

不同化学助剂对水性印刷油墨颗粒粒径的影响

王新鸽¹, 程芸¹, 朱荣耀¹, 张红杰¹, 张文晖¹, 罗冲²

(1.天津科技大学 天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457;

2.河南卷烟工业烟草薄片有限公司, 许昌 461100)

摘要: **目的** 纸基包装材料多采用水性油墨印刷, 在此类废纸回用过程中通过增加水性油墨颗粒的粒径, 可以有效避免或减轻由于其粒径过小而造成的在纤维上的二次沉积与吸附, 也可增加水性油墨废水处理过程中小颗粒水性油墨的去除效果。 **方法** 模拟废纸碎浆体系中小颗粒水性油墨在不同助剂及不同 pH 条件下粒径的改变情况, 从而得到不同助剂的使用效果。 **结果** 添加一定量的无机助剂 CaCl₂、有机助剂 CTAB 或改变体系的 pH 值, 均能增加无纤维时的水性油墨颗粒粒径; 但纤维存在时 CTAB 并不能起到预期效果。 **结论** 当体系 pH 值为 5、CaCl₂ 浓度为 0.20 mol/L、CTAB 浓度为 0.12 mmol/L 时, 水性油墨颗粒的粒径相对较大, 分别为 3.8, 1.0, 0.5 μm; 但当有纤维存在时, 添加 CaCl₂ 的效果降低, 最佳浓度是 0.30 mol/L, 粒径为 2.7 μm; CTAB 在纤维存在时并不能促进水性油墨的絮聚, 反而会造成纸浆光学性能的降低。

关键词: 水性油墨颗粒; 无机化学助剂; CTAB; 油墨粒径分析; 纤维光学性能

中图分类号: TS803 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)13-0129-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.13.019

Effects of Different Chemical Additives on the Particle Size of Water-based Printing Ink Particles

WANG Xin-ge¹, CHENG Yun¹, ZHU Rong-yao¹, ZHANG Hong-jie¹, ZHANG Wen-hui¹, LUO Chong²

(1.Tianjin Key Lab of Pulp & Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2.Henan Cigarette Industry Tobacco Flake Co., Ltd., Xuchang 461100, China)

ABSTRACT: The work aims to effectively avoid or reduce the redeposition and adsorption of water-based ink particles onto fibers due to excessively small particles by enhancing their particle size during the recycling process of this kind of wastepaper, and also improve the removal efficiency for the water-based ink of small particles during the wastewater treatment, as the paper-based packaging materials are printed mostly with water-based ink. The change in particle size of water-based ink of small particles in the wastepaper repulping system was simulated under different additives and pH values. Adding a certain amount of organic additives CaCl₂ and CTAB or adjusting the pH in the system could increase the particle size of water-based ink particles without fibers. However, there was no good effectiveness for the addition of CTAB with fibers. The particle sizes of water-based ink particles are relatively larger (3.8, 1.0, 0.5 μm respectively), when the pH value of the system is 5 and the concentrations of CaCl₂ and CTAB are 0.20 mol/L and 0.12 mmol/L, respectively. However, with the presence of fibers, the effectiveness is decreased after adding CaCl₂, the optimal concentration is 0.30

收稿日期: 2019-03-07

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目 (16JCZDJC37700); 大学生创新训练项目 (201810057158)

作者简介: 王新鸽 (1998—), 女, 天津科技大学本科生, 专业方向为水性油墨印刷包装废纸的高效脱墨技术。

通信作者: 张红杰 (1976—), 男, 博士, 天津科技大学副教授, 主要研究方向为天然植物纤维的高值化应用。

mol/L and the particle size is 2.7 μm . For CTAB with fibers, it cannot promote the flocculation of water-based ink and but instead reduces the optical properties of paper pulp.

KEY WORDS: water-based ink particles; inorganic chemical additives; CTAB; ink particle size analysis; fiber optical property

近年来,随着世界经济的迅速发展,国内外对纸和纸板的需求也逐年上升。废纸作为一种丰富的造纸纤维资源,不仅缓解了造纸工业原料紧张的问题,而且与木材和非木材纤维原料相比具有污染小、能耗低等优点。目前世界废纸浆产量已占纸浆总产量的 1/3,废纸已成为造纸工业的重要原料来源^[1]。

在回收利用的废纸中,主要有油性油墨印刷废纸和水性油墨印刷废纸两大类。油性油墨印刷废纸的油墨主要以苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物为溶剂,这些成分不仅会对空气造成污染,而且容易致癌。随着环保要求的提高,市场对绿色无污染油墨的需求在不断增加,因此,水性油墨印刷品(例如大部分纸基包装产品)的比例逐年升高。水性油墨的溶剂主要是水,对人体、环境无害,且能降低生产成本,符合“绿色印刷”的要求^[2]。然而水性油墨印刷废纸在传统的脱墨过程中,得到的纸浆白度较低。这主要是因为在水性油墨制作的过程中,为了增加连接料中树脂的溶解性,一般会在树脂高分子链上引入羟基、羧基等亲水基团^[3-4],在碱性碎浆过程中会造成这些水性油墨不断溶解,有的水性油墨粒径甚至低于 1 μm ,远远低于常规浮选时的粒径要求^[5-6]。这些小于 1 μm 的水性油墨颗粒会稳定保留在碎浆体系中,且很容易吸附或沉积在纤维的内部或细胞腔内部,从而造成纸浆光学性能的降低;在水性油墨印刷废纸回用过程中还会产生一些废水,废水的成分主要有细小纤维和油墨颗粒,通常采用细筛网或者微滤机可以将细小纤维去除,但由于水性油墨颗粒的可溶性和亲水性,使得小颗粒的水性油墨不能被滤网所截留,导致废纸制浆工厂的 COD, BOD, SS 和色度相较于非脱墨纸厂的废水含量高,处理成本增加^[7]。提高水性油墨印刷废纸浆白度以及解决含水性油墨废水问题的关键,是增加水性油墨颗粒的粒径。

