

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21C 5/02 (2006.01)
D21C 9/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055832.3

[43] 公开日 2008年1月9日

[11] 公开号 CN 101100822A

[22] 申请日 2007.7.4

[21] 申请号 200710055832.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 陈 继 郭 琳 刘 郁

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

利用离子液体进行办公废纸脱墨脱色的方法

[57] 摘要

本发明涉及利用离子液体进行办公废纸脱墨脱色的方法。本发明中所用的废纸脱墨脱色过程中没有使用碱、有机溶剂等污染严重、毒性较大的化学试剂，克服现有碱法脱墨技术对环境污染严重，脱墨药品无法回收和酶法脱墨技术中条件控制苛刻的问题。离子液体可以富集回收循环利用，节约成本。微波加热设备简单，价格便宜，操作条件温和无毒，无害。

1、一种利用离子液体进行办公废纸脱墨的方法，其特征在于，其步骤和条件如下：

1) 所述办公废纸在使用前未经活化处理；对办公废纸和离子液体进行干燥；

2) 将办公废纸和离子液体按 1: 5~1: 20 的质量比混合，优选质量比为 1: 7~1: 10，用微波加热使废纸中的纤维素完全溶解在离子液体中，得到离子液体/纤维素溶液；油墨粒子悬浮于溶液中；

3) 离心分离离子液体/纤维素溶液和油墨；

4) 将溶解在离子液体中的纤维素溶液铺膜或纺丝、水洗、干燥，得到再生纤维素丝、膜片或薄膜再生纤维素制品；离子液体溶于水中与纤维素膜分离；

5) 在离子液体水溶液中加入无机盐(如 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_2CO_3)，使离子液体经双水相方法回收再利用，离子液体与无机盐的质量比为 1: 0.6；

所述的离子液体为 1-甲基-3-丁基咪唑氯盐离子液体($[C_4mim]Cl$)。

2、如权利要求 1 所述的一种利用离子液体进行办公废纸脱墨的方法，其特征在于，所述的办公废纸为激光打印废纸、便条废纸、彩色复印废纸、复印文件、商业名片、通讯刊物或杂志。

3、如权利要求 1 所述的一种利用离子液体进行办公废纸脱墨的方法，其特征在于，所述的办公废纸经过碎纸机绞碎。

4、如权利要求 1 所述的一种利用离子液体进行办公废纸脱墨的方法，其特征在于，所述的步骤 2)，将办公废纸和离子液体按 1: 7~1: 10 质量比混合。

5、一种利用离子液体进行办公废纸脱色的方法，其特征在于，其步骤和条件如下：

1) 所述办公废纸在使用前未经活化处理；对办公废纸和离子液体进行干燥；

2) 将办公废纸和离子液体按按 1: 5~1: 20 的质量比混合，微波加热使废纸中的纤维素完全溶解在离子液体中，办公废纸与离子液体混合后用微波反复加热，直至显微镜下观察无纤维素丝，溶解完全，得到离子液体/纤维素溶液；

3) 将溶解在离子液体中的纤维素溶液铺膜或纺丝、水洗、干燥，得到再生纤维素丝、膜片或薄膜再生纤维素制品；离子液体在水洗时溶于水中，颜料也冲洗到水相与纤维素分离，得到离子液体/颜料水

溶液；

4) 在离子液体/颜料水溶液中加入活性炭吸附颜料后，离子液体水溶液呈无色透明，离心除去少量悬浮活性炭后得到离子液体水溶液；

5) 在离子液体水溶液中加入无机盐(如 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_2CO_3)，使离子液体经双水相方法回收再利用；离子液体与无机盐的质量比为 1: 0.6；

所述的离子液体为 1-甲基-3-丁基咪唑氯盐离子液体($[C_4mim]Cl$)。

6、如权利要求 2 所述的一种利用离子液体进行办公废纸脱色的方法，其特征在于，所述的办公废纸为激光打印废纸、便条废纸、彩色复印废纸、复印文件、商业名片、通讯刊物或杂志。

