

表面活性剂的筛选与废纸脱墨剂配方的优化

贾路航 王子千

(上海喜赫精细化工有限公司 上海 201620)

摘要 以 ONP/OMG 混合废纸为脱墨对象,研究了常见的几种表面活性剂的脱墨效果,确定了在碱性条件下 OP-10 与 FMEE 单独脱墨时表现出较好的脱墨性能,并讨论了油酸钠作为油墨捕集剂以及尼诺尔 6501 作为泡沫稳定剂对脱墨效果的影响,最终确定了 OP-10、FMEE、油酸钠与 6501 在 45:45:5:5 的配比下具有最佳的协同增效作用,以该比例获得脱墨剂具有综合的乳化、分散、捕集、泡沫稳定性特点,适用于纸浆的浮选脱墨工艺。

关键词 脱墨剂;浮选;非离子表面活性剂;协同增效;捕集剂

利用回收废纸 ONP 和 OMG 制造再生浆,在目前能源和环保的压力下已成为世界造纸工业发展的趋势。废纸回收再利用的关键内容就是脱墨化学处理,在该过程中脱墨剂是一种重要化学品,其脱墨性能的好坏将直接影响再生纸浆的品质。脱墨剂的主要作用是将油墨中的动植物油、松香酯、矿物油等胶粘剂皂化并溶解于脱墨工作液中,将纤维上随之脱离下来的油墨和颜料保持稳定微小颗粒的分散状态,同时,防止油墨颗粒再次附着到纤维上,避免纤维的二次污染导致白度下降^[1]。

随着新型油墨和油墨胶粘剂的出现,废纸脱墨变得越来越难,这就对脱墨剂的组成—表面活性剂要求更高,要求表面活性剂具有润湿、洗涤、分散、捕集等均衡的作用。因此,了解更多的表面活性剂本身结构、性能与脱墨效果之间的关联,并将几种表面活性剂复配与组合,利用表面活性剂之间的相互协同与增效作用,获得乳化、分散、捕集、附聚等性能均衡的脱墨剂,是目前脱墨剂研发的方向和途径^[2]。

1 实验与测试

1.1 实验原料与药品

国产废新闻纸(ONP)、黑白杂志纸(OMG),实

验室收集;

10 碳异构醇醚 XP50、XP70(工业级 99% 上海巴斯夫化工);异构醇醚 E1308、E1310(工业级 99% 浙江皇马化工有限公司);C₁₂₋₁₄ 脂肪醇醚 MOA-3、MOA-5、MOA-7、MOA-9(工业级 99% 安徽中粮生化集团);辛基酚聚氧乙烯醚 OP-7、OP-10(工业级 99% 吉林化学总公司);壬基酚聚氧乙烯醚 TX-10(工业级 99% 吉林化学总公司);失水山梨醇脂肪酸酯 S-60、S-80(工业级 99% 河北邢台蓝天助剂厂);失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚 T-60、T-80(工业级 99% 河北邢台蓝天助剂厂);脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE(工业级 70% 上海喜赫精细化工有限公司);十二烷基苯磺酸钠 LAS(工业级 30% 南京金桐石化公司);乙氧基化脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠 AES(工业级 70% 中轻物产化工有限公司);烯基磺酸钠 AOS(工业级 99% 中轻物产化工有限公司);烷基糖苷 APG(工业级 60% 沈阳永洁化工);双氧水(工业级 27.5% 上海远大化工);硅酸钠(工业级 40Be 上海红枫助剂厂);EDTA(工业级 99% 苏州日出化工);

1.2 实验仪器

HBK-1 水力碎浆机(天津轻工业学院机工厂);Datacolour 白度颜色测色仪(美国戴塔卡勒精密仪器

收稿日期:2013-03-20

公司); YK-899 电热恒温水浴锅(温州市云开实验电器厂); XFD 浮选槽(湖南顺泽矿冶机械制造有限公司); ZCX-159A 抄片器(长春市小型试验机厂); CZ-2 筛浆机(上海师锐机械设备有限公司); SOW-ER-1 实验室用高速搅拌器(上海索维机电设备有限公司); AW330 分析天平(日本岛津实验设备制作所); ERIC-950 油墨粒子浓度测定仪(美国 Technidyne 精研机械公司)

1.3 实验流程^[3]

