

油墨的凝聚-磁选研究

郑 其 车小奎 陈 松 陈伟东

(北京有色金属研究总院矿物资源与冶金材料研究所,北京 100088)

摘 要 进行了油墨凝聚、磁选的研究,在废油墨中添加磁铁矿、油酸钠和煤油,使磁铁矿和非磁性油墨通过疏水性凝聚粘附在一起,再用磁选回收。研究表明,油酸钠和煤油作为凝聚剂是磁铁矿与油墨凝聚的前提和保证,磁种磁铁矿的加入确保了聚团的磁性能用于磁选。凝聚增大油墨聚团粒度和磁性。在油墨浓度为 200 g/L、磁铁矿用量 2 g/L、油酸钠用量为 3 g/L、煤油用量 3 g/L、pH = 9、凝聚搅拌时间 20 min 和磁场强度为 1 T 的条件下,油墨在磁性产品中的回收率为 84.09%。

关键词 油墨 磁铁矿 凝聚 磁选

中图分类号 X793 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)05-1142-05

Study on agglomeration-collected magnetic separation of ink

Zheng Qi Che Xiaokui Chen Song Chen Weidong

(Division of Mineral Resources and Metallurgical Materials, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract Agglomeration and magnetic separation of ink are investigated in the paper. Magnetite, sodium oleate and kerosene were added in waste ink pulp, which holds magnetite and nonmagnetic ink together through hydrophobic agglomeration. The agglomerates were then recovered through magnetic separation. The study indicates that sodium oleate and kerosene as the agglomeration reagents are the premise and guarantee for agglomeration of magnetite and ink, and magnetite as the magnetic seed ensures the magnetism of the agglomerate that can be used for magnetic separation. Ink agglomerate size and magnetism increased as a result of agglomeration. Ink recovery in magnetic product is 84.09%, when the experiment conditions are the ink density of 20%, magnetite dosage of 2 g/L, sodium oleate dosage of 3 g/L, and kerosene dosage of 3 g/L, pH = 9, the agglomeration stir time of 20 min and the magnetic field intensity of 1 T.

Key words ink; magnetite; agglomeration; magnetic separation

废纸是造纸原材料之一,废纸包含多种杂质,如油墨、颜料和胶粘物等。废纸脱墨最常用的方法有浮选法和洗涤法以及它们的组合。两者都需要加大量的化学药剂,势必引起严重的环境问题,易产生二次污染。随着印刷、包装等行业的快速发展,废纸的数量和种类越来越多,废纸中油墨和杂质成分越来越复杂,加上我国废纸分类做得不够完善,脱墨的难度很大。

油墨主要是由粘合剂和分散在其中的碳墨和其他颜料颗粒组成。大部分油墨的成分是疏水的,如复印油墨的接触角为 82°。因此根据废纸纤维和油墨等组成的疏水性不同,可用浮选除去,或优先被疏水性液体润湿。废纸在碎浆过程中油墨会产生碎化和不规则状,由于这些碎化的油墨粒度小,比表面大,易吸附沉积在纤维表面和进入纤维孔隙中,即使浮选和洗涤也难以脱除。Santos 等^[1]对脱墨浆进行

显微镜分析,发现油墨进入纤维孔隙,甚至渗透进纤维的细胞腔里,陈嘉翔用 SEM 也观察到这一现象^[2]。与矿物选别一样,对于每种脱墨方法都有合适的粒径范围。一般认为油墨在 20 ~ 600 μm 能有效浮选,而洗涤法合适的粒度是 1 ~ 40 μm ^[3]。

在矿物分选上已对微细粒物料的分选作过多种尝试,包括颗粒表面的控制技术和磁选法来除去或回收微米或亚微米粒级的细粒物料。

磁选是根据颗粒磁性差异进行分离的成熟工艺,已经在选矿中应用许多年。特别是,高梯度磁选机的开发成功,不仅使其应用于回收矿物,而且可以应用于处理废水、废渣^[4],也使得磁选得以处理弱