7、如权利要求 2 所述的一种利用离子液体进行办公废纸脱色的方法，其特征在于，所述的办公废纸经过碎纸机绞碎。

8、如权利要求 2 所述的一种利用离子液体进行办公废纸脱色的方法，其特征在于，所述的步骤 2)，将办公废纸和离子液体按 1: 7~1: 10 质量比混合。

利用离子液体进行办公废纸脱墨脱色的方法

技术领域

本发明涉及利用离子液体进行办公废纸脱墨脱色的方法。

技术背景

废纸回收就是把可用的纸浆纤维素从纸张的其他组分（如油墨、颜料、无机填料、激光调色剂颗粒、粘合剂等）中分离出来，对废纸进行再生处理的过程。回收过程中会产生两种物料：1、纸浆纤维，叫做“再生”纤维，可重新作为造纸原料。由于纸张中的纤维素聚集态结构的特点，分子间和分子内存在大量的氢键，使得纤维素具有不熔化、在大多数溶剂中不溶解的特点，加工性能较差。2、复合废料，主要包括废纸中含有的油墨和颜料。油墨和颜料的残存量左右着回收纸浆纤维素的质量，并决定回收纸浆纤维素的用途。因此，如何高效溶解纸张纤维素，并去除纸张中的主要杂质如油墨和颜料是废纸回收再利用的关键。

传统的废纸主要是废旧新闻纸、生活用纸、包装纸、废旧书籍等。然而，随着时代的进步，办公自动化的不断发展，激光印刷与影印越来越快速便捷，办公废纸的数量越来越多，并逐步成为废纸回收中重要的一支。因此，研究办公废纸的回收，尤其是办公废纸的脱墨、脱色技术具有重要的意义。

然而办公废纸与传统的废旧报纸、废旧生活用纸，包装纸的回收存在很大的不同，首先，影印与激光印刷的办公废纸的印刷方式中所用的油墨是除了主要成分热塑性树脂外，还加入了烯烴、颜料、电荷控制剂、流动化剂等添加剂。在印刷过程中，加热油墨使其熔融或加以压力使油墨固定在纸上，比一般印刷多了熔融、固化这两个程序。因此，在办公废纸离解或碎浆过程中，油墨与纤维素结合牢固以及碎解后的油墨离子分布范围太广等是造成油墨难于与纤维素分离的主要原因；另外，热塑性树脂主要是苯乙烯与丙烯酸之类树脂的共聚物，不溶于水，传统的废纸碱法脱墨所用的加碱皂化等方式对它不起作用。同时，处理废纸时需要加入大量的化学试剂，造成污染负荷增加，污染环境。同时使用碱法脱墨时，含有较多机械浆的废纸易发生“碱变黑”现象，引起纸浆白度降低，并需专设漂白工艺才能保证浆的白度，影响纸的质量。因此，用传统的化学试剂、机械作用等方法难以奏效。

目前生物酶法脱墨技术对办公废纸的脱墨比较有效，其工艺是利用纤维素酶的生物催化作用，降解部分纤维素使油墨和纤维素的连

接减弱,使油墨易于从纤维素上分离下来,再将油墨粒子进一步通过浮选法或洗涤法从纸浆中除去(相关专利:CN 1594729 A; CN T160791 A及CN 1299902 A等)。但酶法脱墨技术中用于脱墨的生物酶对环境要求敏感,温度和pH值都对酶的活性影响显著,进行脱墨时为了调节pH值,也需加入酸碱等化学试剂,同样存在环境污染。

这些方法所用到的浮选、洗涤等去除油墨的工艺过程均需采用水力碎浆机。而办公废纸经水力碎浆机处理后,油墨的颗粒将分散成薄片状结构,用常规脱墨方法(如浮选法和洗涤法)处理时纤维素损失高达20~25%,固体废弃物量大,成本高,脱墨效率低,油墨很难去除。况且水力碎浆机本身在工作时,由于纸浆对叶轮转动的阻力极高,装机容量和动力消耗很大,使得脱墨浓度低,动力消耗及化学药品消耗高,脱墨效率难以提高,成本较高。因此急需寻找一种高效无污染的绿色溶剂,不仅可以溶解纸张纤维,而且可以很好地分离纸张纤维与油墨、颜料,实现无污染、无毒害、低能耗、绿色环保的办公废纸脱墨、脱色方法。

