

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21C 5/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580019741.3

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100591841C

[22] 申请日 2005. 6. 16

[21] 申请号 200580019741.3

[30] 优先权

[32] 2004. 6. 16 [33] FI [31] 20040833

[86] 国际申请 PCT/FI2005/000283 2005. 6. 16

[87] 国际公布 WO2005/124016 英 2005. 12. 29

[85] 进入国家阶段日期 2006. 12. 15

[73] 专利权人 凯米罗总公司

地址 芬兰赫尔辛基

[72] 发明人 B·霍拉切克 J·耶凯雷

M·斯韦德曼

[56] 参考文献

EP0708199A1 1996. 4. 24

US5660684A 1997. 8. 26

WO96/08598A1 1996. 3. 21

US4347099A 1982. 8. 31

CN1066792C 2001. 6. 6

审查员 王 飞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图 4 页

[54] 发明名称

废纸脱墨方法

[57] 摘要

本发明涉及废纸脱墨方法，该方法包括在碱性含水介质中在包括聚羧酸盐聚合物形式的 Ca 结合型聚合物的第一种聚合物(A)和包括聚 α -羟基丙烯酸或它的盐或相应聚内酯的第二种聚合物(B)存在下用过氧化物化合物处理该废纸，该方法另外包括用至少一种非离子型表面活性剂或用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的至少一种结合物处理该废纸以便促进油墨脱离和/或油墨去除。

1. 废纸脱墨方法, 包括在碱性含水介质中在聚合物存在下用过氧化物处理废纸, 该方法包括引入聚合物溶液形式的聚合物, 该聚合物溶液具有至多 7 的 pH 和含有包括一种呈现属于丙烯酸和/或甲基丙烯酸与马来酸或衣康酸的共聚物的聚羧酸盐聚合物形式的 Ca 结合型聚合物的第一种聚合物 (A) 和包括聚 α -羟基丙烯酸或它的盐或相应聚内酯的第二种聚合物 (B), 该方法另外包括用至少一种非离子型表面活性剂或用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的至少一种结合物处理该废纸以便促进油墨脱离和/或油墨去除。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 Ca 结合型聚合物是粗聚羧酸盐聚合物 (A) 的形式。

3. 权利要求 2 的方法, 其中 Ca 结合型粗聚羧酸盐聚合物 (A) 包括从丙烯酸和/或甲基丙烯酸与马来酸或衣康酸共聚合反应获得的粗聚合物, 该粗聚合物具有低于 7 的 pH。

4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中聚合物溶液具有至多 6 的 pH。

5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中第一种聚合物 (A) 具有至少 4000 的分子量, 和第二聚合物 (B) 具有至少 5000 的分子量。

6. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中第一种聚合物 (A) 包括丙烯酸和/或甲基丙烯酸与马来酸或衣康酸的共聚物, 其中丙烯酸和/或甲基丙烯酸与马来酸或衣康酸的摩尔比率是 80 : 20 到 20 : 80。

7. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中第二种聚合物 (B) 的份额是第一种聚合物 (A) 和第二种聚合物 (B) 的总量的 1 - 50wt%。

8. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中聚合物 (A) 和 (B) 的量是干燥废纸纸浆的 0.01 - 0.5wt%。

9. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中聚合物 (A) 和 (B) 的添加点接近于过氧化物化合物和碱性化合物的添加点。

10. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中在含水介质中在聚合物 (A) 和 (B) 存在下用过氧化物化合物的处理能够在制浆机中和/或在漂白步骤中进行

行。

11. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中用非离子型表面活性剂的处理或用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物的处理是在制浆机中进行, 之后是一个或多个浮选和/或洗涤步骤。

12. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中用非离子型表面活性剂的处理或用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物的处理是在一个或多个浮选和/或洗涤步骤中进行。

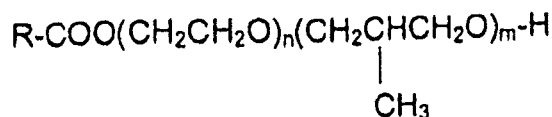
13. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中用非离子型表面活性剂的处理或用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物的处理是同时在制浆机中和在一个或多个浮选和/或洗涤步骤中进行, 其中在该制浆机中和在浮选和/或洗涤步骤中使用的非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物是相同的或不同的。

14. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物包括至多 50wt% 的脂肪酸或它的盐。

15. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中该方法包括至少一个过氧化物漂白步骤, 接着是在脂肪酸或它的盐存在下或在非离子型表面活性剂存在下或在非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物存在下进行的一个或多个浮选和/或洗涤步骤。

16. 权利要求 15 的方法, 其中该浮选和/或洗涤步骤是在用量不超过在脱墨方法中所用表面活性剂总量的 90wt% 的脂肪酸或它的盐存在下进行。

17. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中非离子型表面活性剂包括以下通式的脂肪酸衍生物

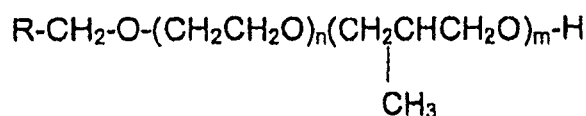


其中 R 是具有 C₅-C₂₁ 碳原子的脂肪酸烷基,

n 是环氧乙烷单元的平均数并且是 5 到 100, 和

m 是环氧丙烷单元的平均数并且是 0 到 30。

18. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中非离子型表面活性剂包括以下通式的脂肪醇衍生物



其中 R 是具有 C₅-C₂₁ 碳原子的脂肪醇烷基,

n 是环氧乙烷单元的平均数并且是 5 到 100, 和

m 是环氧丙烷单元的平均数并且是 0 到 30。

19. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物的总量是干燥废纸的 0.001 - 1.5wt%。

20. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中废纸是再循环利用的纸, 后者包括基本上无木浆的混合办公废纸和/或含木浆的旧新闻纸和/或旧杂志。

21. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中废纸是主要包括无木浆的混合办公废纸的回收纸, 该方法包括在制浆机中在非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物存在下处理该混合办公废纸, 随后进行浮选和/或洗涤以除去油墨, 然后在含水碱性介质中在第一种聚合物(A)和第二种聚合物(B)存在下用过氧化物化合物漂白。

22. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中废纸是主要包括无木浆的混合办公废纸的回收纸, 和其中该方法能够生产出具有低灰分含量的脱墨废纸浆, 该含量低于干纸浆的 10wt%。

23. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中该废纸是包括含木浆的旧新闻纸和/或旧杂志的回收纸, 该方法包括在制浆机中在含水碱性介质之中在第一种聚合物(A), 第二种聚合物(B), 和非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物存在下用过氧化物化合物处理旧新闻纸和/或旧杂志, 接着进行一个或多个浮选和/或洗涤步骤以除去油墨, 和任选地使用过氧化物化合物在含水碱性介质中, 任选在第一种聚合物(A)和第二种聚合物(B)存在下和/或使用连二亚硫酸盐进行漂白。

24. 权利要求 1 或 2 的方法，其中该方法包括第一个过氧化物漂白步骤，之后一个或多个浮选和/或洗涤步骤和第二个漂白步骤。

废纸脱墨方法

本发明的领域

本发明涉及化学脱墨方法，其中所用的特殊的过氧化物稳定剂包含一种钙结合型聚合物和一种包含聚(α -羟基丙烯酸)的碱金属盐或相应聚内酯的聚合物以及另外代替硅酸钠(水玻璃)的非离子型表面活性剂和脂肪酸表面活性剂。该方法生产含有低灰分的脱墨废纸浆，后者能够用于生产高等级的绵纸和高级纸。

本发明的背景

过去废纸的脱墨主要是为了获得供新闻纸生产用的便宜原材料。在北美洲中，采用洗涤系统。在欧洲中使用浮选系统，它在废纸的再制浆中使用碱，硅酸钠和过氧化氢。这一类型的脱墨通常不包括在主要脱墨系统中的任何漂白阶段，但可能有使用连二亚硫酸钠的后漂白。在过去的十年中脱墨废纸浆(DIP)越来越多地用作较高等级纸如超级研光(SC)和轻量涂层(LWC)纸的原材料，这些纸张可用于杂志、图书等，和用于基本上无木浆的高级纸张的生产中以及用于绵纸生产中。这意味着具有高清洁度要求的更高光亮度目标。浮选脱墨和用还包括碱性过氧化氢漂白阶段的两个浮选阶段的浮选脱墨越来越盛行。