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50774015)

收稿日期:2009-11-04; 修订日期:2010-02-10

作者简介:郑其(1965~),男,研究员,主要从事矿物加工和二次资源综合利用的研究工作。E-mail: qiz65@sina.com

磁性的亚微米颗粒,磁选在选矿中的有效使用也将激励其在废纸脱墨中加以应用。利用磁选法处理微细粒物料的关键是在磁选前或磁选过程中选择性地提高目的物料颗粒的磁性。即通过磁种技术(添加磁性物)提高目的物料的磁化系数,然后利用磁选法去除或回收。

1 油墨凝聚磁选原理

本实验借鉴矿物疏水聚团分选^[5]和磁种载体磁选^[6]来说明油墨凝聚-磁选原理和过程。

由于大部分油墨为非磁性,在此研究采用物理手段增强目的颗粒磁性的方法,即把磁性物作为磁种添加到目的物料的悬浮液中去,通过目的颗粒(油墨)和磁性颗粒选择性粘附来提高目的颗粒的磁性,再通过磁选的方法即可回收或除去目的颗粒。磁性载体(磁种)可以是稀土材料(如钕、钕等)、天然磁性颗粒和人造磁性颗粒等,由于磁铁矿具有非常大的磁偶极矩,因此常被用作磁种材料。有研究表明,一个非磁性颗粒即使含有很少量的强磁性物质如磁铁矿,其磁化率将会大幅度上升,足以利用传统的强磁选机加以回收^[7]。本研究也用磁铁矿作磁性载体。

显然,载体磁选的关键是磁种与目的物料的凝聚,即如何使磁性微粒选择性地粘附于一种物料而不粘附于另一种物料。在此用油酸钠作凝聚剂并调节矿浆物理化学性质,对磁铁矿和油墨进行选择性凝聚,使细粒油墨有效粒度因团聚而增大,在磁场中受到更强的磁力,从而可用磁选机分离,使超细粒油墨有效地富集。

凝聚过程中磁铁矿对油墨的选择性及颗粒之间的疏水作用所依赖的因素与影响矿物分选技术中的疏水团聚的因素是相似的^[7]。当磁铁矿和凝聚剂油酸钠加入到待选物料体系中,凝聚剂油酸钠被用来诱发疏水性颗粒油墨和磁铁矿颗粒之间的疏水性异质(多相)团聚,获得磁种与目的物料高选择性的团聚,从而增强物料的磁性,其作用原理图如图1所示。同时,通过机械搅拌调浆造成矿粒之间有效接触,给颗粒以足够的动能以克服能垒,只使疏水颗粒发生疏水团聚。这种选择性异质团聚可能是由于4种作用的结果:电解质团聚、疏水作用、桥联和磁力粘结。虽然颗粒间的电排斥力妨碍了细颗粒的团聚,然而对疏水表面来说,疏水作用能具有很强的吸引力,可以克服电排斥作用而引起颗粒的疏水团聚。

而悬浮液中的油墨本身具有一定的疏水性,易与磁铁矿形成疏水性磁团聚,而亲水性纸纤维则不发生团聚。

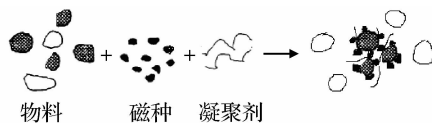


图1 细粒磁种与目的物料选择性凝聚

Fig. 1 Selective agglomeration of magnetic seeds and target material

本实验探讨利用磁铁矿作为磁种与油墨凝聚增加油墨磁性后再磁选的可能性,同时研究了凝聚和磁选操作参数的影响。

2 实验

2.1 实验原料

油墨:取自复印机的废墨粉。

磁种:磁铁矿取自遵化钢铁公司选矿铁精矿,用球磨机磨细至 $-10\mu\text{m}$ 占80%,铁品位71%。实验前,磁铁矿用稀 HNO_3 溶液和去离子水清洗,在 100°C 下干燥。

