脱墨剂 C 与 3 种市售脱墨剂的脱墨效果进行对比实验,在用量及脱墨方法一致的条件下,结果如表 2 所示(表 2 中脱墨剂 1 为进口脱墨剂,主要成分是脂肪酸聚氧乙烯酯;脱墨剂 2 为国产脱墨剂,主要成分是烷基磺酸盐;脱墨剂 3 为进口脱墨剂,主要成分是蓖麻油聚氧乙烯醚)。

表 2 脱墨剂 C 与市售脱墨剂脱墨效果对比

	脱墨剂 1	脱墨剂 2	脱墨剂 3	脱墨剂 C(自制)
颜色	透明	黄色	透明	半透明
物态	液体	固体	液体	液体
白度/% ISO	76.98	73.54	76.13	77.46
ERIC/mg·kg ⁻¹	130.79	185.33	156.16	132.43
市场售价/元·t ⁻¹	10800	7000	9000	6000

由表 2 可知,综合考虑白度、残余油墨浓度和成本的总体因素,自制脱墨剂 C 优于其他 3 种市售脱墨剂,故自制脱墨剂 C 有较大的发展空间及市场前景,值得更深层次地研究探讨。

(下转第 60 页)

GC 9560 型气相色谱仪上进行,有机产物采用 FFAP 毛细管柱, FID 检测, 柱温 80℃; CO₂ 的分析采用填充柱, FID 检测, 柱温 80℃, 转化炉温度 360℃。以碳平衡计算二氯甲烷转化率和产物分布。尾气中 HCl 采用乳浊法比色分析。

1.3 催化剂的表征

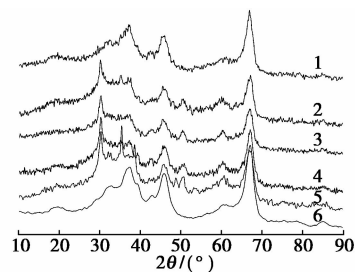
催化剂的 X 射线衍射分析 (XRD) 在 D/Max-2400Rigaku 衍射仪上进行, 采用 Cu 靶。X 射线光电子能谱分析 (XPS) 是在 PHI550 电子能谱仪上进行, 以 Mg K_α ($h\nu = 1\,253.6\text{ eV}$) 为激发光源。形貌分析在 JSM-5600LV/KEVEX Sigma 扫描电子显微镜 (SEM) 上进行。程序升温还原测试 (TPR) 在自制装置上进行, 称样 50 mg 在干燥空气气流下 (空气流速为 15 mL/min) 500℃ 处理 60 min, 自然冷却至室温, 切换为还原气 (含氢气体积分数 5% 的氩气) 进行程序升温还原, 升温范围为 20 ~ 600℃, 还原气流速为 10 mL/min, 升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征分析

催化剂 XRD 表征结果见图 1。在 ZrA、CuZrA、CrZrA、CuCrZrA 中, $2\theta = 30^\circ$ 、 35° 、 50° 处有明显的衍射峰, 说明 ZrO₂ 在 ZrA 载体中呈现出四方晶相, 这也说明氧化铝载体由于 Zr 的引入而产生明显的晶形变化。在加入 Cu、Cr 等活性组分后催化剂仍然显示出 ZrO₂ 四方晶相, 但是峰型已经大大减弱, 这表明 CuCr 与 Zr 之间具有明显的相互作用, 从而减

弱了 Zr 的特征峰。CuO 的衍射峰出现在 $2\theta = 35.4^\circ$ 和 38.6° 处, 在 CuZrA 中这 2 处的衍射峰窄而尖锐, 而添加 Cr 后, 此处的峰型明显变小并变宽, 说明 Cr 的加入使得 CuO 粒径减小, 获得了更高的分散度。由于 Cu 和 Al 之间存在固体间相互作用, 在 CuZrA 样品中还可能存在其他复杂氧化物如 CuAlO₄。



1—CuCrA; 2—CuCrZrA; 3—CrZrA; 4—ZrA; 5—CuZrA; 6—A

图1 催化剂的 XRD 谱图

XPS 对催化剂表面组成、元素价态等信息的表征结果见图 2 和表 1。在 Zr 改性载体中 Zr 的结合能为 182.4 eV, 属于 Zr⁴⁺ 的特征峰。加入 Cu、Cr 后, 结合能有少许降低, 大约降低了 0.5 eV。说明 Zr 与 Cu、Cr 等金属组分之间具有相互作用, 使其产生了结合能的位移。Cr 的价态一般呈 Cr³⁺, 然而在 Zr 改性并加入 Cu 后发现 Cr2p3/2 的结合能向高位位移了约 1.5 eV, 并且峰型也发生了变化, 这表明其价态已产生了变化, Cr 可能是以 Cr⁶⁺ 的高价态存在的^[5-6]。从 O1s 的结合能变化可以得出相同结论。而高价态的 Cr 被认为在二氯甲烷催化燃烧反应中具有相当高的活性^[7]。Cu2p3/2 结合能为

(上接第 58 页)

3 结语

①废纸脱墨实验的最佳工艺条件为: $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.5\%$, $w(\text{NaOH}) = 3.0\%$, $w(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 2.5\%$, $w(\text{自制脱墨剂}) = 0.3\%$ (以上比例均相对于绝干浆), 碎浆时间 20 min, 浆浓 10%, 温度 60℃; ②为控制成本, 脱墨剂加入量一般为 0.3%, 但是应考虑降低脱墨剂用量时, 残余油墨浓度的升高对纸浆质量的负面影响; ③经对比实验, 验证自制脱墨剂 C 的脱墨效果优于目前市面上销售的 3 种脱墨剂, 是一种针对混合废纸脱墨的新型高效脱墨剂, 值得进一步研究与开发。

参考文献

[1] 巨云利, 蔡文忠, 王庆梅. 关于科学使用废纸的问题[J]. 中华纸

业, 2007(5): 25-27.

[2] 谢来苏, 詹怀宇. 制浆原理与工程[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.

[3] 周立国, 刘伟. 多组分表面活性剂在废纸脱墨中的应用[J]. 中国造纸, 2001(3): 7-10.

[4] 杜俊琪, 董月梅, 张淑荣, 等. 活性氧消毒剂制备技术及空气消毒效果的研究[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(6): 14-17.

[5] 屈维均. 制浆造纸实验[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1990.

[6] Kaya M, Oz D. Waste paper de-inking by froth flotation[J]. Proceedings of the XIX IMPC, 2000, 22(8): 15-18.

[7] Dorris G M, Nguyen N. Flotation of model inks; Part II. Flexo ink dispersions without fibers[J]. J Pulp Paper Science, 1995, 21(2): 55-62.

[8] Ben Y, Pelton R, Dorris G M. Retention and displacement of flexographic ink in a fibrous mat during thickening and displacement washing[J]. J Pulp Paper Science, 1996, 22(11): 411-419.

[9] 王瑞, 陈荣煜, 张学铭, 等. 水性油墨粒子沉积及其抑制作用的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2009, 27(4): 43-47. ■