

脂肪酸类衍生物的 合成与在废纸脱墨中的应用

贾路航

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 脂肪酸类衍生物是仅次于脂肪醇衍生物的第二大类表面活性剂, 具有价格低廉、原料来源丰富、易于生物降解等优点, 在日化、农业、工业清洗等领域应用广泛。分别介绍了脂肪酸皂与脂肪酸甲酯乙氧基化物两种脂肪酸类表面活性剂的合成以及在废纸脱墨中的应用。

关键词: 脱墨; 废纸; 脂肪酸衍生物; 应用

Application and synthesis of fatty acid derivatives in deinking process of waste paper

JIA Lu-hang

(Shanghai Xihe Fine Chemicals Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract: Fatty acid derivatives are the second kind of surfactant after fatty alcohol derivatives in the field of surfactant. Fatty acid derivatives has the advantages such as low cost, rich sources of raw materials and biological degradation, which is widely used in daily chemicals, agricultural, industrial cleaning and other fields. Two kinds of fatty acid derivatives, fatty acid soap and fatty acid methyl ester ethoxylate, including the synthesis and the application in paper-deinking process are introduced.

Key words: deinking; waste paper; fatty acid derivatives; application

造纸产业面临着迫在眉睫的生态环保与资源危机的双重压力, 通过废纸的二次利用获得再生纸浆是节省森林资源的最有效途径。通过实际生产数据对比, 废纸脱墨二次制浆与原生纤维制浆造纸相比, 水资源可节约 60% 以上, 电、蒸汽等能耗节约 40% ~ 50%, 化学品节约 30%, 整体生产成本有效降低约 1/3。根据国家工信部提供的数据, 我国废纸的脱墨与再次利用率在国内造纸制浆产业所占比例也逐年提高, 2006 年已经接近 49%^[1]。

1 废纸脱墨机理

废纸再生纸浆的关键在于脱墨环节 (Deinking Process), 脱墨主要目的是去除附着于纸张纤维的印刷油墨、速干剂、胶黏剂等。在脱墨过程中利用机械外力对废纸进行疏解、打浆, 通过表面活性剂的润湿、渗透、分散与洗涤等作用, 将油墨脱离于纤维并分散于脱墨工作液中, 最终通过浮选、水洗

等方式去除与收集^[2]。

2 废纸脱墨过程

废纸的脱墨与再生主要包括碎解、脱墨、洗涤、浓缩等几个阶段^[3]。废纸的脱墨过程包含着物理与化学共同的作用, 物理作用主要是打浆过程, 使纸浆纤维分散均匀, 将油墨初步润湿并减弱与纤维的结合力; 化学作用主要是利用表面活性剂的捕集与分散作用脱除纤维表面的油墨颗粒^[4]。

2.1 油墨分解过程

主要通过机械搅拌作用, 在碎浆机中使纤维相互分散并均匀分离, 使成片连续的油墨开裂, 减弱油墨对纤维的黏附力^[5]。

2.2 油墨脱离过程

在碎浆机的搅拌与翻动作用下, 利用脱墨剂、碱等化学品使油墨产生皂化、降解等, 油墨粒子与纸浆纤维脱离, 并将脱离的油墨粒子捕集不再反沾吸附于纸浆纤维。

收稿日期: 2013-04-17

作者简介: 贾路航 (1986-), 男, 工程师, 主要从事造纸化学品方面的研发和应用工作, 已经公开发表文章多篇。

2.3 油墨粒子去除过程

将脱落的油墨粒子利用浮选法、洗涤法或洗涤-浮选联合法彻底脱离纸浆纤维,并分离出脱墨槽。

在废纸再生利用的过程中,脱墨是关键的过程。在脱墨工艺中需要用到大量表面活性剂来提高脱墨的效果,如在洗涤过程中需要具有乳化、分散等净洗性能优异的表面活性剂,将油墨强力乳化并除去;在浮选脱墨工艺中,需要分散力和捕集性能优异的表面活性剂,尽量减少油墨的过乳化,保持直径为 50 ~ 100 μm 大小的颗粒并分散在脱墨工作液的泡沫中^[6]。