2.2 实验设备及药剂

(1)实验设备。XMB型 $200\times 240\text{mm}$ 棒磨机,XCSQ-50 $\times 70$ 湿式强磁选机,电动搅拌器及过滤机等;

(2)实验药剂。 NaOH 、 Na_2CO_3 、 HNO_3 和 Na_2SiO_3 (均为分析纯级);油酸钠(化学纯级),煤油。

(a)分散剂:选用脱墨碎浆一样的分散剂——硅酸钠。

(b)pH值调整剂:选用2%浓度的 NaOH 作为油墨凝聚实验中的pH值调整剂。也与生产中废纸碎浆时用 NaOH 作皂化剂一致。

(c)凝聚剂:油酸钠、煤油。

2.3 实验方法

将油墨配制成 200g/L 的浓度,加入磁铁矿(除了在磁铁矿用量实验,磁铁矿用量为 2g/L)。先添加硅酸钠、 NaOH 高速搅拌一定时间,使浆料充分分散,再加入凝聚剂油酸钠和煤油慢速搅拌,使药剂与矿浆充分作用,以便形成疏水聚团,再用磁选设备进行磁选,分别回收磁性油墨球团和未凝聚的油墨,过滤、烘干、称重,计算产率及油墨在磁性产品中的回收率。以油墨在磁性产品中的回收率作为油墨凝聚磁选效果的判据。

3 实验结果及讨论

3.1 油酸钠和煤油用量实验

如上所述,磁选的关键是弱磁性或非磁性细颗粒与磁铁矿的疏水凝聚。在一定的 pH 值和凝聚剂作用下,油墨会被磁铁矿捕获。在此过程中,磁铁矿的添加通过提供晶核表面而加速了凝聚反应。在搅拌的条件下吸附在细粒磁铁矿和油墨上的油酸钠可使其强烈疏水凝聚。

在凝聚-磁选中,油酸钠对磁铁矿和油墨颗粒具有良好的吸附性能。通过调整剂及分散剂,调节矿浆 pH 值并使矿浆充分分散后,添加絮凝剂油酸钠,经搅拌后,磁铁矿与油墨团聚,油墨有效粒度及磁性均增大,受到更大的磁力而使其在磁性产品得到回收。

首先对凝聚剂油酸钠用量进行了实验,实验时用氢氧化钠调节 pH 值至 9,固体浓度 20%,硅酸钠 0.6 g/L,搅拌器转速 1 200 r/min,凝聚搅拌时间 20 min,磁种的用量为 2 g/L,磁场强度为 1 T。油墨分选效率(油墨回收率)与油酸钠用量的关系如图 2 所示。

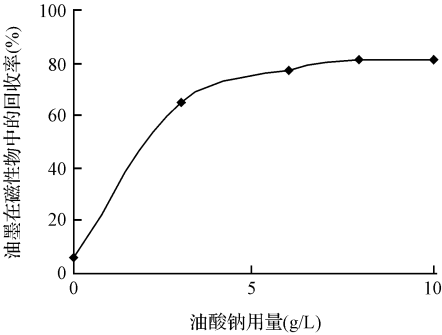


图 2 凝聚磁选时油墨分选效率与油酸钠的关系
Fig. 2 Effects of sodium oleate on ink separation rate for agglomeration-magnetic separation

由图 2 可知,随着油酸钠用量的增加,油墨回收率增加,一直到油酸钠 8 g/L 用量时成为一个平台。说明油酸钠用量较小时,油墨与磁铁矿的凝聚效果差,磁选效率也低,尤其是无油酸钠时油墨在磁性产品中的回收率只有 5%,显然,油墨的本身磁性很弱无法被磁场吸上。当油酸钠用量 > 8 g/L 时,油墨回收率的增加幅度不大,因此油酸钠用量 8 g/L 较为适宜。可见,磁铁矿通过吸附油酸钠而疏水与磁铁矿凝聚。在形成吸附双层后,油酸钠的用量越大,其吸附越大,磁铁矿的疏水性越强。显然,细颗粒磁