水性油墨颗粒在碎浆阶段与纤维分离后呈胶体状态,Fernandez 等^[8-9]发现水性油墨颗粒的胶体稳定性是由电荷斥力和空间位阻效应共同决定的。Zeta 电位是影响水性油墨粒径最重要的因素^[3]。无机盐离子的存在会使水性油墨胶体性质不稳定^[10-11], Cu^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} 等均可降低水性油墨的电负性,使水性油墨达到一定的絮聚效果。张学铭和胡硕的研究表明^[12-13],当向水性油墨中加入 0.04 mol/L 的 CaCl_2 时,水性油墨颗粒的 zeta 电位降低,其粒径最多可以达到 6 ~ 8 μm 。在没有纤维存在时,0.04 mol/L 的 AlCl_3 可以使油墨粒径增加 30 ~ 40 μm 。Gecol 等^[14-15]将不同种类表面活性剂用于塑料薄膜表面水性油墨的去

除,其中阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)可以使水性油墨颗粒表面发生电荷逆转,能够促进水性油墨颗粒的絮聚。张学铭实验结果表明 CTAB 由于其静电吸附作用可使水性油墨颗粒的粒径增加 5 nm^[16]。另外,水性油墨颗粒体系的 pH 值也会很大程度上影响其粒径的大小,因为市面上使用最多的水性油墨多为碱溶性水性油墨,其连接料丙烯酸树脂对 pH 比较敏感^[13,17]。pH 越高,水性油墨颗粒溶解的程度越大,这会增加废水处理的难度,也容易造成小颗粒水性油墨在纤维上的二次沉积与吸附。

文中分别模拟含水性油墨的废水环境(无纤维存在)和废纸碎浆环境(有纤维存在),探讨不同 pH 条件对水性油墨颗粒粒径的影响,分析 2 种化学试剂(CaCl_2 和 CTAB)对水性油墨颗粒的絮聚效果及相关作用机理,进而更好地指导水性油墨废水处理过程和废纸浆回用过程。

1 实验

1.1 原料和试剂

原料和试剂:漂白硫酸盐针叶木浆(中轻特种纤维材料有限公司);水性油墨(天津汉林通商科技有限公司);氯化钙(天津市江天化工技术有限公司);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(天津市博迪化工有限公司);盐酸(分析纯,天津市化学试剂一厂);氢氧化钠(分析纯,天津市化学试剂一厂)。水性油墨的主要成分为谁、炭黑、丙烯酸树脂和助剂,质量分数分别为 67%, 18%, 10%, 5%。

1.2 主要仪器

主要仪器:磁力搅拌器(型号 SP18425,厦门兴锐达自动化设备有限公司);激光粒度分析仪(美国布鲁克海文仪器公司);Eric950 白度残余油墨测试仪(美国)。

1.3 方法

1.3.1 原料的准备

将水性油墨置于 105 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中进行熟化处理 8 h 以上,用以模拟实际印刷过程中水性油墨的状态^[18],先后用球磨机、高速分散机对熟化后的水性油墨颗粒进行研磨,直到水性油墨颗粒的粒径小于 1 μm ,以得到易二次吸附沉积在纤维上的小粒径水性油墨颗粒。

1.3.2 化学助剂及 pH 值对水性油墨颗粒粒径的影响

将不同浓度的 CaCl_2 和 CTAB 应用于水性油墨颗粒悬浮液中, 分析水性油墨颗粒粒径、Zeta 电位的变化情况, 进而探究不同助剂促使水性油墨颗粒粒径增大的作用机制; 同时, 研究不同 pH 值条件对水性油墨颗粒粒径的影响。

粒径及 Zeta 电位测定方法: 实验过程均采用 50 mL 0.28 g/L 的水性油墨与 50 mL 不同浓度的助剂在 600 r/min、25 °C 条件下搅拌 30 min, 使得助剂与水性油墨颗粒充分接触, 对其进行粒径和 Zeta 电位的测定。

1.3.3 模拟纤维存在体系下不同化学助剂及 pH 值对水性油墨颗粒粒径的影响

将水性油墨颗粒悬浮液、不同化学助剂和纤维混合, 体系中油墨与化学助剂的浓度与 1.3.2 节相同, 纤维质量分数为 1%, 混合后在 600 r/min、25 °C 条件下搅拌 30 min, 空白组为未添加助剂的油墨颗粒与纤维的混合体系。

水性油墨颗粒、化学助剂与纸浆纤维充分搅拌后, 为了准确衡量助剂的效果, 需要对纤维进行洗涤, 分离纤维表面一些未吸附的油墨颗粒。为了确保实验条件的一致性, 每组实验均采用 1000 mL 的去离子水进行洗涤。同一种纸浆纤维采用不同的抄造方法, 其纸张的光学性能有可能不同, 采用常规纸页成形器法会有大量更小尺寸的水性油墨颗粒流失, 造成测量试样的白度偏高、ERIC 值偏小; 采用布氏漏斗抽滤法抄造浆片不会造成油墨颗粒的流失, 所得浆片的白度和 ERIC 值最能反映添加纤维后油墨颗粒在纤维上的吸附程度, 因此, 该实验采用布氏漏斗抽滤法抄造浆片^[19-22]。洗涤结束后添加 200 mL 去离子水使纤维均匀分散, 然后用布氏漏斗进行抽滤, 所得浆片定量固定为 225 g/m²。抽滤完成后将浆片从布氏漏斗中取出, 置于干燥滤纸表面, 并用压辊将浆片压平。风干后根据 GB/T 17749—1999 和 GB/T 20216—2006 测定其白度和残余油墨。

