

废纸中性脱墨用表面活性剂的发展回顾与展望

文

刘祝兰 曹云峰

南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室

南京林业大学江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心



刘祝兰

编者：脱墨是部分废纸回用的重要环节。近些年，中性脱墨技术因其能减少化学品消耗、降低生产成本、减少污染等优势而得到大力发展。南京林业大学刘祝兰博士等人撰文，对废纸用中性表面活性剂的发展情况及未来趋势做了简要介绍。

目前，世界范围的能源和资源短缺问题日趋尖锐，尤其我国是一个森林资源匮乏的国家，造纸原料严重短缺。因此，废纸回收及再利用深受重视。2008—2017年，我国废纸浆消耗量逐年上升，在造纸原料中的主导地位越来越明显。2017年全国纸浆消耗量为1.0051亿t，其中废纸浆消耗量6302万t，占纸浆消耗总量的63%。由此可见，废纸回收及循环利用发展潜力巨大，已成为我国制浆造纸工业不可或缺的重要纤维资源。

从技术层面上来看，部分废纸循环回用过程中最主要的障碍就是油墨和污染物的去除，因此，在国家将节约资源和环境保护上升为国家基本大政方针的情况下，深入研究废纸脱墨技术，提高废纸脱墨效率，减少废纸在多次回用过程中纤维质量下降程度，保证成品纸质量不受影响意义深远。

1 废纸中性脱墨优势及发展概况

废纸脱墨过程是一个比较复杂的物理和化学过程。根据油墨和废纸的特性，选用合适的脱墨剂，并

配合必要的机械作用或加热处理等方法，以此破坏纤维与油墨粒子之间的黏结力，降低油墨表面张力，乳化油墨树脂和油分，与颜料粒子形成胶体而溶解或分散在水中，从而达到去除油墨的目的。

1.1 传统碱性脱墨技术的弊端

传统的脱墨过程是在含有NaOH或Na₂CO₃等碱性化学品的水体系中碎解浆料，再配合后续洗涤或浮选过程来去除油墨。实验室研究结果和工厂生产经验指出，在碱性条件下碎浆会产生诸多问题：如碱会加深机械浆纤维的颜色，需同时使用H₂O₂、Na₂SiO₃或螯合剂来保持浆料白度，从而导致化学品消耗量增加，生产成本提高，且产生的碱性废水COD上升，后续水处理负荷加重；废纸浆中的胶黏物过度碎解，精选去除效率降低；油墨碎片化加剧，在后续浮选工段会增加水的硬度，需配合活化脂肪酸；此外，用于苯胺凸版印刷纸脱墨时会导致其中的水基油墨分散，沉积于纤维细胞腔中，加大脱墨难度。在此基础上，中性或近中性脱墨技术因其能减少化学品消耗、降低生产成本、减小污染以及排除碱性脱墨过

程中形成的一些障碍而得到大力发展。

1.2 中性脱墨技术的研究历程和发展概况

中性脱墨是指在脱墨过程中不再使用诸如 NaOH、 Na_2CO_3 或 Na_2SiO_3 等碱性化学品的情况下对废纸油墨进行清除的过程。因其不使用碱性化学品，可克服传统碱性脱墨技术的一些弊端，且对一部分较难脱墨的废纸也有理想的脱墨效果。中性脱墨不但可以提高脱墨效果，同时，也可降低脱墨和废水处理成本，减少污染。此外，中性脱墨后的浆料漂白性能、浆料强度和滤水性能等均优于碱性脱墨浆。因此，中性脱墨剂的开发与应用研究发展迅速。