为了从再制浆的废纸中分离油墨，添加碱溶胀纤维和添加过氧化氢防止碱致黑。添加硅酸钠(水玻璃来缓冲该体系，使过氧化物稳定化，收集油墨和防止油墨颗粒再沉积在纤维上。在无木浆(WF)纸如办公用纸的脱墨中，过氧化氢和硅酸钠(水玻璃)很少使用。为了从再浆化废纸中收集崩解油墨，脂肪酸(作为它们的钙皂)用作油墨收集剂。在过去钙是独立地添加，但是因为目前废纸含有大量的含钙颜料和填料，钙盐的单独添加几乎不再需要。另外硬水和水循环的闭合都有助于钙的包含。

当前最常用的废纸脱墨方法是浮选脱墨。系统的构型主要取决于

原材料和取决于脱墨废纸浆的最终用途。

最常用的系统覆盖下面单元。在用于缓冲和油墨分散的碱和硅酸盐存在下和在用于减少纸浆的碱致黑的过氧化氢存在下对废纸进行碱再制浆。表面活性剂也通常被添加到制浆设备中。这仍然常常是脂肪酸，后者需要呈现钙盐形式，以便收集崩解的油墨颗粒，虽然非离子的合成表面活性剂也可使用。在再制浆之后，接着是清洗和过筛段。在这一装置之后有第一浮选装置，浮选 I，其中还能够添加表面活性剂。在清洗和筛选之后，捏合机或解胶器(disperger)用于脱离更多残留油墨。如果脱墨废纸浆需要更高的光亮度，例如如果脱墨废纸浆不用于新闻纸，而是例如用作 SC 或 LWC 纸的原材料或如果混合的办公废纸用作原材料，则接着有碱性过氧化氢漂白阶段，在此之后有浮选 II。在这之后跟有还原性连二亚硫酸钠漂白阶段，当脱墨废纸浆预计用于新闻纸生产时这是常常采用的，并且该方法不包括过氧化物漂白阶段。该脱墨还可以在仅仅一个浮选阶段中进行并且当在绵纸纸中低灰含量对于绵纸性能是重要的时该方法也能够包括洗涤阶段，后者在脱墨废纸浆用于绵纸生产时是非常常见的。当有色纸被脱墨时最后的漂白阶段也可以通过还原性甲脒亚磺酸钠(FAS)来进行，以实现有效的脱色。如果 DIP 的生产连接到造纸厂，则引入到 DIP 工艺中的水是来自造纸厂的所谓的白水。具有两个浮选装置的 DIP 厂通常包括两个回收水环路，现在最常常也包括用于清洁再循环水的微粒浮选装置。

普通的脱黑方法也能够是自没有过氧化氢的情况下进行再制浆的工艺，但是在废纸的再制浆和清洗和过筛段之后有解胶器/捏合机或浸泡塔。纸浆的漂白是在解胶器中或在浸泡塔中进行，之后有仅仅一个浮选装置。当旧的新闻纸或当旧新闻纸和杂志被脱墨时最常常采用这一系统，以便生产供新闻纸生产用的纸浆。

对于每一种特殊应用，该 DIP 具有某个光亮度目标，但是在脱墨中的重要参数是残留油墨含量，污点计数或面积和产率。对于尽可能高产率的生产效率，目标纸浆性能是追求指标，以便获得良好的经济合理性。这意味着在原材料废纸中存在的微细物和颜料和填料的尽可

能少的损失。当制造绵纸时情况不总是这样，因为不同的绵纸具有特定的低灰分要求。其中的一部分是通过选择含有低灰分的废纸如含有低灰分的办公废纸作为原材料来实现的。因为纸在变化，用于绵纸生产的 DIP 方法总是包括一个或多个洗涤阶段，这将通过除去填料和颜料而降低产率。

同样也在办公废纸脱墨中，通常所谓的混合办公废纸 (MOW)，它含有最高含 10-15% 木浆的等级和其它纤维材料如不同的纸板材料，低灰含量也是目标，因为矿物填料和颜料不利地影响高光亮度要求和其它纸浆性能。同样，在旧报纸 (ONP) 和旧杂志纸 (OMP) 原料脱墨以便生产供 SC 和 LWC 纸生产用的脱墨废纸浆时，低灰含量也是目标，因为灰分不利地影响强度性能。

以上没有提及的大量不同的设备能够用于脱墨方法中。

一般下面化学品用于脱墨：

碱用于再制浆中以便溶胀该纤维和因此缓和油墨从纤维上的脱离。

硅酸钠 (水玻璃) 用于缓冲该体系，用于油墨从纤维上的分散，油墨聚结，防止油墨再沉积和防止所使用过氧化物的分解。

过氧化氢抵抗由碱引起的致黑。过氧化氢也是在单独的漂白阶段中使用。

浮选剂，即表面活性剂用于收集油墨。

发泡剂，如果需要，改进油墨收集剂在分离泡沫时的功能。

钙离子有利于获得收集剂性能，当脂肪酸用作油墨收集剂时。

螯合剂防止过氧化氢被过渡金属离子分解。

生物杀伤剂或抗催化剂用于抑制过氧化氢被催化酶分解。

当进行脱墨特性研究时所使用的常用术语是：

ERIC (有效残留油墨浓度)，ppm。

Hyperwash，特殊的有效洗涤，其中松散结合的油墨能够被除去和对于纸浆进行的测量用于描述纯脱墨废纸浆。

污物或污点计数以及面积或图像分析描述了由残留油墨等引起的

污染。

光亮度或 R 457 值。

纸浆的产率，基于废纸的用量。

与硅酸钠的使用有关的问题和现有技术发展现状。

正如早已描述的，水玻璃大量地用于废纸脱墨，归因于许多有益的性能。水玻璃也引起许多问题，因为它引起非常容易地沉积，尤其在纤维行列中存在钙的情况下，以及硅酸盐随含水纸浆从纤维行列中携带出来能够在造纸机中引起运行性问题。因此有利的是替代该硅酸盐，但还没有继承者。

用作油墨收集剂的表面活性剂能够被分成下列种类：

阴离子表面活性剂，包括皂，直链烷基苯磺酸盐 (LAS)，脂肪醇硫酸盐 (FAS) 和脂肪醇醚硫酸盐 (FEAS)。

阳离子表面活性剂，包括季铵化合物 (QAC)。

两性表面活性剂，包括两性表面活性剂 (AMPH)。

非离子型表面活性剂，包括脂肪醇乙氧基化物 (FAEO) 和丙氧基化物 (FAPO) 和它们的结合物 (FAEPO)，壬基苯酚乙氧基化物 (NPEO)，和其它表面活性剂，如烷氧基化聚酯，脂肪酸乙氧基化物和丙氧基化物，乙氧基化植物油等等。

至少当旧新闻纸 (ONP) 和旧杂志 (OMG) 被脱墨时皂仍然是占优势的表面活性剂，但它需要钙离子以使用作油墨收集剂，但是当脱墨废纸浆用于造纸时钙皂尤其具有引起沉积问题和不利地影响纸片性能的缺点。全部其它表面活性剂也具有一些缺点，但是它们用于特殊的应用中，例如用于混合办公废纸 (MOW) 的脱墨中，用于绵纸生产等中和用于一些国家中，以及当获得某些利益和通常的缺点如填料的降低收率不重要时与某些类型的设备相结合。

聚(α -羟基丙烯酸)钠盐 (PHAS) 和相应聚内酯在 ONP 和 OMG 混合物的脱墨中的使用已公开于 US 专利 4,347,099 (Solvay, 1976) 中。该脱墨已经在脂肪酸的存在下在特定的硬度下和还在发泡剂的存在下进行。

在 US 4,347,099 中也阐明, PHAS 和油墨收集剂能够完全省略, 以及使用聚丙烯酸代替 PHAS。已经测量的仅有性能是光亮度和过氧化氢消耗, 连同 pH 一道。该脱墨是复杂过程以及其它参数如产率, 残留油墨的量和污点面积应该测量, 以便分析脱黑过程的特性。也能够指出, 不同的脱墨体系是所使用的废纸所特定的和有时也是用于印刷该纸的油墨所特定的。除了所需的纸浆性能之外, 在脱墨方法中的产率是非常重要的因素, 因为该产率确定了该方法的成本效率的一部分。当仅仅基于旧新闻纸的 ONP 被脱墨时, 能够获得 90-95% 的产率。当含有填料和矿物颜料的废纸, 即 OMG, 与 ONP 一起使用时, 获得 85% 的平均产率, 而从这一类型的原料制造供绵纸生产用的脱墨废纸浆时该产率能够低到 50%。在无木浆的等级纸的脱墨中, 该产率并不总是非常重要的, 例如当脱墨废纸浆用于制造无涂层的高级纸时。人们尝试确保最终产品纸的良好性能, 和因此作为灰分含量测量的填料和颜料含量应该是较低的。这意味着该产率能够低于 80%, 这取决于所试验的原材料废纸的最初填料和颜料含量。