2 结果

2.1 不同 CaCl_2 浓度对水性油墨颗粒影响

2.1.1 CaCl_2 浓度对水性油墨颗粒 Zeta 电位和粒径的影响

Ca^{2+} 在颗粒表面的吸附有静电吸附、表面沉淀和羟基络合吸附 3 种形式。 Ca^{2+} 作用于水性油墨颗粒时, 静电吸附表现为带有正电荷的钙离子和带有负电荷的水性油墨颗粒之间的静电作用; 表面沉淀吸附表现为氢氧化钙颗粒吸附沉积在水性油墨颗粒上; 羟基络合吸附表现为带有正电荷的 Ca^{2+} 的羟基络合物与水性油墨颗粒发生吸附的现象^[23]。

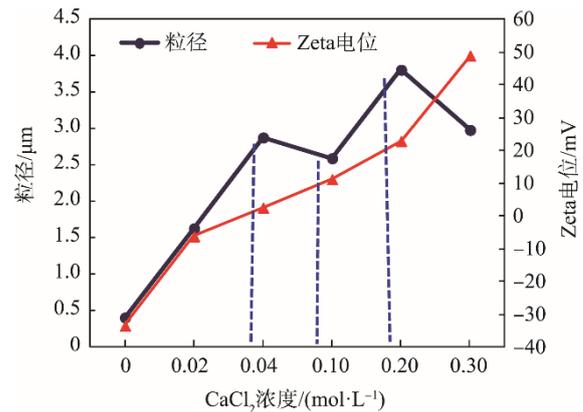


图1 CaCl_2 浓度对水性油墨粒径和 Zeta 电位的影响
Fig.1 Effect of CaCl_2 concentration on water-based ink particle size and Zeta potential

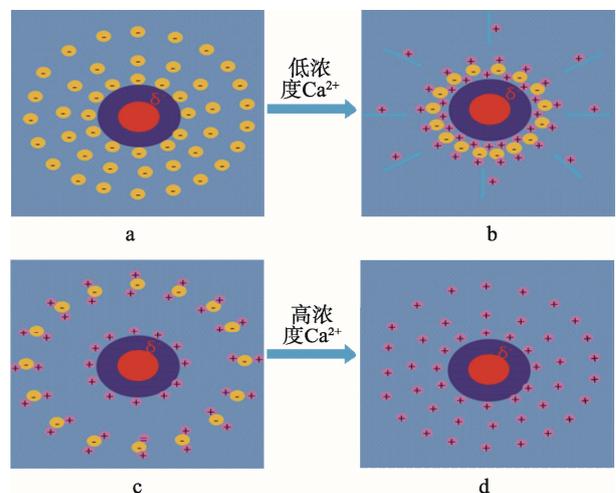


图2 氯化钙对水性油墨颗粒的絮聚作用机理
Fig.2 Flocculation mechanism of calcium chloride on water-based ink particles

不同 CaCl_2 浓度下水性油墨颗粒的粒径和 Zeta 电位的变化见图 1。当 Ca^{2+} 浓度从 0 增加到 0.04 mol/L 时, Ca^{2+} 通过静电吸附作用吸附在水性油墨颗粒的表面。图 2a 为水性油墨颗粒的带电性示意, 当添加 Ca^{2+} 时, Ca^{2+} 会中和水性油墨颗粒的表面负电。如图 2b 所示, Ca^{2+} 会压缩油墨粒子表面的扩散双电层, 减小水性油墨颗粒之间的斥力, 使水性油墨颗粒胶体体系处于不稳定的状态, 容易发生絮聚现象。当 Ca^{2+} 浓度为 0.04 mol/L 时, 油墨颗粒的粒径增加到 2.9 μm 。同时 Ca^{2+} 除了以游离态存在, 还会与水分子形成多面体络合物 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 以络合物的形式在水性油墨颗粒表面进行吸附^[23]。由于 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的特殊结构(见图 3)^[24], 不仅可以降低水性油墨颗粒表面的负电性, 还会降低颗粒表面的自由能, 使颗粒表面疏水性得到提高, 有利于水性油墨颗粒的浮选。当 Ca^{2+} 浓度从 0.04 mol/L 增加到 0.10 mol/L 时, 油墨粒子表面的电荷发生逆转, 如图 2c 所示, 水性油墨颗粒的正电荷密度越来越大, 此时水性油墨颗粒的 Zeta 电位不断

增加,水性油墨颗粒之间的斥力变大,油墨颗粒之间很难发生碰撞,絮聚的难度增加,此时水性油墨的粒径有所降低。

当 Ca^{2+} 浓度从 0.10 mol/L 增加到 0.20 mol/L 时,水性油墨颗粒表面的 Ca^{2+} 越来越多,当 Ca^{2+} 达到一定浓度后会以 Ca^{2+} , CaOH^+ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 的形式吸附在水性油墨颗粒表面^[23], CaOH^+ , $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$ 会在水性油墨颗粒表面沉淀,由于有吸附物和沉淀物的颗粒与没有附着吸附物和沉淀物颗粒之间的静电吸引,使得颗粒更加容易絮聚,所以此时油墨的粒径又有所增加。当 Ca^{2+} 浓度为 0.20 mol/L 时,油墨颗粒的粒径增加到 3.8 μm 。当 Ca^{2+} 浓度继续增加到 0.30 mol/L 时,过多的 Ca^{2+} 会大量附着在水性油墨表面,达到图 2d 状态,此时水性油墨的 Zeta 电位为 48.98 mV,颗粒之间的斥力很大,使得油墨颗粒之间难以发生碰撞,油墨粒子尺寸降低,因此氯化钙浓度为 0.20 mol/L 时油墨颗粒粒径达到最大,效果最好。