脂肪酸结构的衍生物具有强力的洗涤、分散与捕集作用^[7],适用于目前常用的废纸洗涤脱墨工艺、浮选脱墨工艺以及两者的复合脱墨工艺。

3 脂肪酸皂在油墨捕集中的应用

脱墨剂都含有油墨颗粒捕集剂,以提高浮选和洗涤过程中带出油墨的效率。油墨捕集剂在捕集油墨粒子时,自身需带有亲水性基团,如一COONa,通过亲水基团与油墨的疏水基团发生范德华力吸附,发挥捕集油墨颗粒的作用^[8];同时,油墨捕集剂也必须具有较强的极性憎水基团,如一CH₃,憎水基团相互聚集排列并插嵌在气泡表面,起到捕集油墨的作用^[9]。

脂肪酸皂在结构上同时具有亲水和憎水基团,且生产成本低廉,是目前纸浆脱墨领域比较理想的捕集剂^[10]。脂肪酸皂作为油墨捕集剂可以将油墨聚集为适合除去的颗粒大小,提高纸浆的最终白度,有效地减少其他脱墨用表面活性剂、水和碱剂的用量,降低脱墨生产的成本,因此,脂肪酸皂广泛应用于各种脱墨工艺中^[11]。

3.1 脂肪酸皂的合成

脂肪酸皂合成所用的脂肪酸通常有月桂酸(CH₃-(CH₂)₁₀-COOH)、棕榈酸(CH₃-(CH₂)₁₄-COOH)、油酸(CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COOH)、硬脂酸(CH₃-(CH₂)₁₆-COOH)等^[12]。脂肪酸的中和剂多为氢氧化钠、氢氧化钾,也可以采用二乙醇胺、碱土金属的氧化物等。

3.2 脂肪酸皂的生产路线^[13]

脂肪酸皂生产工艺简单,将脂肪酸投入 15 倍的水中,升温至超过脂肪酸熔点的温度,在搅拌下加热融化,搅拌过程中缓慢加入碱即可发生皂化反应,在适当温度下保持一定时间,得到所需的产物脂肪酸皂。脂肪酸皂还可以继续与氯化钙发生置换

反应得到脂肪酸钙皂,添加少量的脂肪酸钙皂可以有效地提高脂肪酸皂的捕集和脱墨效果,一般作为废纸脱墨使用的脂肪酸皂多为脂肪酸的钠皂与钙皂的复合物。

3.3 脂肪酸皂捕集油墨的原理与脱墨作用

在脱墨过程中,分离于纤维的油墨颗粒与脂肪酸皂亲水基发生共吸附作用,不断增加的捕集剂通过亲水基将油墨包围与封锁,捕集剂的另一端憎水基呈现弱阴离子性,与钙离子发生静电荷吸引作用,形成钙桥,使油墨粒子相互聚集^[14]。美国杜克大学以 A. Purroy 为首的团队在位于田纳西州的美国国际纸业(International Paper)资助下,详细研究了脂肪酸皂捕集油墨的现象,并研究了不同结构的脂肪酸皂对废报纸(ONP)、废杂志(OMP)、办公打印纸(CPO)的脱墨的效果影响^[15],见图 1~6。