本发明的概述

现已惊人地发现, PHAS 加上作为过氧化物稳定剂的钙结合型聚合物和特殊表面活性剂所得到的结合物能够高效地用于办公废纸的脱墨、用于没有硅酸钠的脱墨废纸浆漂白和用于含有机械纸浆的废纸的脱墨以生产绵纸。PHAS 和钙结合型聚合物的使用已经描述在申请人的国际专利申请 PCT/FI2004/000009 和 PCT/FI2004/000010 中。

如果脂肪酸基的表面活性剂用于该脱墨中, 则它需要是钙盐以便成为有效的油墨收集剂。PHAS 将结合钙和同时变成对过氧化氢更无效率的稳定剂。这一功能能够通过引入聚合物来改进, 后者将比 PHAS 更有效地结合钙。这方面的原因是未知的, 因为虽然添加了具有较高的钙结合能力的聚合物, 但是这一添加量不足以结合全部的钙和因此有阻隔的钙被 PHAS 束缚和使之无效。然而已经发现, 在脂肪酸存在下, 含有 PHAS 和 PHAS 的聚合物组合物不会得到乳状产品如水玻璃, 但是该体系也含有沉淀。

如果脂肪酸基的收集剂用于该脱黑方法中，由于某种原因 PHAS 或 PHAS 与钙结合型聚合物的结合物将使脂肪酸表面活性剂变成不太有效的油墨收集剂并且当不使用硅酸钠时变成不太有效的浮选剂。为此的原因不是已知的，因为至少在 OMG 的脱墨中，有大量的钙可用于产生脂肪酸钙皂。已经发现，在碱性环境中 PHAS 以及 PHAS 与聚羧酸盐聚合物的结合物在脂肪酸存在下至少部分地开始沉淀。这能够是 PHAS 与聚合物结合物在具有高钙含量的体系中的低效率的原因，它是在 ONP 和 OMG 的混合物脱墨中的和在含有填料的无木浆的废纸的脱墨中的第一浮选阶段中常常遇到的。

通过使用更中性的油墨收集剂浮选剂，所发明的体系能够以目标产率得到就纸浆性能而言良好的脱墨废纸浆并且避免硅酸钠的诸多缺点。

用作根据本发明的油墨收集剂表面活性剂是非离子型表面活性剂，优选是已经由底物与环氧乙烷或环氧丙烷或者与环氧乙烷和环氧丙烷两者进行反应所获得的脂肪醇乙氧基化物和丙氧基化物及脂肪酸乙氧基化物和丙氧基化物，而且上述物质与脂肪酸按某种比率的混合物都能够使用，尤其当在体系中的钙含量不是很高时，例如不超过 1000 ppm。

该体系也能够有利地用于不含大量机械纸张的办公废纸的脱墨，当需要低灰含量时。本发明还可以有利地用于有高填料和颜料含量的含有机纤维的废纸（例如新闻纸、杂志纸和它们的混合物）的脱墨中以制造绵纸纸的原材料纸浆，因为所发明的体系具有充分漂浮填料和矿物颜料的性能，当使用含有机纤维的废纸时。因此该脱墨废纸浆具有低的灰分含量，它是在绵纸生产中的柔软度所需要的。

附图的简述

图 1a 描述了包括两个洗涤和两个浮选阶段的混合办公废纸脱墨系统，该系统能够用于进行本发明的方法，

图 1b 描述了包括两个洗涤阶段和一个浮选阶段的混合办公废纸脱墨系统，该系统能够用于进行本发明的方法，

图 2 描述了用于实施例 4 的实验中的混合办公废纸的脱墨系统，
和

图 3 描述了用于实施例 5 的实验中的混合办公废纸的脱墨系统。

发明的详细说明

根据本发明现提供了废纸脱墨方法，该方法包括在碱性含水介质中在包括聚羧酸盐聚合物形式的 Ca 结合型聚合物的第一种聚合物(A)和包括聚 α -羟基丙烯酸或它的盐或相应聚内酯的第二种聚合物(B)存在下用过氧化物化合物处理该废纸，该方法另外包括用至少一种非离子型表面活性剂或用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的至少一种结合物处理该废纸以便促进脱墨和/或除墨。

根据本发明的优选实施方案，PHAS 与粗聚羧酸盐聚合物的结合物或从聚内酯相应 PHAS 和粗聚羧酸盐聚合物(更具申请人专利申请 PCT/FI2004/000009 和 PCT/FI2004/000010 制备)制得的聚合物组合物能够用于该脱黑过程中。已经发现，仅仅用 PHAS 获得的良好性能也能够用 PHAS 与粗聚羧酸盐聚合物的结合物及从聚内酯相应 PHAS 和粗聚羧酸盐聚合物制造的聚合物组合物来获得。这是有利的，因为 PHAS 或相应聚内酯比在所发明的体系中的粗聚羧酸盐聚合物贵得多。聚合物体系在下文中更详细地描述。

该 Ca 结合型聚合物优选是粗聚羧酸盐聚合物(A)形式。普通的聚羧酸聚合物(聚合物 A)能够通过丙烯酸和/或甲基丙烯酸的普通自由基聚合反应或通过丙烯酸和/或甲基丙烯酸与烯烃二羧酸如马来酸或衣康酸的共聚反应来制备。所获得的粗聚合物优选具有低于 7，更优选低于 6，和最优选低于 5 的 pH。

聚合物(A)和(B)能够以含有两种聚合物的溶液形式被引入。聚合物溶液优选具有至多 7，更优选至多 6，和最优选至多 5 的 pH。

丙烯酸和/或甲基丙烯酸与烯烃二羧酸的比率是 100:0 到 0:100 mol-%，优选 80:20 到 20:80，和最优选 70:30 到 50:50 mol-%。也能够使用较高含量的烯烃二羧酸化合物，但是当烯烃二羧酸的份额增加时，聚合反应变得越来越困难。

第一种聚合物(A)的分子量能够在大的范围内变化,但应该是至少 3000 g/mol, 优选至少 4000 g/mol, 更优选至少 10000 g/mol 和最优选至少 30000 g/mol。第二聚合物(B)具有优选至少 5000 g/mol, 更优选至少 10000 g/mol, 和最优选至少 15000 g/mol 的分子量。分子量能够是甚至更高的, 虽然有很高的分子量时产物粘度在高浓度下显著地增加。第二种聚合物(B)的盐优选是碱金属盐, 尤其钠盐。

在聚合物(A)和(B)之间的比率能够在很大程度上变化, 但是第二种聚合物(B)的份额应该是混合物中聚合物总量的 1-50wt%, 优选 5-50wt%, 更优选 10-40wt%, 和最优选 10-30wt%。

代替硅酸盐作为稳定剂添加的按本发明产物计算的聚合物(A)和(B)的量优选是废纸浆干重的 0.01-0.5wt% (0.1-5 kg/吨纸浆), 更优选 0.01-0.2wt% (0.1-2 kg/吨纸浆), 和最优选 0.02-0.1 wt% (0.2-1 kg/吨纸浆)。当使用硅酸盐时, 该聚合物能够在全部地方下添加。

聚合物(A)和(B)的添加点优选是接近于过氧化物化合物和碱性化合物的添加点。

根据本发明, 在含水介质中在聚合物(A)和(B)存在下用过氧化物化合物的处理能够在制浆机中和/或在漂白步骤中进行。

根据本发明, 用非离子型表面活性剂或用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物的处理能够在制浆机中进行, 随后有一个或多个浮选和/或洗涤步骤。

根据本发明, 用非离子型表面活性剂或用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物的处理能够可以在一个或多个浮选和/或洗涤步骤中进行。

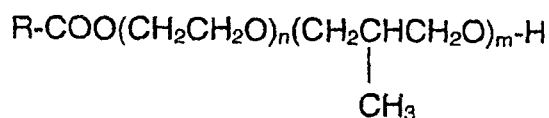
根据本发明, 用非离子型表面活性剂或用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物的处理能够既可以在制浆机中和又可以在一个或多个浮选和/或洗涤步骤中进行, 其中用于制浆机中和用于浮选和/或洗涤步骤中的非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物是相同的或不同的。