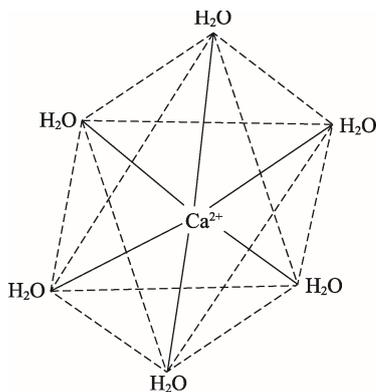


图 3 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 结构模型
Fig.3 Structure model^[24] of $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

2.1.2 添加纤维后 CaCl_2 对水性油墨颗粒 Zeta 电位和粒径的影响

有纤维存在时不同 CaCl_2 浓度下水性油墨颗粒的粒径和 Zeta 电位的变化见图 4。由图 4 可见,使得水性油墨颗粒粒径最大的 Ca^{2+} 浓度是 0.30 mol/L,此时粒径为 2.7 μm 。未添加纤维时,使油墨粒径最大的 Ca^{2+} 浓度为 0.20 mol/L,油墨粒径达 3.8 μm 。纤维的存在会影响 Ca^{2+} 对水性油墨颗粒的絮聚效果,降低 Ca^{2+} 的作用。这是因为纤维本身是带负电的,当体系中存在 Ca^{2+} 时, Ca^{2+} 并不会全部吸附在水性油墨颗粒上,会有少量的 Ca^{2+} 吸附在纤维上,导致相同 CaCl_2 浓度下水性油墨颗粒的 Zeta 电位和粒径变化幅度比未添加纤维时小,同时纤维的存在也会阻碍水性油墨颗粒之间的絮聚。不同 CaCl_2 浓度下纸浆纤维的光学性能见图 5。可见, Ca^{2+} 能够改善水性油墨存在体系下纸浆纤维的光学性能,在 Ca^{2+} 浓度为 0.30 mol/L 时纸浆纤维的白度最高,达到 84.23%。

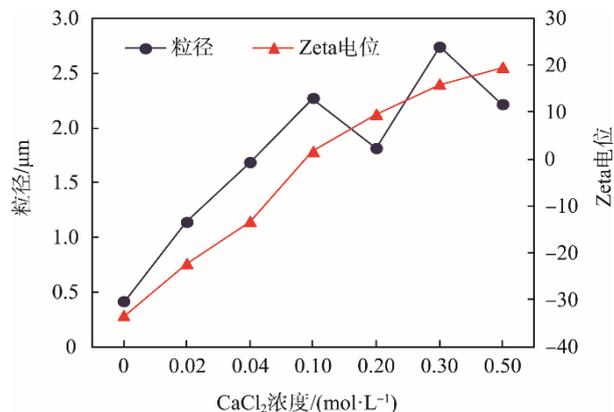


图 4 纤维存在时 CaCl_2 浓度对水性油墨颗粒粒径和 Zeta 电位的影响

Fig.4 Effect of CaCl_2 concentration on water-based ink particle size and Zeta potential with fibers

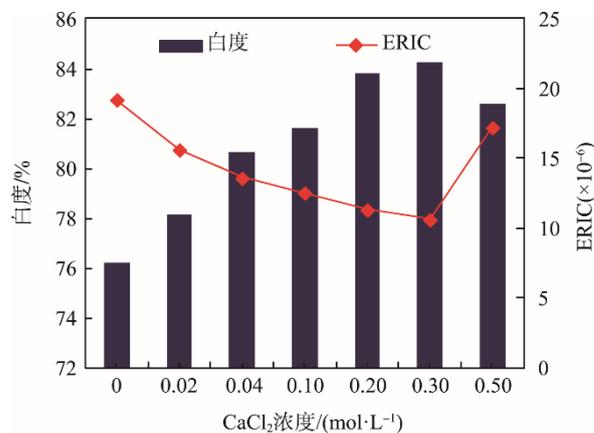


图 5 不同 CaCl_2 浓度下纸浆纤维的光学性能

Fig.5 Optical properties of pulp fibers under different CaCl_2 concentrations

2.2 不同浓度 CTAB 对水性油墨颗粒的影响

2.2.1 CTAB 浓度对水性油墨颗粒 Zeta 电位和粒径的影响

CTAB 是一种阳离子表面活性剂,加入到油墨体系后,一方面可中和油墨颗粒表面的负电荷,降低颗粒间的电荷斥力,另一方面其疏水链端指向液相体系会增加油墨颗粒表面的疏水性能。同时,CTAB 能够起到吸附架桥的作用,促进水性油墨的絮聚^[13,25]。

不同 CTAB 浓度下水性油墨颗粒粒径和 Zeta 电位的变化见图 6。当 CTAB 从 0 增加到 0.12 mmol/L 时,随着 CTAB 浓度的增加,如图 7b 所示,表面活性剂 CTAB 带正电的亲水基吸附到带负电的油墨颗粒表面,中和水性油墨颗粒表面的负电荷,Zeta 电位绝对值不断下降,水性油墨颗粒之间碰撞几率增加,颗粒尺寸不断增加。当 CTAB 浓度为 0.12 mmol/L 时,水性油墨颗粒的 Zeta 电位为 2.21 mV,此时油墨之间的斥力最小,粒径最大,为 1.0 μm 。如图 7c 所示,