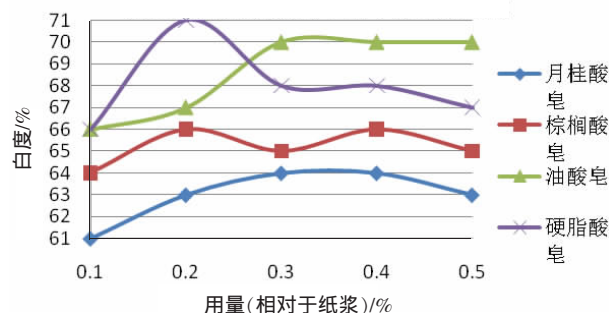


图 1 几种脂肪酸皂对废报纸(ONP)脱墨白度影响

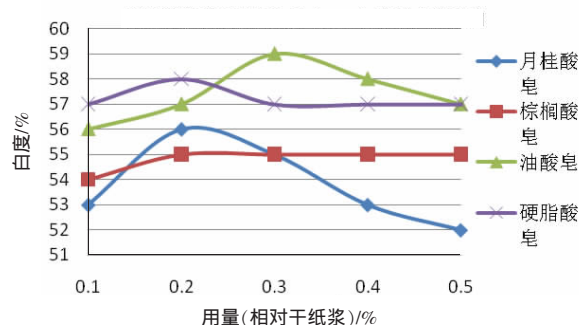


图 2 几种脂肪酸皂对废杂志(OMP)脱墨白度影响

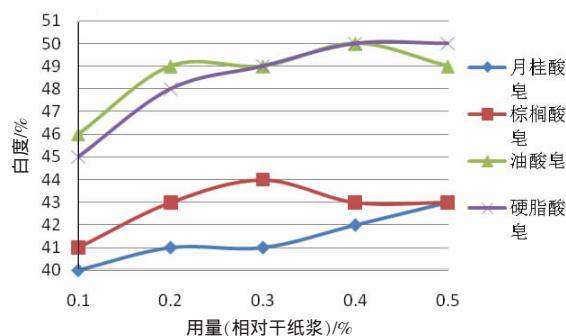
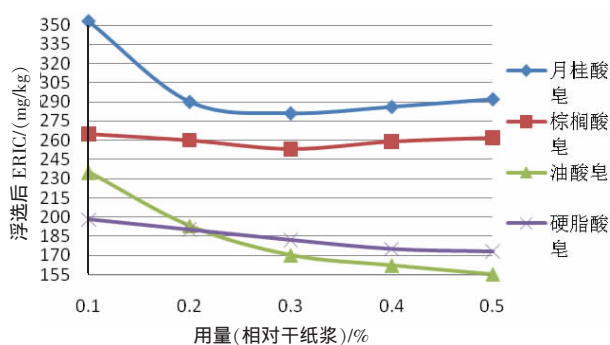


图 3 几种脂肪酸皂对办公室打印纸(CPO)脱墨白度影响



注: ERIC——残余油量浓度(下同)

图 4 几种脂肪酸皂对废报纸(ONP)脱墨效果影响

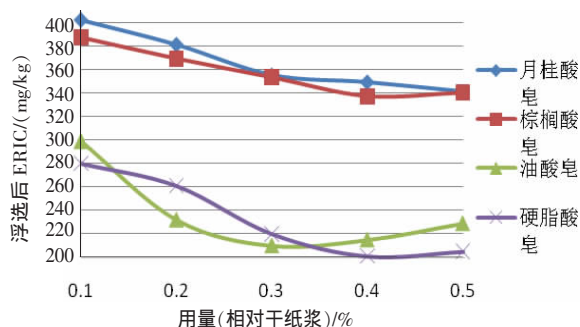


图 5 几种脂肪酸皂对废杂志(OMP)脱墨效果影响

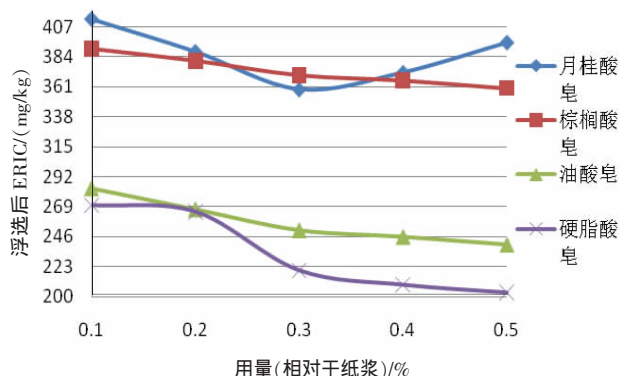


图 6 几种脂肪酸皂对废报纸(CPO)脱墨效果影响

4 脂肪酸甲酯乙氧基化物在脱墨中的应用

脂肪酸甲酯在特殊的粉状氧化物催化剂存在下,能与环氧乙烷直接加成,实现嵌入式聚合,生成脂肪酸甲酯乙氧基化物,也称乙氧基化物脂肪酸甲酯(FMEE)^[16]。这一产品具有优异的分散性与优良的洗涤力,冷水可溶性好,不会出现凝胶现象。