非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物优选包括至多

50%(按重量)的脂肪酸或它的盐。

本发明的方法的一个实施方案包括至少一个过氧化物漂白步骤,接着是在脂肪酸或它的盐存在下或在非离子型表面活性剂存在下或在非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物存在下进行的一个或多个浮选和/或洗涤步骤。优选该浮选和/或洗涤步骤是在用量不超过在脱墨方法中所用表面活性剂总量的约 90wt%的脂肪酸或它的盐存在下进行。

与上述聚合物体系相结合使用的非离子型表面活性剂能够是以下通式的脂肪酸衍生物

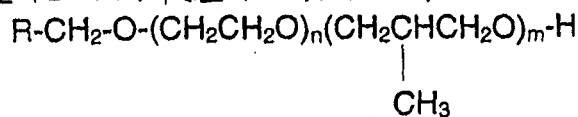


其中 R 是具有 $\text{C}_5\text{-C}_{21}$ 碳原子, 优选 $\text{C}_{13}\text{-C}_{19}$ 碳原子和更优选 $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ 碳原子的脂肪酸烷基,

n 是环氧乙烷单元的平均数并且是约 5 到 100, 优选约 7 到 75, 和更优选约 10 到 30, 和

m 是环氧丙烷单元的平均数并且是约 0 到 30, 优选约 3 到 25, 和更优选约 4 到 20。

其它类型的非离子型表面活性剂也能够使用, 例如以下通式的乙氧基化的或既乙氧基化又丙氧基化的脂肪醇衍生物



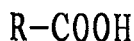
其中 R 是具有 $\text{C}_5\text{-C}_{21}$ 碳原子, 优选 $\text{C}_{13}\text{-C}_{19}$ 碳原子和更优选 $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ 碳原子的脂肪醇烷基,

n 是环氧乙烷单元的平均数并且是约 5 到 100, 优选约 7 到 75, 和更优选约 10 到 30, 和

m 是环氧丙烷单元的平均数并且是约 0 到 30, 优选约 3 到 25, 和更优选约 4 到 20。

根据本发明, 能够使用非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的

结合物。该脂肪酸具有下列通式



其中 R 是具有 $\text{C}_5\text{-C}_{21}$ 碳原子, 优选 $\text{C}_{13}\text{-C}_{19}$ 碳原子和更优选 $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ 碳原子的脂肪酸烷基。脂肪酸的盐能够是碱金属盐, 如钠或钾, 或碱土金属盐, 如钙或镁。

非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的重量比优选是 1 : 20 到 20 : 1, 更优选 1 : 10 到 10 : 1 和最优选 1 : 3 到 3 : 1。

在被添加到回收纸的加工装置中之前或与被添加到回收纸的加工装置中同时地, 非离子型表面活性剂能够与脂肪酸或它的盐混合。

非离子型表面活性剂或该非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的总量优选是干废纸的 0.001-1.5wt%, 更优选 0.01-0.75wt%, 和最优选 0.15-0.5wt%。

非离子型表面活性剂或该结合物不仅能够用于废纸的再制浆中, 而且能够用于在脱墨生产线中的几个地方, 以便获得优化结果。例如非离子型表面活性剂或该结合物的一部分能够添加到废纸的再制浆中, 和一部分被添加到第一浮选阶段和/或添加到可能的后续浮选阶段中。

由本发明的方法脱墨的废纸能够是再循环利用的纸, 后者包括基本上无木浆的混合办公废纸 (MOW) 和/或含木浆的旧新闻纸 (ONP) 和/或旧杂志 (OMG)。

当该废纸是主要包括无木浆的混合办公废纸 (MOW) 的回收纸时, 该方法优选包括在制浆机中在非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物存在下处理该 MOW, 随后进行浮选和/或洗涤以除去油墨, 然后在含水碱性介质中在第一种聚合物 (A) 和第二种聚合物 (B) 存在下用过氧化物化合物漂白。

当该废纸是主要包括无木浆的混合办公废纸 (MOW) 的回收纸时, 该方法能够生产出具有低灰分含量的脱墨废纸浆, 该含量优选低于干纸浆的 10wt%, 更优选低于它的 5wt%, 和最优选低于它的 3wt%。

当该废纸是包括含木浆的旧新闻纸 (ONP) 和/或旧杂志 (OMG) 的回

收纸时,该方法优选包括在制浆机中在含水碱性介质之中在第一种聚合物(A),第二种聚合物(B),和非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂与脂肪酸或它的盐的结合物存在下用过氧化物化合物处理 ONP 和/或 OMG,接着进行一个或多个浮选和/或洗涤步骤以除去油墨,和任选地使用过氧化物化合物在含水碱性介质中,任选在第一种聚合物(A)和第二种聚合物(B)存在下和/或使用连二亚硫酸盐进行漂白。

本发明的方法能够包括第一个过氧化物漂白步骤,之后一个或多个浮选和/或洗涤步骤和第二个漂白步骤,优选包括还原性漂白步骤,如连二亚硫酸钠漂白步骤或甲脒亚磺酸钠步骤。

在混合办公废纸的脱墨中,其中硅酸盐仅仅用于原始脱墨废纸浆的漂白中,使用聚合物体系代替硅酸盐。与在浮选阶段中相同的表面活性剂能够用于废纸的再制浆中。取决于原料和油墨,非离子型表面活性剂能够用于再制浆中,另一种用于在过氧化氢漂白阶段之后的浮选中,以便实现最佳性能,即最终的纸浆性能和产率。皂也能够作为表面活性剂用于在过氧化物阶段之后的浮选阶段,当钙含量是足够的低,低于 $1000 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{l}$,优选低于 $500 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{l}$,最优选低于 $300 \text{ Ca}^{2+}/\text{l}$ 时。

在聚合物存在下在漂白中的最适 pH 范围是 7 到 13,优选 7 到 12 和最优选 7 到 11。碳酸钠能够被添加到体系中,以便获得与硅酸钠同样的缓冲作用。作为产品的碳酸钠添加量是低于碱性产品添加量的 50%,优选低于 30 和最优选低于 20%。该量应该优选与在硅酸钠体系中一样大,以获得相同的碱度。碱添加量应该低于通常为了确保 pH 不升高得太高和引起过氧化物分解的那一量。在硅酸盐体系中危险小得多,因为硅酸盐能够缓冲该体系。

在漂白中的温度能够是 30 到 90°C ,优选 50 到 90°C ,和最优选 60 到 90°C 。在漂白中的停留时间能够在宽范围内变化,从 30 到 240 分钟,优选从 45 到 180 分钟和最优选从 60 到 120 分钟。该停留时间也取决于在漂白中使用的温度。

在漂白阶段中能够使用任何稠度,但是最优选使用高稠度,中等

稠度也可以使用。

在含有机纤维的废纸如 ONP (旧新闻纸) 和 OMG (旧杂志) 的脱墨中, 最优选的系统至少包括下列步骤: 再制浆, 由浮选和/或洗涤除去油墨, 过氧化物漂白和由浮选和/或洗涤进行的油墨除去。

根据本发明的系统得到具有低得多的矿物含量(作为灰分含量测量)的纸浆。因此该纸浆适合作为在完整脱墨操作线中的进一步加工用的原料以制造供绵纸生产用的纸浆, 其中需要低灰分含量。总之, 观察到的这一属性是去灰分的优先减少, 相对于在脱墨方法中的其它其它供给固体物如纤维和细小纤维。

因此, 本发明的方法对于制造具有低灰含量的供绵纸生产用的脱墨废纸浆而言是尤其理想的。灰分含量优选是低于 10wt%, 更优选低于 5wt%, 和最优选低于 3wt%。

本发明的方法能够是低产率方法。对于无木浆品质, 该产率典型地低于 85wt%, 优选低于 80wt%, 和更优选低于 75wt%。关于尤其用于绵纸生产的含木浆的品质, 该产率能够比 75wt% 低得多。

本发明的脱黑方法能够具有几个回路。用于混合的办公废纸的此类系统 (Donald Dick, Sequence of unit operations in deinking plant design, TAPPI Pulping Conference 1992, p. 775, 图 9 和 10) 原则上已描述在图 1a 和 1b 中。该系统典型地包括三个, 两个或一个浮选阶段和两个洗涤阶段。

图 1a 的系统包括两个浮选阶段和两个洗涤阶段, 以便减少填料和颜料的量。用过氧化物的氧化漂白是在洗涤之后和在第一浮选 I 之前在捏合机或解胶器中进行的。在第一浮选之后是进一步清洗和洗涤。其后, 进行用 FAS (甲脒亚磺酸钠) 的还原漂白, 接着是第二次浮选 II。