吸附在油墨颗粒上的 CTAB 还能同时黏附另一个油墨颗粒的空白处,起到架桥的作用,很大程度上促进了油墨颗粒的絮聚。除此之外,CTAB 的疏水链在油墨颗粒表面形成一定程度的疏水区,也阻止了水性油墨吸附于亲水性的纤维上。随着 CTAB 浓度的继续增加,当其浓度大于 0.12 mmol/L 时,如图 7d 所示,CTAB 在水相中达到临界胶束浓度,油墨颗粒表面基本被表面活性剂覆盖,水性油墨颗粒表面的负电性发生逆转,颗粒之间的斥力会随着 CTAB 的加入不断增加,使得水性油墨体系更加稳定,不利于水性油墨的絮聚,水性油墨的粒径开始逐渐减小。综上,在该实验条件下,使得水性油墨絮聚程度最大的 CTAB 浓度为 0.12 mmol/L。

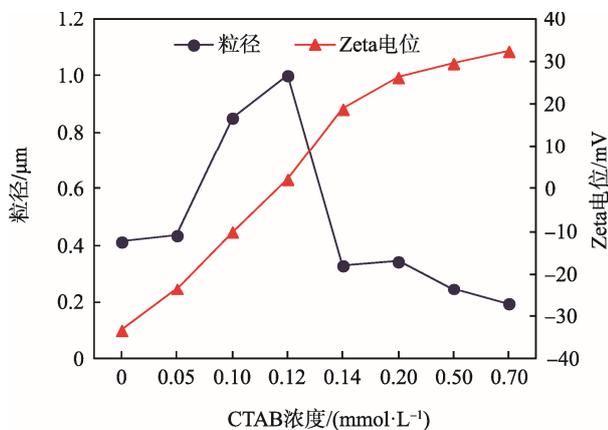


图 6 CTAB 浓度对水性油墨颗粒粒径和 Zeta 电位的影响
Fig.6 Effect of CTAB concentration on water-based ink particle size and Zeta potential

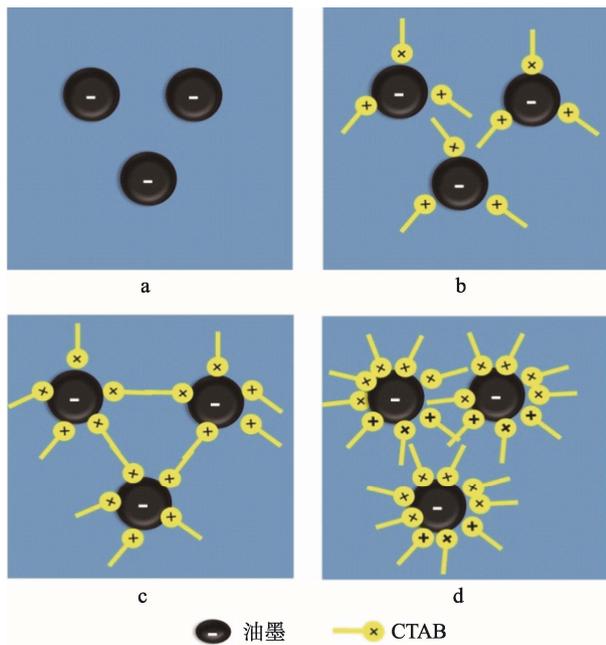


图 7 CTAB 对水性油墨颗粒的絮聚作用机理
Fig.7 Flocculation mechanism of CTAB on water-based ink particles

2.2.2 添加纤维后 CTAB 对水性油墨颗粒 Zeta 电位和粒径的影响

有纤维存在时不同 CTAB 浓度下水性油墨颗粒的粒径和 Zeta 电位的变化见图 8。可见,水性油墨颗粒的 Zeta 电位变化趋势与不添加纤维时一致,但是其粒径没有显著变化,这可能是因为大部分 CTAB 分子在纤维与油墨颗粒之间起架桥作用(见图 9),从而使油墨与纤维连在一起,这样并不利于水性油墨的絮聚,因此在添加纤维时,CTAB 对增加水性油墨的尺寸并没有明显效果。CTAB 的存在并不能提高纸浆纤维的白度,也不能降低其残余油墨量,反而有负面效果,这也正是因为 CTAB 在纤维与油墨之间的架桥作用,导致其光学性能降低,见图 10。

2.3 pH 值对水性油墨颗粒的影响

2.3.1 pH 值对水性油墨颗粒 Zeta 电位和粒径的影响

实验采用的是以丙烯酸树脂为连接料的碱性水性油墨,对 pH 值非常敏感。水性油墨颗粒在碱性条件下其连接料上的 -COOH 会变成 -COO⁻,这就会增加油墨颗粒的溶解性,水性油墨颗粒的负电性也会增加^[14],见图 11。

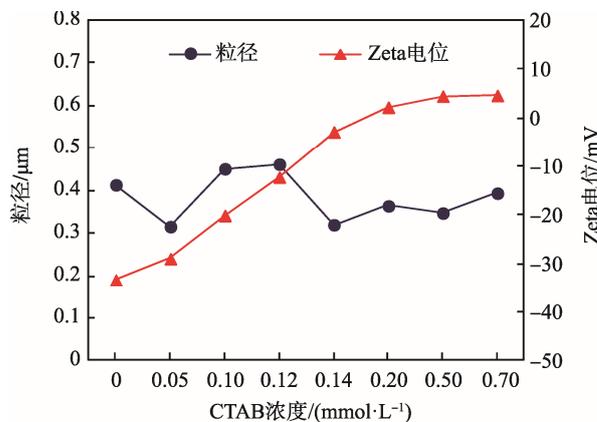


图 8 纤维存在时 CTAB 浓度对水性油墨颗粒粒径和 Zeta 电位的影响

Fig.8 Effect of CTAB concentration on water-based ink particle size and Zeta potential with fibers