铁矿和油墨的疏水性凝聚在磁选中起着非常重要的作用。

同时,添加少量非极性油如煤油产生“桥连”作用,在疏水性颗粒之间形成油桥,可进一步强化油墨与磁铁矿颗粒间的絮凝作用,从而强化凝聚-磁选脱墨过程。

为此,在其他条件不变,添加 3 g/L 油酸钠变化煤油用量,实验了煤油对磁铁矿和油墨疏水性团聚的影响。油墨分选效率与煤油用量的关系如图 3 所示。

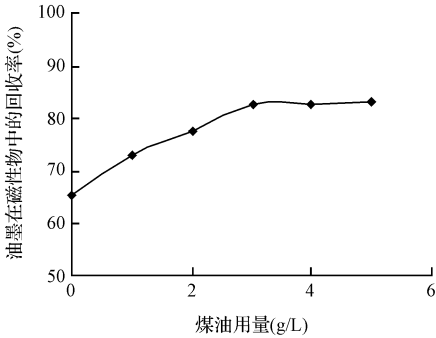


图 3 凝聚磁选时油墨分选效率与煤油用量的关系
Fig. 3 Effects of kerosene dosage on ink separation rate for agglomeration-magnetic separation

由 3 图可知,随着煤油用量增大,油墨回收率迅速提高。在煤油用量达到 3 g/L 后,回收率增加缓慢。显然,煤油用量对油墨分选效率影响非常明显,甚至在低用量时也是如此。这说明,磁选法的分选效率与聚团的尺寸相关。高的分选效率是由于形成大的疏水聚团,磁场作用在油墨上的磁力增强,使油墨聚团易于固着在磁选机磁极上。

比较图 2 和图 3 实验结果,为了获得相同的分选效率(油墨回收率 82%),如果单用油酸钠时需要的用量为 8 g/L,若与 3 g/L 煤油一起使用,其用量只要 3 g/L。油酸钠用量减少 5 g/L。由于煤油价格比油酸钠便宜。所以,在磁选法中用煤油代替大量的油酸钠可节省大量的药剂费用。因此,添加煤油进行凝聚不仅增大了疏水絮凝程度,而且减小了絮团的孔隙度,提高了絮团的致密度和强度,使絮团能够经受紊流引起的很大的破碎力(剪切力和拉力)作用。从而在用磁选法分选油墨聚团时,可提高了油墨回收率。

3.2 pH 值

浆料 pH 值是油墨颗粒与磁铁矿粒子发生凝聚与否的关键因素之一。

实验中磁铁矿 2 g/L,油酸钠 3 g/L,煤油 3 g/L。图 4 是磁选后油墨回收率与 pH 关系曲线。由图 4 可知,磁铁矿与油墨凝聚的最佳 pH 范围为 7~10。在此范围内,油墨能与磁种凝聚,在 pH 值为 9 左右时,在油墨的回收率达到了峰值,是 82.57%。超过该 pH 范围,油墨回收率降低。当 pH 值 < 7 时,油墨的回收率 < 60%,当 pH 值在 10 以上时,油墨回收率 < 25%。

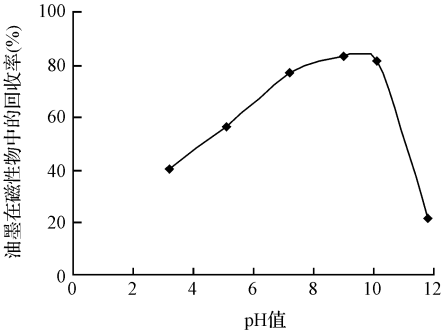


图 4 油墨凝聚磁选时分选效率与 pH 的关系
Fig. 4 Effects of pH on ink separation rate for agglomeration-magnetic separation