(1) 从单一废纸到混合废纸中性脱墨剂的扩展

我国关于中性脱墨的研究和利用尚处于初级发展阶段，现阶段中性脱墨研究的重点是以水性油墨印刷的旧报纸（ONP）为主，针对不同工厂的混合废纸的中性脱墨研究仍较少。如将 THJ 系列中性脱墨剂（主要成分为脂肪醇聚氧乙烯醚类）用于 ONP 和 OMG 混合废纸浮选脱墨，可提高脱墨浆白度，降低浮选损失率。随着办公自动化程度的提高，废纸原料种类逐渐拓展至废激光打印纸和静电复印纸等纸种。将非离子型表面活性剂与醇醚磷酸单酯类（MAP）进行复配，成为 TM 中性脱墨剂，用于混合办公废纸（MOW）中性脱墨，脱墨性能较好。

(2) 从单一组分到多组分复配中性脱墨剂的应用

多数在碱性脱墨条件下使用的表面活性剂在中性条件下也具有一定的脱墨效果。随着技术的进步，油墨配方及品种不断升级，市场上回收废纸品质下降且种类繁多，这对脱墨剂也提出了更高的要求，研发新型高效的复配型脱墨剂以顺应废纸制浆市场需求成为研究的重点。据报道，不论是单组分，还是双组分，亦或是三组分表面活性剂，用于 ONP 中性脱墨时均可显著提高浆料白度。与碱性脱墨剂相比，单组分表面活性剂的脱墨效果略差，但得率明显较高；且脱墨浆白度会随所用表面活性剂复配组分数量的增加而逐渐提高，脱墨效果及脱墨浆得率与碱性脱墨相当。因此，表面活性剂复配使用实现了功能最大化。

2 中性脱墨用表面活性剂的分类及应用概况

2.1 中性脱墨用表面活性剂的分类

废纸中性脱墨过程中主要利用表面活性剂的润湿、渗透、分散、乳化、发泡、增溶和捕集等多种作用，在水体系中润胀纤维，再加以机械作用，使得纤维与油墨分离，从而脱除油墨等污物。由于是在水体系中脱除油墨，脱墨体系一般都是 O/W 分散体系。中性脱墨用表面活性剂种类较多，一般按其亲水性基团的特点来分成离子型和非离子型。离子型表面活性剂又包括阴离子型、阳离子型和两性表面活性剂（既含有阴离子又含有阳离子），而非离子型的又分为聚氧乙烯醚型和多元醇型。

从理论上讲，只要表面活性剂的 HLB 值在 8 ~ 18 的范围内均可用于废纸脱墨，一般认为 HLB 值在 15 左右效果较好。但实践证明，HLB 值只是衡量亲油亲水特性的一个相对值，而影响脱墨性能的因素很多，如非离子型表面活性剂的 HLB 值，只要亲水基与亲油基的分子质量比值相同，HLB 值就相同，但亲油亲水基的链长、分子结构、亲水基成分差异等，都会影响表面活性剂的特性。因此，即使 HLB 值在这个范围内，不同 HLB 值的作用效果也是有差别的。在实际脱墨应用过程中，一般均采用多种表面活性剂复配，使具有不同 HLB 值的表面活性剂各司其职，并发挥混合使用的增效作用，来改善脱墨效果。其中，阳离子型表面活性剂因其分散、乳化、洗涤能力差，捕集油墨和发泡性能弱，且可使油墨粒子带正电荷而易于吸附在纤维上难以除去，在脱墨过程中较少使用。而阴离子和非离子型表面活性剂经常用于废纸脱墨。

2.2 中性脱墨中常用表面活性剂的应用情况

(1) 阴离子型表面活性剂的应用情况

常用于废纸中性脱墨的阴离子表面活性剂主要有脂肪酸皂、烷基烷酸盐、烷基苯磺酸盐、 α -烯烴硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯羧酸盐、脂肪醇硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯硫酸盐、脂肪酸甲醋磺酸盐、烷基磷酸

盐、脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯盐、烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯盐等。这些类型的表面活性剂可在浮选时表现出良好的起泡性能,但其捕集油墨的能力不够,且选择性也较差。绝大多数阴离子型表面活性剂是可以完全溶解于水中的,因此在脱墨用水循环过程中会造成累积效应。脱墨废水较难处理,洗涤效果一般。但可通过与其他表面活性剂产品进行复配,或对其进行一定的化学改性,均可改善其特性,提高脱墨效果。在工厂实际应用中,阴离子表面活性剂常与非离子表面活性剂复配或合成使用。