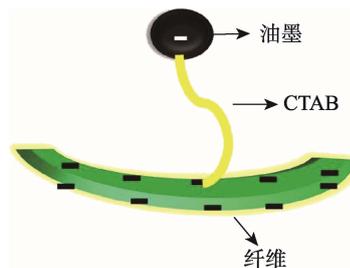


图 9 CTAB 与水性油墨颗粒、纤维之间的相互作用
Fig.9 Interaction between CTAB and water-based ink particles and fibers

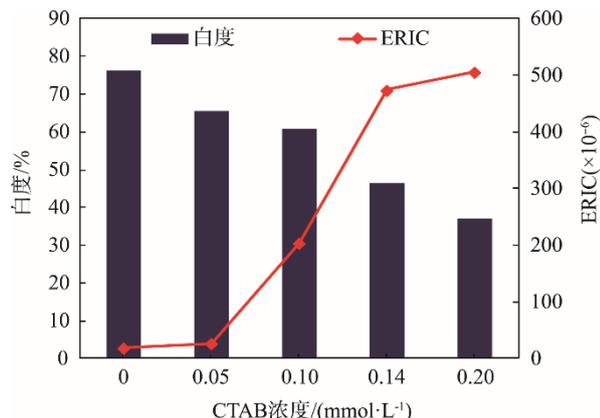


图 10 不同 CTAB 浓度下纸浆纤维的光学性能
Fig.10 Optical properties of pulp fibers under different CTAB concentrations

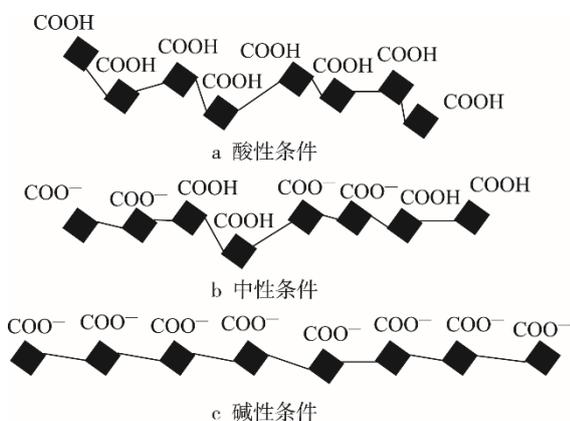


图 11 不同 pH 值条件下水性油墨连接料的结构
Fig.11 Connection structure of water-based ink under different pH values

不同 pH 条件下水性油墨 Zeta 电位和粒径的变化见图 12。没有调节 pH 值的水性油墨呈负电性，其 Zeta 电位为 -41.40 mV，如图 13a 所示，此时油墨之间的斥力使得水性油墨之间相互排斥，处于稳定状态。当体系酸性较强时，H⁺在油墨粒子表面会发生强烈的特性吸附，使得水性油墨吸附层的负电性降低，如图 13b 所示，油墨之间的排斥力降低，趋向于絮聚状态。当 pH=5 时，水性油墨的 Zeta 电位为 -2.40 mV，在实验所采用的 pH 值中，该条件下的水性油墨之间的斥力最小，有利于水性油墨之间的絮聚。随着 pH 的升高，水性油墨的连接料会不断溶解，水性油墨颗粒尺寸不断减小，同时 pH 值的升高使得水性油墨的负电性越来越强，油墨之间斥力的增加也导致水性油墨颗粒更加稳定、不易絮聚。

2.3.2 添加纤维后 pH 对水性油墨颗粒 Zeta 电位和粒径的影响

纤维存在时不同 pH 值下水性油墨颗粒粒径和 Zeta 电位的变化见图 14。如图 13 所示，水性油墨颗粒的 Zeta 电位、粒径变化趋势与不添加纤维时一致，但由于纤维的存在，两者的变化幅度没有不添加纤维

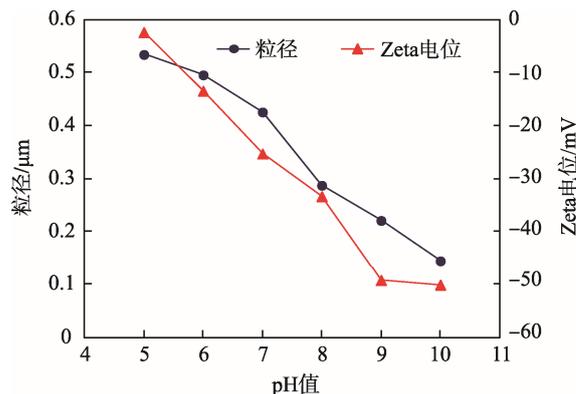


图 12 不同 pH 值对水性油墨粒径和 Zeta 电位的影响
Fig.12 Effect of different pH values on water-based ink particle size and Zeta potential

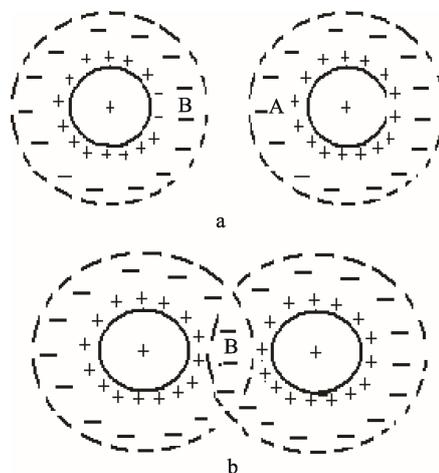


图 13 电荷量不同的水性油墨颗粒间的相互作用
Fig.13 Interaction between water-based ink particles with different charges