脂肪酸甲酯类乙氧基化物是脱墨过程中应用的一种高效油墨分散剂,可以将油墨乳化为适当的颗粒(50~100 μm 的粒径),而不至于过乳化增溶于纸浆中,最终可以将油墨颗粒强力分散脱离纸浆纤维并悬浮于水溶液中,因此具有良好的脱墨性能^[17]。

4.1 脂肪酸甲酯乙氧基化物的合成

早期的脂肪酸甲酯乙氧基化物合成是以两步法完成,首先,脂肪酸与环氧乙烷加成获得脂肪酸乙氧基化物,再与氯甲烷发生取代反应得到脂肪酸甲酯乙氧基化物,两步法得到的脂肪酸甲酯乙氧基物色泽浅,脂肪酸残余率低,产品稳定,但是生产步骤繁琐,特别是有刺激性氯化氢气体溢出,严重污染生产环境^[18]。

另一种生产路线为一步法,以脂肪酸甲酯为原料,在新型复合氧化物催化剂存在下,高温190 $^{\circ}\text{C}$,由脂肪酸甲酯和环氧乙烷经一步反应直接制备FMEE^[19],该法生产路线简单,是目前工业化生产的主要方式。

一步法也存在诸多缺陷,如产品色泽不稳定,主要是因为脂肪酸甲酯本身在储存、流通过程中就有久置颜色变深现象,最终得到的产物颜色不稳定且偏深;另外一步法得到的产物与两步法相比脂肪酸甲酯残余量高,会有类似脂肪醇聚醚AEO系列的上层清下层混浊的分层现象。

无论是采取一步法或是两步法工艺,与脂肪酸相比脂肪酸不含有活泼氢,即使在高效催化剂和高温条件下,工业化很难得到超过7mol乙氧基加成的乙氧基化脂肪酸甲酯,目前成熟的加成工艺得到乙氧基加成数均为7。

4.2 不同脂肪酸甲酯乙氧基化物对脱墨效果的影响

脂肪酸甲酯乙氧基化物作为一种高效、环保的新型表面活性剂,在废纸脱墨中具有降低油墨表面张力、润湿、分散、渗透、乳化等作用,无论是在洗涤或是浮选脱墨工艺中,其综合脱墨性能优于脂肪醇乙氧基化物AEO系列^[20]。有关脂肪酸甲酯乙氧基化物在脱墨过程中的应用,国内研究较少,德国Josef Ecker等人对不同结构的脂肪酸甲酯乙氧基化物对脱墨效果的影响做了大量研究。该课题组在

碱性条件下,对废报纸采用碎浆-浮选-洗涤的脱墨工艺,评价了不同结构的脂肪酸甲酯乙氧基化物的

脱墨性能^[21],各种脂肪酸甲酯乙氧基化物的脱墨性能比较如表1。

表1 各种脂肪酸甲酯乙氧基化物的碳链对脱墨效果的影响

种类	HLB 值	分散力	脱墨白度/%	纸浆得率/%
月桂酸甲酯乙氧基化物	12.5	差	37.2	83.2
豆蔻酸甲酯乙氧基化物	13.1	中	41.1	80.7
棕榈酸甲酯乙氧基化物	13.9	中	43.7	82.5
油酸甲酯乙氧基化物	15.3	高	55.3	75.1