1.3.1 碎浆

先将废新闻纸(ONP)和黑白杂志纸(OMG)撕成2cm×2cm的纸片,平衡水分6h待用。将一定量的水倒入碎浆机中,然后将一定量的纸张(将两种废纸以1:1重量)倒入碎浆机中,调节碎浆温度约为50℃左右。同时加入w(NaOH)=1%、w(表面活性剂)=0.10%、w(Na₂SiO₃)=2%、w(EDTA)=1%和w(H₂O₂)=2%(均为相对干纸重量计)。碎浆浆浓为8%,进而将转速调至12Hz,碎解至实验所需时间。

1.3.2 浮选及洗涤

将碎解后的浆料稀释至0.8%质量分数,置入浮选槽中,调节通气量为13m³/h,压力保持在0.55MPa,室温条件下浮选6min,浮选后的浆料稀释至0.5%质量分数,经80目涤纶筛网洗涤2次。

1.3.3 抄片

采用加拿大Lab Instruments公司制造的标准纸页成形器抄片,并在烘箱80℃烘干。

1.4 测试^{[4][5]}

1.4.1 渗透性的测试

参照AATCC17-1980,将待测表面活性剂配成3g/L溶液,记录1g原棉绞纱线从开始润湿到完全沉降的时间。

1.4.2 乳化性的测试

将20ml待测表面活性剂与20ml白矿油放入100ml带塞量筒,震荡水浴机中剧烈震荡10min,静止后观察油-水相分离至10ml所需要的时间。

1.4.3 分散性的测试

将5%钙皂溶液完全分散为透明无沉淀溶液所需表面活性剂的量(静置30min不出现沉淀为最终的表面活性剂用量),以此时该表面活性剂的在溶液中的质量百分比浓度表示待测表面活性剂的分散指数LSDP%,该值越低,表明被测物的分散性越好。

1.4.4 泡沫性能的测试

按照GB/T7462-94,Ross-Miles仪测试表面活性剂的起泡性,待测表面活性剂浓度均为0.05%,记录5分钟后的泡沫量。

1.4.5 白度增加值

Datacolour白度颜色测色仪测定纸片的白度,白度增加值计算公式如下:

白度增加值(%)=脱墨后的白度值(%) - 脱墨前的白度值(%)

1.4.6 残余油墨浓度

用纸页抄取器炒成纸片,用ERIC950残余油墨测定仪测定脱墨浆的残余油墨浓度。在相同实验条件下,考察脱墨浆的有效残余油墨量ERIC,以ERIC的脱除率作为评判指标,对不同非离子表面活性剂的脱墨性能进行对比。计算公式如下:脱墨率=[(ERIC_{空白试验} - ERIC_{浮选后})/ERIC_{空白试验}]×100%

1.4.7 浮损率

收集浮选过程由刮板截留的泡沫,置于80目塑料纱袋中,用清水充分洗涤两次,洗去其中的油墨粒子与其它填料,剩下余的即是浮选泡沫中所夹带的纤维量,浮损率计算公式如下:浮损率=(浮选泡沫中的纤维量/浮选前量为总量)*100%

2 结果与讨论

2.1 单一表面活性剂的脱墨性能

为了分析表面活性剂的渗透、乳化、分散、泡沫等性能对脱墨效果的影响,筛选适合废纸脱墨的表面活性剂的结构与种类,首先以单一表面活性剂作为脱墨剂,在相同的用量和相同的实验工艺条件下进行脱墨的测试实验,并比较各自的脱墨效果,这些指标包括白度提高值、油墨残余浓度、浮损率等。

表1 表面活性剂的性能与脱墨效果

表面活性剂	渗透性/s	乳化性/s	分散指数LSDP/%	泡沫/mm	白度提高值/%	ERIC值/mgkg ⁻¹	浮损率/%
XP-50	5	163	7.21	93	2.32	370	3.17
XP-70	3	169	6.55	97	2.71	335	3.98
E-1307	11	566	1.93	172	4.65	221	5.25
E-1310	16	617	1.47	177	5.23	170	6.69
MOA-3	96	485	4.01	101	3.27	273	4.01
MOA-5	77	437	3.35	98	3.18	270	4.37

MOA-7	32	411	3.33	185	3.31	229	5.51
MOA-9	120	415	2.02	190	3.53	210	6.01
OP-7	69	532	2.83	192	5.02	219	6.13
OP-10	132	675	1.51	196	5.74	157	6.89
TX-10	141	601	1.66	191	5.58	166	6.87
SPAN-60	>300	223	5.21	63	2.31	390	5.26
SPAN-80	>300	169	4.90	75	2.13	320	4.16
TWEEN-60	>300	335	3.78	122	3.25	261	5.83
TWEEN-80	>300	392	3.06	127	3.61	249	5.50
FMEE	30	515	1.15	87	5.72	162	6.13
JFC	3	206	5.17	181	2.79	353	4.31
6501	>300	113	7.09	253	1.80	396	6.37
LAS	3	67	5.57	307	1.12	358	7.11
SAS	3	52	6.30	300	1.13	417	7.37
AOS	>300	126	6.81	298	2.56	302	7.56
AES	>300	135	5.05	266	2.91	298	4.71
SDS	>300	51	7.13	311	1.25	410	6.88
APG	>300	117	4.53	185	2.38	319	5.25