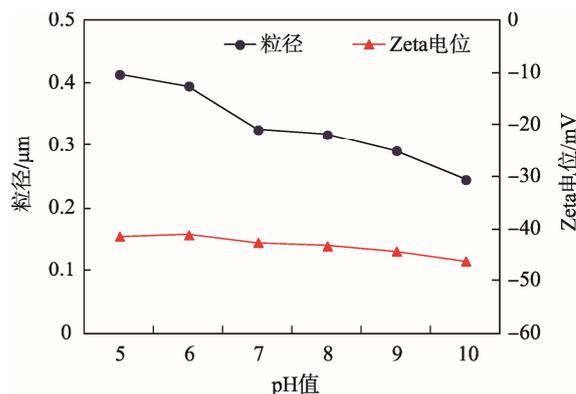


图 14 纤维存在时不同 pH 值对水性油墨颗粒粒径和 Zeta 电位的影响
Fig.14 Effect of different pH values on water-based ink particle size and Zeta potential with fibers

时的大。不同 pH 条件下纸浆纤维的光学性能见图 15。随着 pH 值的增加，水性油墨颗粒不断变小，其中的颜料粒子不断暴露出来，这些小颗粒的水性油墨很容易进入纤维的细胞腔内部或者沉积在纤维上，导致其光学性能的降低^[26]。在实际碎浆过程中，为了保证纤

纤维的充分润胀,碎浆条件一般是在碱性条件下,所以权衡两者既要使得纤维润胀分散,也要使的水性油墨的粒径不至于太小,应把碎浆条件调至中性环境。

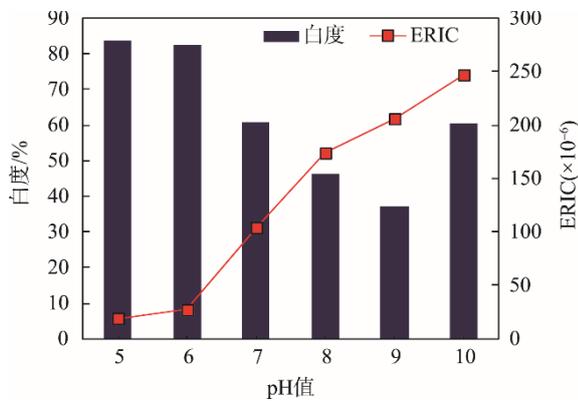


图15 不同 pH 条件下纸浆纤维的光学性能
Fig.15 Optical properties of pulp fibers under different pH values

3 结语

采用 CaCl_2 , CTAB 以及改变体系的 pH 值均可增加水性油墨颗粒的粒径,以改善在水性油墨印刷废纸回用过程中和废水处理过程中,由于水性油墨颗粒粒径过小造成的纸浆纤维光学性能差以及废水处理困难的问题。在模拟的水性油墨颗粒废水实验中,0.20 mol/L 的 CaCl_2 能使 0.4 μm 的水性油墨粒径增加至 3.8 μm , 0.12 mmol/L 的 CTAB 能使水性油墨粒径增加至 1 μm , pH 值越低,水性油墨颗粒的絮聚程度越大。然而,纤维的存在会影响这些化学助剂的效果,添加纤维时使得油墨颗粒粒径最大的 Ca^{2+} 浓度为 0.30 mol/L, 油墨颗粒粒径为 2.7 μm , 此条件下 Ca^{2+} 能够改善水性油墨存在体系下纸浆纤维的光学性能,白度可由 76.32% 增加至 84.23%; 但 CTAB 在纤维存在时,会在水性油墨与纤维之间起到一定的连接架桥作用,会加剧水性油墨在纤维上的吸附,并不能有效改善纸浆纤维的光学性能; 由于在碎浆时纤维与油墨容易在碱性条件下分离,而酸性条件下能增加水性油墨的粒径,降低油墨颗粒在纤维上的沉积,增加纸浆的光学性能,因此权衡两者,在实际的碎浆过程中,水性油墨的碎浆过程一般在中性条件下进行。

参考文献:

- [1] 王岩. 2017 年我国浆纸市场分析(I)纸张市场[J]. 造纸信息, 2018(9): 74—81.
WANG Yan. Analysis of Pulp and Paper Market in 2017[J]. Pulp and Paper Information, 2018(9): 74—81.
- [2] 何丽. 水性油墨的现状以及发展分析[J]. 纸和造纸, 2017, 36(5): 47—49.
- [3] 曹瑞春, 魏先福, 王琪, 等. 水性油墨分散技术研究进展[J]. 精细化工, 2017, 34(3): 241—249.
CAO Rui-chun, WEI Xian-fu, WANG Qi, et al. Research Progress on Dispersion Technique of Water-based Ink[J]. Fine Chemicals, 2017, 34(3): 241—249.
- [4] 王杨勇. 水性油墨用苯乙烯—丙烯酸树脂的合成研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
WANG Yang-yong. Research on Synthesis of Styrene-acrylic Adhesive Resin for Water-based Ink[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [5] HOOPER C, DANEALU C, DORRIS G M. Deinking of New Water-based Gravure Ink[J]. Pulp and Paper Canada, 1996, 97(8): 28.
- [6] BEN Y, DAGENAIS M, DORRIS G M. Irreversible Ink Redeposition during Repulping. Part I: Model Deinking Systems[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2000, 26(3): 83—89.
- [7] 苗庆显, 秦梦华, 徐清华. 废纸造纸废水处理技术的现状与发展[J]. 中国造纸, 2005 (12): 55—58.
MIAO Qing-xian, QIN Meng-hua, XU Qing-hua. The Current Status and Development of Effluent Treatment Technique in Wastepaper Recycling[J]. China Pulp and Paper, 2005(12): 55—58.
- [8] FERNANDEZ E O, HODGSON K T. Stabilization Mechanisms of Water-based Newsprint Ink[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1996, 22(11): 452—456.
- [9] FERNANDEZ E O, HODGSON K T. Deinking Flexographic-printed Papers: Destabilization of Flexographic Ink Dispersions with Copper Compounds[J]. Tappi Journal, 2013, 12(10): 9—15.
- [10] HAMADA H, BOUSFIELD D W. Effect of Cationic Additives on Ink Penetration[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2009, 35(3): 118—122.
- [11] DORRIS G M, NGUYEN N. Flotation of Model Inks. II: Flexo Ink Dispersions without Fibres[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1995, 21(2): 55—62.
- [12] 胡硕, 孙广卫, 任静, 等. 盐在水性油墨浮选中的作用[J]. 大连工业大学学报, 2014, 33(5): 333—336.
HU Shuo, SUN Guang-wei, REN Jing, et al. Effect of Salt on Water-based Ink Deinking[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2014, 33(5): 333.
- [13] 张学铭, 何北海, 李军荣, 等. pH 值和金属阳离子对水性油墨胶体稳定性的影响[J]. 中国造纸学报, 2007, 22(1): 59—62.
ZHANG Xue-ming, HE Bei-hai, LI Jun-rong, et al. Effect of Inorganic Electrolytes on the Colloidal Stability of Water-based Inks[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2007, 22(1): 59—62.
- [14] GECOL H, SCAMEHORN J F, CHRISTIAN S D, et al. Use of Surfactants to Remove Water-based Inks from Plastic Film: Effect of Calcium Ion Concentration and Length of Surfactant Hydrophobe[J]. Colloid and