图 1b 的系统包括一个浮选阶段和两个洗涤阶段, 以便减少填料和颜料的量。用过氧化物的氧化漂白是在洗涤之后和在浮选 I 之前在捏合机或解胶器中进行的。在该浮选之后是进一步清洗和洗涤。其后, 进行用连二亚硫酸盐或 FAS (甲脒亚磺酸钠) 的还原漂白。

水循环也示于图 1a 和 1b 中。现在通常使用高稠度过氧化物漂白。

因为漂白液总是携带相当大量的过氧化物，漂白液进行再循环，通常再循环到制浆中以便利用残留的过氧化物。因为根据现有技术的过氧化物漂白是在水玻璃存在下进行的，硅酸盐也被引入到制浆过程中。当含有机纤维的废纸用于制造供杂志纸如 LWC 用的较高等级的脱墨废纸浆时，这一体系使用得较多。当高光亮度是目标时，原材料废纸因此也含有混合的办公废纸。

图 1a 和 1b 仅仅是脱墨系统/工艺的例子，其中能够使用不同的附加部分的设备和其中不同的单元操作的顺序能够改变。

水循环通常在该工艺的最初阶段中向着较脏方向逆流排列。例如，来自在提纯（通常由微粒浮选）之后的第二次浮选之后的增稠阶段中的水将从增稠阶段的尾端被返回到第二浮选的前端，来自过氧化物漂白阶段中的滤液被转移到后浮选和/或向后（在该工艺链中）进入到在过氧化物漂白阶段之前的浮选或浆化阶段。再制浆和第一浮选阶段也包括在该再制浆阶段之前的单独的水提纯阶段（通常由微粒浮选进行）。当然，工业系统是更加复杂的，它包括更多再循环回路，淡水供给和水的一部分排放到该排放废水系统。如果该脱墨装置连接到造纸厂，从储罐携带纸浆的补给水通常是净化水，来自造纸厂的所谓的白水。该水的一部分也加入到来自增稠操作的水中和在此之后它被再循环到第二浮选之前。

在办公废纸的脱墨中，正常的做法是水玻璃和过氧化物没有被引入到制浆步骤中，但是因为通常在水玻璃存在下进行过氧化物漂白之后的洗液被再循环到废纸的再制浆中或到浮选阶段中，作为在返回的洗液中的残留过氧化物的过氧化物与硅酸盐两者存在于该脱墨操作中。

图 1a 和 1b 也很好描述了能够使用本发明的系统的含有机纤维的废纸的脱墨系统，此类纸例如有新闻纸、杂志纸等。通常地该再制浆是在过氧化氢和硅酸钠存在下进行的，但是这不一定是所述情况，因为脱墨能够在没有过氧化氢的情况下进行，但是过氧化物用于解胶器/捏合机中或用于在第一和常常唯一浮选阶段之前的浸泡塔中。

然而, 预计用于除去在最初的废纸中的颜料和填料的该特殊洗涤阶段通常没有使用, 但是能够用于绵纸、高级纸和 LWC 纸的生产中, 因为需要高产率。

本发明的系统对于制造具有低灰含量的供绵纸生产用的脱墨废纸浆而言是尤其理想的。

在绵纸生产中该脱墨还可以包括仅仅一个浮选回路, 在该回路之后跟有一个或多个洗涤回路以便达到所要求的低灰分含量。

在本说明书中, 百分比是 wt%, 除非另作说明。

实施例 1

本实施例描述了从 PHAS 和从聚合物 A 制备根据本发明的稳定剂的方法。

丙烯酸共聚物(共聚物 A)通过使用普通的自由基共聚合技术, 从丙烯酸和马来酸(摩尔比率 60: 40)制备。共聚物的重均分子量是大约 44000 g/mol。共聚物溶液被稀释到活性含量 24wt%。溶液的 pH 是大约 4。

该共聚物溶液与具有约 30000 的重均分子量和 30wt%的活性含量的 PHAA 聚合物(作为碱性钠盐=PHAS)混合。活性含量比率 PHAS : 共聚物 A 是 1: 4。混合物是具有 pH 4.8, 固体含量 24wt%和粘度约 50 mPas (25℃)的高价产品。溶液在几天中保持透明。

通过增加或减少 PHAS 的量, 能够制造不同的聚合物组合物。

在丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸或衣康酸之间有不同比率的各种共聚物 A 能够按照与以上所述类似的方法制备, 使得可以制造出不同的共聚物 A- PHAS 结合物。

实施例 2

本实施例描述了从该聚内酯和从聚合物 A 制备根据本发明的稳定剂的方法。

聚丙烯酸酯共聚物(共聚物 A)通过使用普通的自由基共聚合技术, 从丙烯酸和马来酸(摩尔比率 60: 40)制备。共聚物的重均分子量是大约 44000 g/mol。该共聚物溶液被稀释到在表 1 中给出的活性含

量, 和它的 pH 是大约 4。具有约 30000 g/mol 的分子量和 67.6wt% 的活性含量的湿聚内酯粉末在强烈搅拌下和在室温下被添加到在表 1 中所列的共聚物 A 溶液中。活性含量比率聚内酯 : 共聚物 A 是 1 : 4。在全部聚内酯添加之后在温和搅拌下继续混合 1.5 小时, 在此过程中在强烈搅拌阶段之后剩下的全部不溶性固形物被溶解。最终产物混合物具有澄明的外观, pH 3.9 和在表 1 中给出的其它性能。样品在室温下贮存。

表 1

Exp. No.	共聚物 A 溶液的活性含量, %	在混合物中共聚物 A 溶液, g	在混合物中湿聚内酯, g	最终混合物的活性含量, %	即刻的粘度 (25 °C), mPas	在 1 周后的粘度 (25 °C), mPas
786 A1	30	200	22.2	35	>5000	4020
786 A2	25	200	18.5	30	>5000	1080
786 A3	22	200	16.3	26	1550	360
786 A4	20	200	14.8	24	1410	306
786 A5	17	200	12.6	21	279	83

能够看出, 低于 30% 固体含量的产品显示出足够低的粘度, 以便用正常泵设备容易地进给。通过增加或减少该聚内酯的量, 能够制造不同的聚合物组合物。

实施例 3

在脂肪酸和碱存在下的 PHAS 的试验。

苛性苏打加上 PHAS 和皂的不同结合物与标准苏打加上硅酸盐加上皂体系在含有 500 mg Ca^{2+} /l 的去离子水中进行对比。各化学品按照与当在制浆机中在 16% 稠度下进行试验时相同的量添加, 即苛性苏打 0.7%, 硅酸钠 2.0%, 皂 0.7% 和聚(α -羟基丙烯酸)的钠盐 = PHAS 0.25%。

目测检查得出以下最终结果

表 2

体系	目测结果
苏打	透明
PHAS	透明
苛性苏打加上 PHAS	不透明
苛性苏打加上皂	乳状
PHAS 加上苛性苏打	不透明
苛性苏打加上硅酸盐	透明
苛性苏打, PHAS 和皂	有沉淀的乳状
苛性苏打, 皂和 PHAS	有沉淀的乳状
PHAS, 苛性苏打和皂	有沉淀的乳状
苛性苏打, 硅酸盐和皂	乳状

能够看出, 在硬水中, 即在较高钙浓度下, PHAS 体系将有沉淀, 与添加顺序无关, 而硅酸盐体系得到乳状体系。这表明, 在高钙浓度下 PHAS 与碱性皂体系不相容, 当具有高钙含量的杂志纸, 或具有高填料含量的无木浆的纸或当再循环的或用过的淡水含有高钙含量时, 这在制浆和浮选阶段是突出的。

将非离子型表面活性剂与碱性皂碱液和 PHAS 一起混合不会引起任何沉淀。

实施例 4

在中试/实验设备中办公废纸的脱墨

中试/实验设备脱墨的一般特征。

约 30 kg 的由 70% 的有涂层的无木浆废纸 (WF) (欧洲标准等级 2.08 废纸, 没有可能的严重印刷的圆形) 和 30% 的印有调色剂的 WF 纸组成的混合物用于实验中。

该原材料混合物在没有添加碱的情况下用两种的非离子型表面活性剂在 Helico 间歇式制浆机中在 16-17% 稠度 (Cs) 下在 45℃ 下浆化 15 分钟。将 0.1 % 的 Rhoditec 1000 (Rhodia S. A, France), 烷氧基化脂肪醇添加到该浆化中。另一种是脂肪酸烷氧基化物基的表面活性剂, Lionsurf 737 (Kemira Chemicals Inc., USA)。该剂量是 0.075%, 作为商品形式。纸浆在分级器中在约 1% 入口 Cs 和 6% 出口 Cs 下洗涤。该纸浆然后在螺旋压榨机中被增稠到约 36-40% Cs。该纸浆被加热至