由表1可知,表面活性剂的乳化性能和分散性能对脱墨效果影响较大,乳化与分散性能优异的表面活性剂如OP-10、E1310、FMEE等作为脱墨剂可以获得最高的白度提高值和最低的油墨残余度,这说明良好的乳化与分散性能能将油墨保持微小的颗粒并悬浮在泡沫之中。表1的数据也表明非离子表面活性剂的脱墨效果明显好于阴离子产品,浮损率也明显低于阴离子产品,这也是因为非离子产品的乳化与净洗性能远优于阴离子产品,具有更好的脱墨效果;而阴离子产品由于泡沫较大,并且形成泡沫后,泡沫持续时间久,纸浆的纤维充斥于泡沫之中,导致过高的浮损率。

在非离子表面活性剂中,司盘系列与吐温系列无论是白度提高值还是浮选后残余油墨浓度指标均不理想,不符合脱墨要求;阴离子类型产品的渗透性能、乳化与分散性能均很差,所体现的脱墨效果也不理想;具有EO聚醚类结构如TX-10、OP-10、FMEE、E1310等作为脱墨剂的白度提高值较高,残余油墨浓度明显低于试验中其它表面活性剂种类。

2.2 表面活性剂的复配与脱墨效果的协同增效

表面活性剂具有协同增效的作用,单一脱墨剂组分是不可能达到最佳脱墨效果,必须组成合理配方,不仅能降低脱墨剂的成本,也能提高脱墨剂的效果。对于浮选法脱墨来说,要选用的表面活性剂应具有丰富的泡沫,表面张力要低,分散效果要好,尽可能地把油墨凝聚成分散的油墨颗粒,吸附在泡沫表面易于

刮去^[6]。

为了获得更好脱墨效果表面活性剂组合,以实验1所筛选出脱墨效果最好的OP-10与FMEE两支表面活性剂为脱墨剂主体成分,将不同比例的表面活性剂的在用量和工艺应用完全一致的条件下进行脱墨的测试实验,并比较各种复配比例的脱墨效果。表2为不同比例的OP-10、FMEE的脱墨效果。

表2 不同比例的OP-10与FMEE的脱墨效果

OP-10 占重量分数/%	FMEE 占重量分数/%	白度提高值/%	浮选后浆的ERIC值 /mgkg ⁻¹	浮损率 /%
100	0	5.72	153	6.81
90	10	5.65	170	6.73
80	20	5.71	163	6.61
70	30	5.86	159	6.55
60	40	5.83	147	6.69
50	50	5.91	150	6.58
40	60	5.75	159	6.27
30	70	5.38	161	6.47
20	80	5.69	173	6.23
10	90	5.63	182	6.39
0	100	5.71	160	6.15

注:表2中OP-10与FMEE的比例均为质量百分比

由表2可知,当OP-10与FMEE按照不同的比例进行复配,脱墨效果均好于表1单一表面活性剂,协同增效作用明显,主要是因为OP-10具有较强的乳化油墨的能力,FMEE则可以将乳化的油墨粒子更均匀的分散于浮选泡沫之中,具有较强的分散与捕集能力,两种表面活性剂以恰当的比例复配,则能更有效的去除油墨。当OP-10:FMEE为5:5时,根据表2可知该表面活性剂组合的脱墨效果最好,白度的增加5.91%,残余油墨浓度为150mg/Kg,浮损率6.58%,表明OP-10与FMEE复配后能进一步提高各自的脱墨效果,两者最佳的比例为5:5。

2.3 油墨捕集剂对脱墨效果的影响

油酸钠虽然单独的脱墨效果不尽理想,但是在实际的脱墨过程中,油酸钠同时具有亲水与憎水基团,是一种良好的油墨捕集剂,油酸钠所形成的油酸皂可以在静电吸引的作用下,可对油墨颗粒进行有效地吸附和捕集,加速油墨颗粒从纤维表面脱落^[7]。