- Polymer Science, 2004, 283(2): 154—163.
- [15] RAVI K, SCHRINNER T, GROSSMANN H, et al. Improving Adsorption Deinking by Identifying the Optimum Balance between Polymer Beads and Deinking Chemistry[J]. BioResources, 2016, 11(1): 1664—1671.
- [16] 张学铭, 何北海, 李军荣, 等. 表面活性剂对水性油墨胶体稳定性的影响[J]. 精细化工, 2007, 24(4): 332—335.
- ZHANG Xue-ming, HE Bei-hai, LI Jun-rong, et al. Effects of Surfactants on the Colloid Stability of Water-based Inks[J]. Fine Chemicals, 2007, 24(4): 332—335.
- [17] 周岱子, 宋胜梅, 董川. 水性油墨发展综述[J]. 化工科技市场, 2007, 30(12): 6—10.
- ZHOU Dai-zi, SONG Sheng-mei, DONG Chuan. The Review and Prospect of Water-based Ink[J]. Chemical Technology Market, 2007, 30(12): 6—10.
- [18] FORSSTROM J, WAGBER L. Influence of Different Storage Conditions on Deinking Efficiency of Water-based Flexographic Ink from Model Cellulose Surfaces and Sheets[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2004, 19(2): 250—256.
- [19] 雷龙, 冯文英. 旧报纸脱墨的研究进展[J]. 中国造纸, 2014, 33(9): 62—69.
- LEI Long, FENG Wen-ying. Research Progress of Old Newspaper Deinking[J]. China Pulp and Paper, 2014, 33(9): 62—69.
- [20] 徐嵘, 刘超, 程皓, 等. 脱墨效果评价中试样浆页成形方案的优化[J]. 中华纸业, 2016(4): 23—28.
- XU Rong, LIU Chao, CHENG Hao, et al. Optimization of Sheet-forming Parameters for Deinking Effect Evaluation of DIP Production Line[J]. China Pulp and Paper Industry, 2016(4): 23—28.
- [21] 雷龙, 冯文英. ONP 脱墨效果的高效评价方法[J]. 纸和造纸, 2014(12): 57—60.
- LEI Long, FENG Wen-ying. Efficient Evaluation Methods of ONP Deinking Efficiency[J]. Paper and Papermaking, 2014(12): 57—60.
- [22] 陈庆蔚. 当代废纸处理技术、方法的最佳化[J]. 中华纸业, 2009, 30(3): 61—66.
- CHEN Qing-wei. Optimization of Waste Paper Treatment Technology and Method[J]. China Pulp and Paper Industry, 2009, 30(3): 61—66.
- [23] 孙迎林, 闵凡飞, 陈晨, 等. 金属阳离子在煤泥颗粒表面上吸附机理研究现状[J]. 矿产综合利用, 2015(1): 14—17.
- SUN Ying-lin, MIN Fan-fei, CHEN Chen, et al. Research Status about the Adsorption Characteristics of the Metal Cations of the Coagulant in the Coal Slurry[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(1): 14—17.
- [24] 王慧云, 全先高, 石茂建, 等. PAFSi-PAM⁺-CTAB 复合体系在胜利油田钻井废水处理中的应用[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2011, 35(3): 163—167.
- WANG Hui-yun, JIN Xian-gao, SHI Mao-jian, et al. Application of Composite Flocculant PAFSi-PAM⁺-CTAB to Treatment of Drilling Waste Water from Shengli Oilfield[J]. Journal of China University of Petroleum, 2011, 35(3): 163—167.
- [25] 刘传富, 邱化玉. 脱墨用表面活性剂的种类、作用及其应用[J]. 中国造纸, 2003(4): 48—51.
- LIU Chuan-fu, QIU Hua-yun. The Main Kinds, Function and Application Trend of Surfactants for Deinking[J]. China Pulp and Paper, 2003(4): 48—51.
- [26] LANITINEN O T, KEMPPAINEN K, STOOR T, et al. Fractionation of Pulp and Paper Particles Selectively by Size[J]. Bio Resources, 2011, 6(1): 672—685.