(2) 非离子型表面活性剂的应用情况

非离子型表面活性剂在水中比较稳定,不发生电离作用,且具有良好的起泡性,对油墨有渗透、乳化和分散能力,临界胶束浓度比较低,不受水硬度影响。用于废纸中性脱墨时,其效果要比阴离子型表面活性剂好。部分非离子型表面活性剂还可产生协同效应,且易被微生物降解,是一类环境友好的表面活性剂。常用于废纸脱墨的非离子型表面活性剂有脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪胺聚氧乙烯醚、烷基糖苷 APG、聚氧乙烯和聚氧丙烯前段聚合物等,在实际应用中可根据需求而选用合适的表面活性剂产品及适合的脱墨工艺。

(3) 复配型表面活性剂的应用情况

废纸中性脱墨生产实践证明,非离子型表面活性剂的脱墨效果优于阴离子型,而复配表面活性剂的脱墨效果更好。因此,目前国内使用的脱墨剂绝大部分是由多种表面活性剂复配而来,主要有非离子型与阴离子型复配、非离子型与非离子型复配或非离子型与阳离子型复配使用。与传统的碱性脱墨相比,在成本相同的情况下,复配表面活性剂不但脱墨效果显著,而且还可减少纤维流失。

2.3 纤维素基新型表面活性剂的开发与应用情况

纤维素具有优异的生物可降解性和非常多样的化学改性可能性,数年来已开发出大量的纤维素衍生物。其中,以纤维素为基材而制备的高分子表面活性剂绿色环保、无毒、无污染、可生物降解,且其

所表现出的分散、絮凝、乳化、增稠和成膜等特性是常规小分子型表面活性剂所无法企及的。可将其作为分散剂、絮凝剂、乳化剂和胶体保护剂应用于各个领域,具有广泛的应用前景和较高的市场价值。而将水溶性纤维素衍生物作为高分子表面活性剂应用于工业领域是近 20 多年来高分子表面活性剂的一个非常重要的研究和发展趋势。

纤维素基高分子表面活性剂用于废纸脱墨,不仅可提高脱墨浆白度,还可生物降解,使用安全且对环境友好。废纸制浆过程中,纸浆纤维会逐渐变短,同时产生“角质化”现象,导致成纸强度性能变差。纤维素基表面活性剂由于其分子间氢键和—OH 的存在,可以与纤维交联以填充纤维间空隙,提高成纸强度,从而改善回收纤维因“角质化”现象所造成的成纸强度下降问题。如将表面活性剂羧甲基钠纤维素聚氧乙烯醚(CMC-EO)或阴离子型纤维素基表面活性剂(CS-R、CMC-R)与常规工厂用脱墨剂(JFC 或 AES 等)复配,用于 MOW 或国产 ONP 浮选脱墨,不仅可以提高油墨去除效率和脱墨浆白度,还可改善脱墨浆强度,降低废水 COD。

3 结 语

随着印刷技术及印刷油墨的发展,废纸脱墨难度越来越大,这对表面活性剂的品种和性能也提出了越来越高的要求。且随着人们环保和节能意识的逐渐增强,新产品的功能效果和环境友好程度的提升变得尤为重要。因此,未来表面活性剂发展的重点之一是开发环境友好、易生物降解的温和型及功能型新产品,而利用纤维素这一天然可再生绿色资源来开发纤维素基脱墨用表面活性剂无疑是一个极具优势的发展路径。但是由于天然高分子表面活性剂在成本上与传统表面活性剂尚有差距,且其性能及功能的多样化也有待提高。所以,未来研究应继续向着降低成本、开发性能高效、功能多样的纤维素基表面活性剂这一方向发展,同时也应加强不同种类表面活性剂多样复配,研究其效果及应用。■