为了确定油酸钠对脱墨效果的影响,将OP-10:FMEE=5:5的比例复配成表面活性剂A,与油

酸钠以不同的比例应用于脱墨实验中,观察油酸钠所占的比例对脱墨效果的影响。表面活性剂 A 与油酸钠作为脱墨剂总用量为 0.10%,脱墨工艺及处方参照实验 1.3。

表3 油酸钠捕集作用对脱墨效果的影响

表面活性剂 A 占重量分数/%	油酸钠占重量分数/%	白度提高值/%	浮选后浆的 ERIC 值/mgkg ⁻¹	浮损率/%
100	0	5.85	161	6.49
99	1	5.83	163	6.53
98	2	5.85	160	6.39
97	3	5.96	155	6.31
96	4	6.12	152	6.32
95	5	6.19	150	6.25
94	6	6.03	159	6.27
93	7	5.82	161	6.11
92	8	5.93	160	6.01
91	9	5.71	163	6.12
90	10	5.60	162	6.05

由表 3 可知,油酸钠所起到的脱墨效果有限,主要原因还是其乳化分散等性能较差,而目前书报杂志的油墨组分更加复杂,特别是过多的使用无法皂化的油墨速干剂、胶黏剂等使得油酸钠所起到的脱墨效果大打折扣。

当油酸钠的比例不超过 5% 范围之内,油酸钠有助于脱墨效果的提高,油酸钠比例超过 5% 后,白度提高值和残余油墨浓度开始呈下降趋势。因此,在脱墨剂中,油酸钠的比例应控制在 5% 即可。

2.4 泡沫调节剂对脱墨效果的影响

在浮选脱墨过程中,泡沫对脱墨工艺影响较大,丰富和持久的泡沫会有助于油墨颗粒从脱墨浆中分离出来,但过多的泡沫也会导致纤维损失率过高,并增加对脱墨废浆与废水的处理的负担,因此浮选脱墨要求的是一种适宜的泡沫,并不是泡沫越多越好。净洗剂 6501 是有效的泡沫调节剂,在脱墨配方中起到控制泡沫的作用^[8]。

6501 的乳化分散性能较差,在脱墨过程中用量不宜偏多,一般控制于 10% 以内,为了分析 6501 的用量对脱墨效果的影响,将 OP-10:FMEE=6:4 的比例复配成表面活性剂 A,与 6501 以不同的比例应用于脱墨实验中,观察 6501 所占的比例对脱墨效果的影响。表面活性剂 A 与 6501 作为脱墨剂总用量为 0.10%,脱墨工艺及处方参照实验 1.3。

表4 6501 发泡及稳泡作用对脱墨效果的影响

表面活性剂 A 占重量分数/%	6501 占重量分数/%	白度提高值/%	浮选后浆的 ERIC 值/mgkg ⁻¹	浮损率/%
100	0	5.90	156	6.51
99	1	5.87	159	6.57
98	2	5.79	160	6.59
97	3	5.92	158	7.12
96	4	6.20	155	7.19
95	5	6.38	151	7.35
94	6	6.11	155	7.89
93	7	5.56	160	7.82
92	8	5.61	163	7.87
91	9	5.81	162	7.92
90	10	5.15	169	7.95

由表 4 可知,白度提高值随着 6501 用量的增加相应的提高,残余油墨浓度相应减小,但 6501 比例超过 5% 后,白度与油墨残余几乎没有变化。随着 6501 的所占比例的增加,纸浆的浮损率始终升高趋势,由此可见,6501 的所占的比例不应超过 5%,超过 5% 后对脱墨效果没有明显帮助,但会导致过多的纤维流失。

通过分析油酸钠与 6501 对脱墨效果的影响,可以确定当 OP-10:FMEE:油酸钠:6501 的比例为 45%:45%:5%:5% 为最佳的脱墨剂配方比例。

3 自制脱墨剂用量对脱墨效果的影响

在实际脱墨生产中,脱墨的工艺条件以及其它脱墨化学品如片碱、双氧水、硅酸钠等用量,都是车间长期以来的习惯操作和习惯用量,一般不会根据脱墨剂来配套或者调整其它化学品用量以及脱墨工艺,相反的应该是脱墨剂要适合不同的使用厂家与工艺条件。因此在本实验中,我们不去讨论片碱、双氧水、硅酸钠用量以及熟化温度、浮选时间等工艺对脱墨的影响,只讨论该自配脱墨剂用量对脱墨效果的影响^[9]。

将自制脱墨剂复配为 50% 的商业化成品脱墨剂 B,一方面会降低产品的价格,易于厂家接受,另外低浓度的产品车间使用较为方便。自制脱墨剂 B 的成分如表 5。

表5 脱墨剂组成

组分	OP-10	FMEE	油酸钠	6501	纯净水
比例	22.5%	22.5%	2.5%	2.5%	50%

3.1 脱墨剂的应用试验

脱墨用纸: ONP 与 OMP 按照 1:1 混合废纸;