70℃和添加漂白化学品。由于这一稀释，稠度下降到约 30%。漂白是在绝热的滞留螺杆(retention screw)中进行的，它在低速运转的捏合之后或在高速解胶器之前具有 20 分钟停留时间。对于捏合机而言，漂白化学品被添加到捏合机中。过氧化氢的剂量是纸浆的 1%。

这一系统模拟第一脱墨回路(图 2)

该漂白是用 3 种不同的体系来进行的：

- 硅酸盐漂白：2.5%的商品硅酸钠溶液(浓度 36.5%和 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比率 1:3.4)，1%的 NaOH 和 0.15%的商品 40% DTPA 钠盐溶液

- 0.25%的 30%的 PHAS 商品 PHAS 溶液，MW 约 30000，1%的 NaOH 和 0.15%的 DTPA

- 0.5%的由 PHAS 和根据实施例 1 制造的马来酸-丙烯酸系共聚物的 1:4 混合物形成的 25%溶液，1%的 NaOH 和 0.15%的 DTPA。

全部百分比是以烘干(od)的纸浆的重量为基础计算的。

第二脱墨回路在实验室规模上通过使用 25 升 Voith 浮选池在 10 g/l 的稠度下和 7 分钟的停留时间下模拟。空气比是 170%。0.7%的皂，或 0.1% Rhoditec 1000 或 0.075% Lionsurf 737 用作浮选剂。后洗涤在 Degussa 池中进行。

含有 75 mg Ca^{2+} /l 的自来水用于全部实验。

表 3. 当烷氧基化脂肪醇用于浆化和停留-解胶器系统用于漂白时，在后洗涤之后的总结果。

条件 浆化用化学品 漂白处理 后浮选化学品 性能	Rhoditec 1000					
	硅酸盐		PHAS		聚合物	
	皂	R	皂	R	皂	R
光亮度% ISO	71.7	71.6	76.0	76.7	77.2	76.7
ERIC	39	66	31	71	23	33
油墨脱离%	94.6	89.5	96.1	88.9	95.9	94.9
总产率%	56.4	56.6	57.3	56.3	57.0	56.6

R = Rhoditec 1000, 烷氧基化脂肪醇, Rhodia S. A., France

皂 = Serfax MT 90, Stephenson Group Ltd., UK

聚合物=根据实施例 1 的 1 : 4 PHAS : 聚合物混合物。

用烷氧基化脂肪酸作为浆化化学品进行类似实验。

表 4. 当烷氧基化脂肪酸用于浆化和停留-解胶器系统用于漂白时, 在后洗涤之后的总结果。

条件	Lionsurf 737					
	硅酸盐		PHAS		聚合物	
	皂	L	皂	L	皂	L
浆化用化学品						
漂白处理						
后浮选化学品						
性能						
光亮度% ISO	73.5	72.4	74.2	73.7	74.7	74.5
ERIC	34	32	32	26	27	29
油墨脱离%	96.4	96.0	96.8	96.4	97.5	97.7
总产率%	58.1	57.9	58.2	60.0	60.1	58.4

L = Lionsurf 737, 烷氧基化脂肪酸, Kemira Chemicals Inc., USA

皂 = Serfax MT 90, Stephenson Group Ltd., UK

聚合物 = 1:4 PHAS : 实施例 1 聚合物的混合物。

当评价结果时, 该结果应该仅仅与彼此对比并且不按绝对值计算, 因为该系统不含有排斥再循环, 水循环等。这意味着例如获得了比在商品脱墨生产线中更低的产率。

能够看出, PHAS 和含有仅仅 20% 的 PHAS 量的聚合物两者能够在完全脱墨中得到与硅酸盐相当的就脱墨废纸浆的主要性能而言的结果。用 PHAS 的光亮度或用聚合物体系的光亮度总是高于当在漂白中使用硅酸盐时的光亮度。

还可以看出, 当最大量的钙已经从体系中除去之后皂能够用于浮选中时, 这是在后浮选中的情况, 当最初纸浆的钙含量减少时, 但是最终结果一般是低于当使用非离子型表面活性剂时的结果。

两个类型的非离子型表面活性剂可用于浆化-洗涤系统和浮选两者中。因为不同类型的非离子型表面活性剂具有很少不同的行为, 表面活性剂还可以结合使用, 即在浆化中有表面活性剂和在后浮选中有另一种表面活性剂。还能够看出, 通过使用根据本发明的比较便宜的聚合物组合物, 最终产品与使用 PHAS 时的结果相比没有损失。

表 5. 在停留-解胶器漂白系统之后残留过氧化物的量

	浆化用化学品	残留过氧化物%	
		R	L
漂白体系	硅酸盐	18%	36%
	PHAS	29%	37%
	聚合物	30%	52%

R = Rhoditec 1000, 烷氧基化脂肪醇, Rhodia S. A., France

L = Lionsurf 737, 烷氧基化脂肪酸, Kemira Chemicals Inc., USA

聚合物=根据实施例 1 的 1 : 4 PHAS : 聚合物混合物。

能够看出, 尤其根据本发明的聚合物得到更高的过氧化物残留, 而纸浆的光亮度更高。

表 6. 当烷氧基化脂肪醇用于浆化和捏合机-停留系统用于漂白时, 在后洗涤之后的总结果。

条件	Rhoditec 1000		
浆化用化学品	硅酸盐	PHAS	聚合物
漂白处理	皂	皂	皂
后浮选化学品			
性能			
光亮度% ISO	72.1	77.0	76.8
ERIC	68	61	57
油墨脱离%	88.6	90.0	89.3
总产率%	57.1	57.1	57.0

表 7. 当烷氧基化脂肪酸用于浆化和捏合机-停留系统用于漂白时, 在后洗涤之后的总结果。

条件	Lionsurf 737		
浆化用化学品	硅酸盐	PHAS	聚合物
漂白处理	皂	皂	皂
后浮选化学品			
性能			
光亮度% ISO	72.0	72.9	72.9
ERIC	41	35	31
油墨脱离%	95.2	95.6	97.1
总产率%	55.7	59.3	59.8

能够看出, 能够实现用停留-解胶器漂白系统和皂在浮选中的可比

结果，以及 PHAS 和聚合物体系将得到更高的光亮度。

实施例 5

工业规模的办公废纸脱墨生产线的模拟

抽取来自在第一脱墨回路之后的工业规模的混合办公废纸脱墨装置中的纸浆样品。工业样品的 pH 是大约 8.4。因为假设该样品不含足够的污点，调色剂基的办公废纸被浆化和酸化，在此之后可能的碳酸钙填料通过酸化被分解，过滤和将 pH 调节到约 8.4。

12%的这一纸浆与来自工业过程中的样品混合。

纸浆的性能描述在下文中。

表 8. 纸浆特性

纸浆	性能	性能单位	工业纸浆 样品	调色剂纸 浆	Chest
整个纸浆	光亮度	%ISO	72.4	59.7	70.2
	残留油墨	ERIC (ppm)	66	726	136
Hyperwashed 纸浆	光亮度	%ISO	77.1	72.2	77
	残留油墨	ERIC (ppm)	24	239	48
整个纸浆	Speck	数量 (nb/m ²)	6 280	607 890	86 045
	污染	面积 (mm ² /m ²)	137	12 160	1 656

用于试验中的纸浆的 pH(在 chest 中测量)是大约 7.2 到 7.9。脱墨系统描述在图 3 中。

在全部的试验中所引入的水人工硬化到 300 mg Ca²⁺/l。

与在实施例 4 中所述的类似条件下，约 30 kg/h 的人工污染办公废纸纸浆被引入浮选操作中。0.075%的 Lionsurf 737 作为浮选化学品添加。在三个实验中，在稀释之后在浮选入口的 pH 是 7.4，7.9 和 7.7。在浮选之后，纸浆进行真空过滤，然后加压至 24%稠度，接着该纸浆被输送到中试漂白阶段。