5 总结

脂肪酸类衍生物具有比传统表面活性剂更加优越的分散与捕集性能,同时也具有较低的表面张力、良好的润湿性能与去污能力等,特别适用于废纸脱墨过程中对油墨的捕集与分散,因此在废纸脱墨中具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] 公维光. 办公废纸化学法中性脱墨技术的研究[D]. 天津科技大学 2002.
- [2] 陈义中, 陈义长. 废旧新闻纸脱墨工艺的研究[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(5): 57-59.
- [3] 张光华, 解攀, 房瑜红. 多组分表面活性剂复配对浮选法脱墨的影响[J]. 造纸化学品, 2008, 20(9): 2-5.
- [4] 唐辉军, 于钢, 吕健. ONP/OMG 中性脱墨剂的优选[J]. 造纸科学与技术, 2007, 26(1): 19-23.
- [5] 陈杰. 中性脱墨剂及脱墨工艺的研究[D]. 郑州大学 2007.
- [6] 刘江涛. 脂肪酸系列捕集剂在废纸中的浮选脱墨实验[J]. 湖北化工, 2001(6): 28-29.
- [7] Christopher J Shepherd, Gareth J Appleby-Thomas, James M Wilgeroth, Paul J. Hazell, Derek F Allsop. On the response of ballistic soap to one-dimensional shock loading [J]. International Journal of Impact Engineering, 2011, 38(12): 981-988.
- [8] Dandan Huang, Xiao Chen, Zhihong Li. Formation of pyrrolidinium fatty acid soap and its lyotropic liquid crystalline phase behavior [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 426(5): 55-62.
- [9] A Gargouri, G Caja, R Casals, I Mezghani. Lactational evaluation of effects of calcium soap of fatty acids on dairy ewes [J]. Small Ruminant Research, 2006, 66(3): 1-10.
- [10] Pritam S Sukhija, D L Palmquist. Dissociation of calcium soaps of long-chain fatty acids in rumen fluid [J]. Journal of Dairy Science, 1990, 73(7): 1784-1787.
- [11] D Sklan, U Moallem, Y Folman. Effect of feeding calcium soaps of fatty acids on production and reproductive responses in high producing lactating cows [J]. Journal of Dairy Science, 1991, 74(2): 510-517.
- [12] 刘凤霞, 薛刚, 高秋华, 等. 高纯度 γ -亚麻酸包合工艺研究-皂化值及皂化反应[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(5): 343-346.
- [13] 杨巍, 黄洁琼, 陈英, 等. 油脂皂化反应实验的改进[J]. 化学教育, 2012(2): 64-65.
- [14] M A Luruea-Martínez, C Palacios, A M Vivar-Quintana, I Revilla. Effect of the addition of calcium soap to ewes diet on fatty acid composition of ewe milk and subcutaneous fat of suckling lambs reared on ewe milk [J]. Meat Science, 2010, 84(4): 677-683.
- [15] A Arana, J A Mendizabal, M Alzon, P Eguinoa, M J Beriain, A Purroy. Effect of feeding lambs oleic acid calcium soaps on growth, adipose tissue development and composition [J]. Small Ruminant Research, 2006, 63(1-2): 75-83.
- [16] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 的生产与应用[J]. 化工生产与技术, 2012(04): 34-38.
- [17] 王子千. 低泡沫表面活性剂的种类与应用[J]. 日用化学品科学, 2013, 36(3): 18-22.
- [18] Enoch Y Park, Masayasu Sato, Seiji Kojima. Fatty acid methyl ester production using lipase-immobilizing silica particles with different particle sizes and different specific surface areas [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 39(4): 889-896.
- [19] J Heyrman, J Mergaert, R Denys, J Swings. The use of fatty acid methyl ester analysis (FAME) for the identification of heterotrophic bacteria present on three mural paintings showing severe damage by microorganisms [J]. FEMS Microbiology Letters, 1999, 181(1): 55-62.
- [20] 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.
- [21] Josef Ecker, Max Scherer, Gerd Schmitz, Gerhard Liebisch. A rapid GC-MS method for quantification of positional and geometric isomers of fatty acid methyl esters [J]. Journal of Chromatography B, 2012, 897(15): 98-104.