3.3 搅拌时间

在油墨凝聚阶段为了获得好的凝聚效果,输入足够的动能是需要的。动能的输入取决于搅拌强度和搅拌时间长短。在固定搅拌速度(1 200 r/min)情况下进行了搅拌时间实验。搅拌时间对油墨分选的影响如图 5 所示。

如图 5 所示,凝聚搅拌时间在 20 min 以前,油墨回收率随搅拌时间增长而提高。但是,在达到临界时间以后,搅拌不仅不提高分选效果,反而增加能耗。因为搅拌太强烈或者搅拌时间过长,将导致聚团断裂,油墨颗粒重新处于分散状态。实验表明,搅拌时间 20 min 为佳。

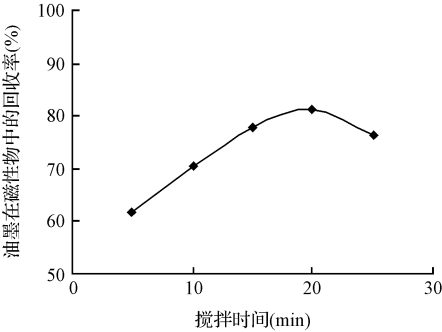


图 5 油墨凝聚磁选时分选效率与搅拌时间的关系
Fig. 5 Effects of stir time on ink separation rate for agglomeration-magnetic separation

3.4 磁铁矿用量和磁场强度

添加磁种是为了增强油墨的磁性,磁种与油墨颗粒能否有效粘附,将直接影响分选效果。为了说明在磁选分离油墨过程中磁种的作用,进行了 2 组磁场强度下不同磁铁矿用量的实验,药剂条件及工艺参数与前述相同。磁种用量对油墨凝聚脱墨的影响如图 6 所示。

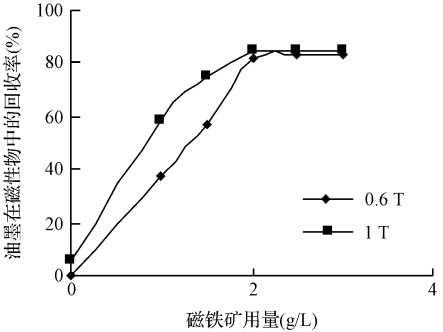


图 6 磁铁矿用量和磁场强度对油墨磁选分离的影响
Fig. 6 Effects of magnetite dosage and magnetic field intensity on ink separation rate for agglomeration-magnetic separation

图 6 表明脱墨磁选的分选效率取决于磁铁矿用量。磁种用量为零时油墨回收率低,仅为 5%。因为原料多为无磁性的油墨,且这些油墨经碎浆后粒度微细,未与磁铁矿凝聚难以用磁选有效捕获,即磁种与油墨凝聚对于油墨磁选分离是必需的。随着磁铁矿用量的增加,磁性聚团中油墨回收率呈明显的上升趋势。磁铁矿用量达一定值后,油墨回收率达到最大,表明油墨表面所粘附磁种颗粒达到饱和态。同时发现,提高磁场强度,可增大作用在颗粒上的磁力,也可以提高分离效率。当磁场强度由 0.6 T 增加到 1 T 时,在较低磁铁矿用量时油墨的磁选效率也提高。由此可见,通过增加磁铁矿用量或提高磁场强度,来增大作用在颗粒上的磁力,就可以提高磁选能力。因此,只要磁铁矿用量保持 2~2.5 g/L,就可以提高油墨磁选的分选效率。