漂白条件描述在下文中。

表 9

试验的名称	在漂白中引入的化学品	pH
硅酸盐	硅酸盐 11.6 kg/odt 纸浆, 即 1.16% 苛性苏打 0.221% 过氧化氢 1.04% (按 100%)	10.2
聚合物 5 kg	聚合物 5 kg/odt 纸浆, 即 0.5% 苛性苏打 0.354% 聚合物 5 kg/odt 纸浆, 即 0.5% 过氧化氢 1.04% (按 100%)	9.1
聚合物 2.5 kg	苛性苏打 0.354% 聚合物 2.55 kg/odt 纸浆, 即 0.25% 过氧化氢 1.04% (按 100%)	9.0

根据实施例 1 的聚合物

在中试系统中的漂白仅仅具有 20 分钟停留时间, 因此仅仅这一漂白时间能够进行试验。当在漂白中使用硅酸盐时, 在中试和实验室规模中的光亮度是相同的, 而使用根据本发明的聚合物时, 更多控制实验室条件得到更好的漂白效率。当使用实验室漂白时, 90 分钟漂白时间不会太多地改变漂白结果, 但使用聚合物代替硅酸盐时。

需要指出的是, 在实验中使用的苛性苏打的量不足以提高 pH 到与在实验中相同的水平。如果一定量的过量碱已经在实验中与根据本发明的聚合物一起添加, 则漂白效率因此甚至是更好的。

该纸浆被引入到高速度解胶器, 然后引入到在实验室中的浮选 3 中, 在其中添加 0.3% (300 ml/tp) Lionsurf 737。当使用硅酸盐时在浮选中的 pH 是 9.2, 和当聚合物用于漂白中时 pH 是 8.9-8.8。该纸浆进行真空过滤, 在螺旋压榨机中加压, 然后测量最终性能。

表 10. 试验结果

性能/试验	硅酸盐	聚合物 5	聚合物 2.5
光亮度% ISO	78.6	78.0	78.8
光亮度% ISO, hyperwashed 纸浆	80.3	80.7	81.1
光亮度% ISO, UV 开,	95.9	95.6	94.7
光亮度% ISO, UV 开, hyperwashed 纸浆	97.8	98.6	98.1
ERIC ppm	31	23	22
ERIC ppm, hyperwashed 纸浆	26	12	17
Specks mm ² /m ²	25	22	14
Specks nb/m ²	1147	870	614
平均 speck 直径 μm	167	179	170
工艺产率 %	91.8	91.7	90.1
灰分含量%	1.7	1.1	1.1
灰分除去%	63	76	76
残留过氧化物 %, 在中试装置中 20min	88	67	81
基于 ERIC 的油墨除去	78.5	84.2	84.2
基于面积的 Speck 除去	98.6	98.7	99.2
基于数量的 Speck 除去	98.7	99.0	99.3

没有 UV 和有 UV 的情况下的光亮度差异对于在纸浆中荧光增白剂的含量提供了量度。

能够看出, 当在漂白阶段中使用根据本发明的聚合物代替硅酸盐时, 能够获得至少相同的最终脱墨结果。

然而, 用根据本发明的聚合物所实现的灰分含量比当使用硅酸盐基体系时低得多。这允许使用该体系用于将办公废纸脱墨以便制造用于高等级印刷和书写纸的纸浆, 其中纸浆应该具有低灰含量, 以便为造纸获得良好和甚至优异的性能。

需要提及的是, 残留漂白液没有再循环到第二脱墨回路中, 参见图 3。

实施例 6

含有木浆的废纸的脱墨

在该试验中, 使用含木浆的废纸的下列混合物:

- 40%补偿 ONP (旧新闻纸)
- 20 %补偿热定形 SC 纸

- 20%补偿 OMG (旧杂志)

- 20%轮转凹版印刷 SC

在 Helico 制浆机中在 16%的稠度下和在约 45℃的温度下进行浆化, 含有 70 g Ca^{2+} /l 的自来水用作进给水。浆化在下面体系中进行

K1 = 2%的商品硅酸钠溶液和 0.7%的皂

K2 = 0.25%的 PHAS 和 0.3%的 Lionsurf 737

K3 = 0.25%的 PHAS 和 0.3%的 Lionsurf 5140

K4 = 0.5%的聚合物和 0.7%的皂

K5 = 0.5%的聚合物和 0.3%的 Lionsurf 737

K6 = 0.5%的聚合物和 0.3%的 Lionsurf 5140

皂 = Serfax MT 90

Lionsurf 737 = 烷氧基化脂肪酸

Lionsurf 5140 = 烷氧基化脂肪酸和脂肪酸的混合物, 约 50:50%(重量)

聚合物=根据实施例 1 的 1 : 4 PHAS : 聚合物混合物。

K5 和 K6 代表本发明。

浆化时间是从 3 - 20 分钟, 但报道了仅仅 10 分钟的结果。

在浆化之后, 纸浆过滤和加压, 然后用自来水稀释到 1%稠度。浮选在 Voith 实验室浮选池中在 45℃下以 170%的空气比进行 7 分钟。

在过滤、洗涤和加压之后, 纸浆在塑料袋中在 80℃和在 15%稠度下漂白 1 小时。共同添加的是(基于烘干的纸浆)1%的氢氧化钠, 1%过氧化氢(按 100%)和 0.3%的商品 DTPA 五钠盐溶液。在该漂白实验中使用 2.5%的硅酸钠溶液, 或 0.25%的 PHAS 溶液或 0.5%的根据本发明的 25%聚合物溶液。

表 11: 实验和在 10 分钟浆化之后和在漂白之后的结果

体系/性能	K1	K2	K3	K4	K5	K6
	硅 酸 盐+皂	PHAS + Lionsurf 737	PHAS + Lionsurf 5140	聚 合 物+皂	聚合物+ Lionsur f 737	聚合物+ Lionsurf 5140
在浆化和第一层浮选之后						
油墨除去指数 %	71.8	82.4	73.9	76.0	73.9	78.8
Specks nb/m ²	7108	5747	6396	6609	5859	5987
Specks mm ² /m ²	510	369	424	441	408	397
灰分含量 %	18	12.3	13.3	16.6	14.5	14.5
泡沫体积	0.717	1.321	1.355	0.87	1.456	1.226
在用下面化学品漂白之后						
用硅酸盐						
-光亮度% ISO	65.6					
- ERIC ppm	260					
-残留过氧化物	0.41					
用 PHAS						
-光亮度% ISO		65.5	65.1			
- ERIC ppm		217	275			
-残留过氧化物		0.21	0.44			
用聚合物						
-光亮度% ISO				64.0	63.8	63.3
- ERIC ppm				328	265	248
-残留过氧化物				0.38	0.13	0.13

能够看出,用 PHAS 和聚合物体系,能够获得与总硅酸盐基体系同样好的结果。用根据本发明的聚合物的体系得到低一点的光亮度,但这一点的原因是碱含量过高,这能够从下面看出:残留过氧化物含量是极低的,这意味着与硅酸盐体系相比,由于太高的 pH,过氧化氢在分解中被消耗。硅酸盐能够缓冲 pH,但聚合物不具有相同的强劲效果。

也能够指出,在第一次浮选之后的脱墨废纸浆的灰分含量比使用硅酸盐的普通体系中的灰分含量低得多。因为脱墨生产线能够包括至少一个以上的浮选阶段或一个或多个洗涤阶段,当该纸浆计划用于绵纸生产时,本发明的体系在制造供绵纸生产用的脱墨废纸浆的整个脱墨生产线中是理想的。