脱墨工艺流程: 熟化时间(30min) → 碎浆时间(25min) → 碎浆浓度(8%) → 碎浆温度(60℃) → 浮选温度(50℃) → 浮选浓度(0.8%);

表6 脱墨工艺中各化学品用量

脱墨 用量 剂 B /%	NaOH /%	Na ₂ SiO ₃ /%	EDTA /%	H ₂ O ₂ /%	白度 提高 值/%	浮选后 浆的 ERIC 值 /mgkg ⁻¹	浮损 率/%	
1	0.15	1.0	2.0	1.0	2.0	4.37	161	6.49
2	0.20	1.0	2.0	1.0	2.0	4.66	157	6.58
3	0.25	1.0	2.0	1.0	2.0	5.93	138	6.82
4	0.30	1.0	2.0	1.0	2.0	5.82	143	7.07
5	0.35	1.0	2.0	1.0	2.0	5.30	149	7.23

注: 以上用量均为相对干纸重量百分比

由表6可知,浮损率随着脱墨剂用量的提高始终相应增加,白度提高值在脱墨剂用量0.25%达到最高值,之后用量再增加白度提高值呈下降趋势。另一数据残余油墨值也有同样的变化趋势,说明并不是脱墨剂用量越多脱墨越明显,脱墨剂过多会导致油墨颗粒乳化分散成过小的微粒并进入纤维内部,增加了脱墨的难度。对于该自制脱墨剂,以用量0.25%为最佳的用量。

4 结论

4.1 在碱性 pH 值条件下对废纸浆浮选法脱墨,非离子表面活性剂对 ONP/OMG 的脱墨作用好于阴离子表面活性剂,以浮选前后的白度提升值和油墨残余浓度为指标评价各表面活性剂脱墨效果,不同表面活性剂种类的脱墨能力排序如下: OP-10 > FMEE > TX-10 > E1310 > AEO-9。

4.2 在碱性脱墨脱墨工艺中,OP-10 与 FMEE 复配具有协同增效的作用,当 OP-10 与 FMEE 的质

量百分比为 5:5 时,该配方获得脱墨剂具有最佳的脱墨效果。脱墨剂配方中添加油酸钠作为油墨捕集剂,有利于提高脱墨效果,但用量不宜偏高,控制在 5% 即可;6501 作为泡沫稳定剂也有利于脱墨效果的提高,用量也是控制在 5% 即可。最终确定的脱墨剂配方为

OP-10: FMEE: 油酸钠: 6501 的比例为 45%: 45%: 5%: 5%。

4.3 脱墨剂的用量会影响脱墨效果,脱墨剂用量过高不仅会影响脱墨浆的制得率,甚至会降低脱墨率和纸浆白度。以实验所获得脱墨剂作为研究对象,脱墨剂的用量为 0.25% 具有最有效的脱墨效果。

参考文献

- [1] 王燕蓬,苗庆显,张厚良,秦梦华. 不同类型油墨碱法脱墨性能的研究[J]. 造纸化学品,2009,21(2): 6-9.
- [2] 李海明. 高性价比碱性脱墨剂制备与应用技术研究[P]. 天津科技大学,2003年.
- [3] 李海明,胡惠仁. 脱墨剂 HL-1 脱墨工艺条件的研究[J]. 中华纸业,2003,24(12): 45-48.
- [4] 刘贺. 浅谈非离子表面活性剂的特点与应用[J]. 皮革与化工,2012,(3): 20-26.
- [5] 赵年珍,邓凤伟. 废纸脱墨剂脱墨性能的综合评价[J]. 中国造纸,2006,25(12): 67-68.
- [6] 江燕斌,谭本祝,韩敏,钱宇,韩怀宇. 表面活性剂在废纸脱墨剂中的应用[J]. 造纸科学与技术,2003,22(4): 1-4.
- [7] M. Rutland, R. J. Pugh. Calcium soaps in flotation deinking: fundamental studies using surface force and coagulation techniques[J]. Colloids and Surfaces,1997,125(1): 33-46.
- [8] Frederick Bloom, Theodore J. Heindel. A Theoretical Model of Flotation Deinking Efficiency[J]. Journal of Colloid and Interface Science,1997,190(10): 182-197.
- [9] 高晓军,蔡文忠,张金芝,王友成,巨云利,张凤山. 新型脱墨剂在华泰 11# 机上的应用[J]. 中华纸业,2007,28(S2): 52-53.