3.5 综合实验结果

在浆料浓度为 200 g/L、磁铁矿用量 2 g/L、硅酸钠用量 0.6 g/L、油酸钠用量为 3 g/L、煤油用量 3 g/L、pH=9、搅拌速度 1 200 r/min 和磁场强度为 1 T 的条件下,进行了凝聚-磁选实验,取得的结果为:油墨粒度从 10~15 μm 提高到 100~300 μm (聚团),油墨在磁性产品中的回收率为 84.09%。

以上是在油墨-磁铁矿体系中进行了废油墨分

选的研究,在另一研究论文中将在纸-油墨-磁铁矿体系中考察纸浆与油墨/磁铁矿间的可能存在的交互作用。

已进行的工作表明,将油墨与磁铁矿凝聚再磁选技术用于废纸脱墨,可为其提供了一个新的方法。与常规的脱墨方法相比,磁选脱墨法能获得很好的技术指标,适用的粒径范围较宽,可在较高的纸浆浓度下操作,将提高处理量和纤维回收率,减少废水的处理量。尤其是浆料中的油墨、凝聚剂和其他杂质都与磁铁矿凝聚力在一起,磁选后以固体存在便于处理,磁铁矿可再生使用,在脱墨纸浆中药剂的残存较少。因此,油墨凝聚-磁选脱墨技术,能减轻废水处理量,减少二次污染,可做到环境友好和清洁生产,具有重要的经济和环境意义。

4 结 语

(1)研究选用油酸钠作凝聚剂,油酸钠的主要作用是聚集悬浮的磁铁矿和墨粒成较大的聚团,并增加聚团磁性。凝聚剂(油酸钠)的用量直接影响凝聚,也是磁铁矿与油墨凝聚的前提和保证。而添加少量煤油,会在疏水性颗粒之间形成油桥,可进一步强化油墨与磁铁矿颗粒间的凝聚作用,从而强化凝聚-磁选过程。凝聚剂凝聚墨粉的过程遵循疏水性团聚的机理。

(2)通过在油墨中添加磁铁矿和凝聚剂,借助油酸钠、煤油和足够的动能输入,可使细颗粒的油墨疏水团聚,使油墨聚团磁性增大,从而可用磁选来分离出油墨。只需要加入 2 g/L 的磁铁矿,即可获得 84% 以上的油墨回收率。

(3)在磁铁矿用量 2 g/L、油酸钠用量为 3 g/L、煤油用量 3 g/L、pH = 9、凝聚搅拌时间 20 min 和磁场强度为 1 T 的条件下,取得的实验结果为:油墨粒度从 10 ~ 15 μm 提高到 100 ~ 300 μm (聚团),油墨在磁性产品中的回收率为 84.09%。可见,凝聚-磁选是分选细粒油墨较为有效的方法。

(4)将油墨与磁铁矿凝聚再磁选技术用于废纸脱墨,能减轻废水处理量,减少二次污染,可做到环境友好和清洁生产。

参 考 文 献

- [1] Santos A., Carr J., Rrring A. Contribution to a Better Understanding of the Basic Mechanisms Involved in the Pulping and Flotation of Offset Ink Particles. Proceedings of the TAPPI Recycling Symposium, March 3-6, 1996. 339-345
- [2] 陈嘉翔. 油墨粒子的不可逆再沉积对再生浆白度的影响. 中国造纸, 2000, 19(5): 52-58
- [3] Borchardt J. K. The use of surfactants in de-inking paper for paper recycling. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 1997, 2(4): 402-408
- [4] N. 卡拉皮纳尔, 魏明安, 译. 利用磁种和高梯度磁选技术分离废水中的水铁矿. 国外金属选矿, 2004, (6): 42-46
- [5] 卢寿慈, 翁达. 界面分选原理及应用. 北京: 冶金工业出版社, 1992. 306-348
- [6] 冯定五, 孙仲元, 陈苾. 载体磁选技术. 矿产保护与利用, 1996, (1): 39-41
- [7] 郑其, 阮仁满, 宋永胜, 等. 液桥凝聚用于混合办公废纸脱墨的研究. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(10): 77-82