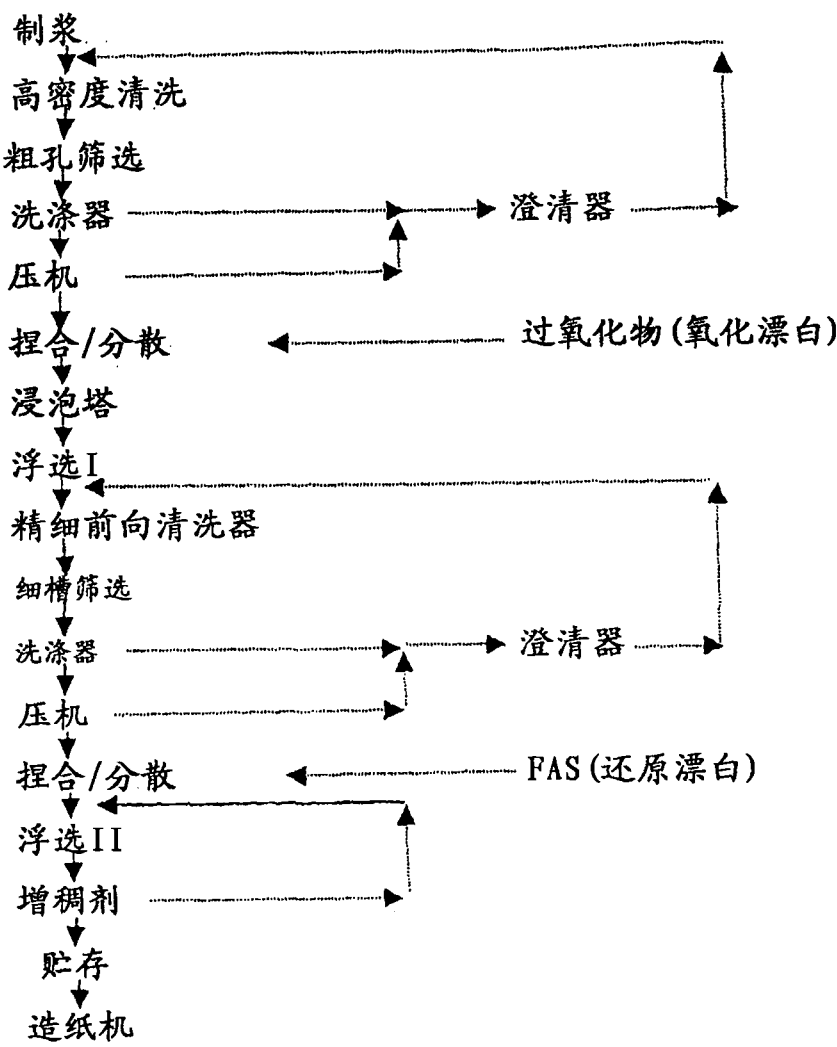


图 1a

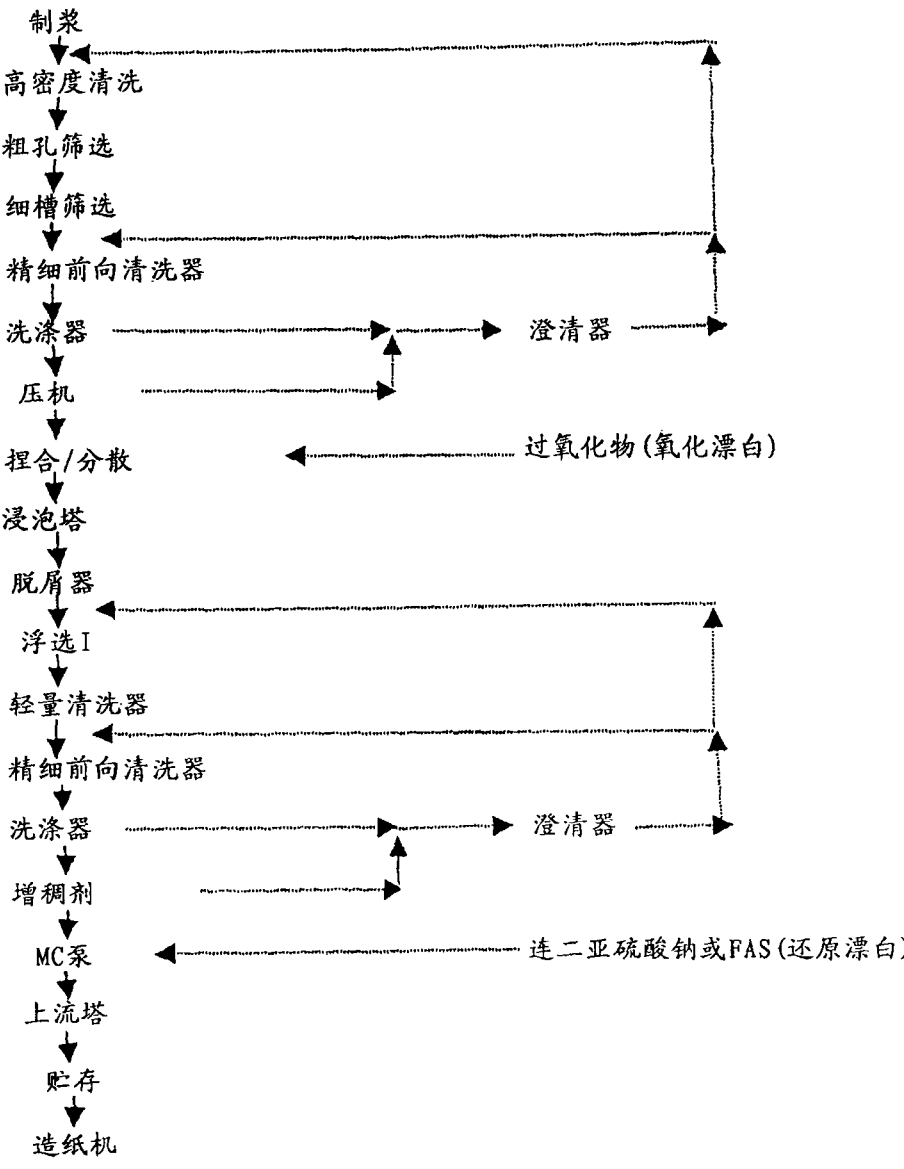


图 1b

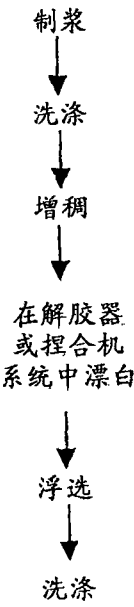


图 2

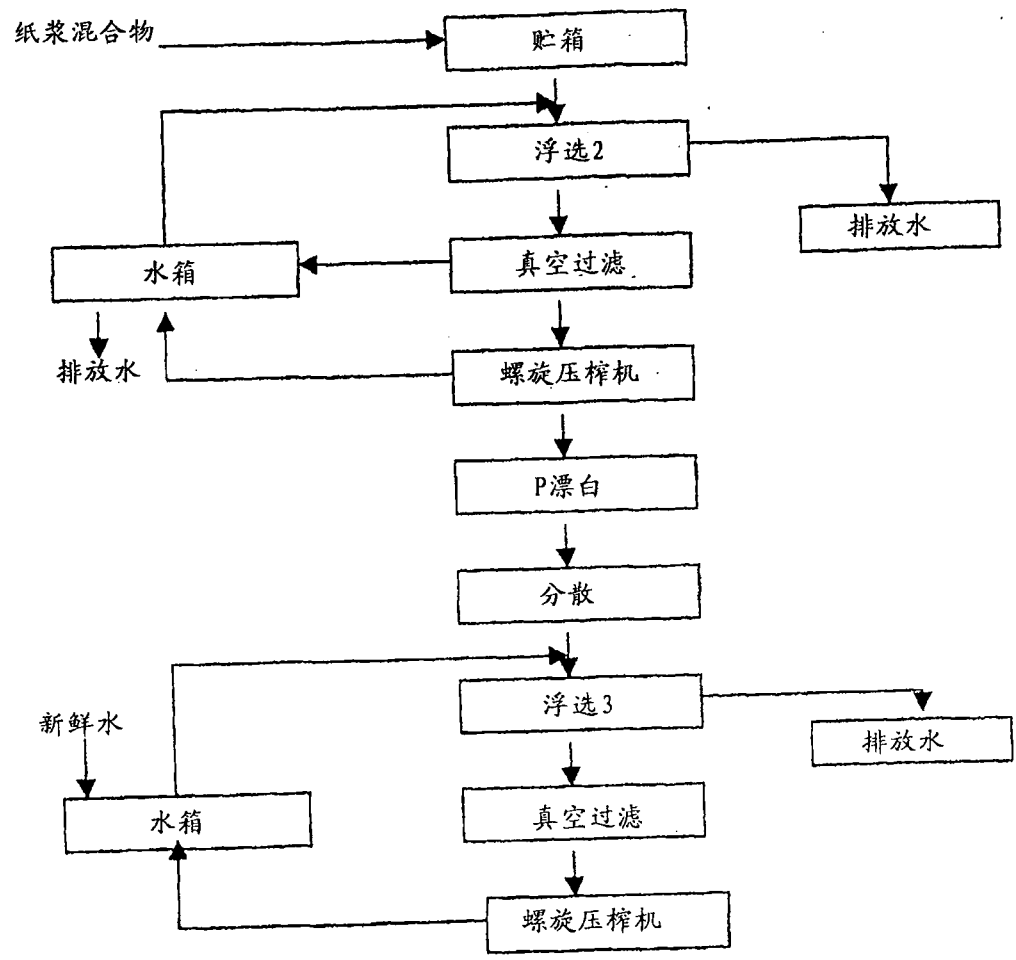


图 3