离子液体作为一种环境友好型的绿色反应介质,具有较宽的液态温度范围,极低的蒸气压、良好的热稳定性,较高的极性、不易燃、无毒害的特点,现已被广泛应用于纤维素的溶解。Richard等(J. AM. CHEM. SOC. 2002, 124, 4974)研究了用1-甲基-3-丁基咪唑氯盐溶解滤纸,最大溶解量可达25%。专利CN1596282 A报道了用离子液体微波加热溶解纤维状纤维素、木浆、棉绒、棉花球或纸。Zhang等(Macromolecules, 2005, 38, 8272)报道了用功能性离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐溶解纤维素,并通过铺膜的方法使纤维素再生。但在实际应用中,办公废纸中不仅含有纤维素还含有油墨、颜料等杂质,如何高效的利用离子液体溶解纤维素并去除油墨、颜料杂质是办公废纸回收的关键,而关于利用离子液体进行办公废纸脱墨、脱色的相关技术还未见报道。

发明内容

本发明的目的在于提供利用离子液体进行办公废纸脱墨脱色的方法。该技术无污染、无毒害、绿色环保。

本发明的原理在于,离子液体可以溶解办公废纸中的纤维素,形成离子液体/纤维素溶液;而油墨、颜料等其他杂质不溶于离子液体,从而达到办公废纸中的纤维素与油墨、染料等杂质分离的目的。纤维素可以通过铺膜的方式进行再生,离子液体采用双水相技术回收再利用。离子液体/纤维素溶液中的油墨可以离心分离除去,颜料用活性炭进行物理吸附分离。

下面,介绍本发明涉及利用离子液体进行办公废纸脱墨脱色的方

法。

一种利用离子液体进行办公废纸脱墨的方法，其步骤和条件如下：

1) 所述办公废纸在使用前未经活化处理；

所述的办公废纸在经过碎纸机绞碎后使用效果更好；

对办公废纸和离子液体进行充分干燥是必须的，因为体系中游离的水分会劣化离子液体对纤维素的溶解能力。

所述的办公废纸为激光打印废纸、便条废纸、彩色复印废纸、复印文件、商业名片、通讯刊物、杂志；

2) 将办公废纸和离子液体按 1: 5~1: 20 的质量比混合，优选质量比为 1: 7~1: 10，用微波加热使废纸中的纤维素完全溶解在离子液体中，得到离子液体/纤维素溶液；油墨粒子悬浮于溶液中；

3) 离心分离离子液体/纤维素溶液和油墨；

4) 将分离后的离子液体/纤维素溶液铺膜使纤维素再生，水洗，干燥处理，得到再生纤维素膜；离子液体溶于水与纤维素膜分离；

5) 在离子液体水溶液中加入无机盐(如 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_2CO_3)，使离子液体经双水相方法回收再利用。离子液体与无机盐的质量比为 1: 0.6。

一种利用离子液体进行办公废纸脱色的方法：

1) 所述办公废纸在使用前未经活化处理；

所述的办公废纸在经过碎纸机绞碎后使用效果更好；

对办公废纸和离子液体进行充分干燥是必须的，因为体系中游离的水分会劣化离子液体对纤维素的溶解能力。

所述的办公废纸为激光打印废纸、便条废纸、彩色复印废纸、复印文件、商业名片、通讯刊物、杂志；

2) 将办公废纸和离子液体按按 1: 5~1: 20 的质量比混合，优选质量比为 1: 7~1: 10，微波加热使废纸中的纤维素完全溶解在离子液体中，办公废纸与离子液体混合后用微波反复加热，直至显微镜下观察无纤维素丝，溶解完全，得到离子液体/纤维素溶液；

3) 将溶解在离子液体中的纤维素溶液铺膜或纺丝、水洗、干燥，得到再生纤维素丝、膜片或薄膜再生纤维素制品；离子液体在水洗时溶于水，颜料也冲洗到水相与纤维素分离，得到离子液体/颜料水溶液；

4) 在离子液体/颜料水溶液中加入活性炭吸附颜料后，离子液体水溶液呈无色透明。离心除去少量悬浮活性炭后得到离子液体水溶液；

5) 在离子液体水溶液中加入无机盐(如 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 K_2CO_3)，

使离子液体经双水相方法回收再利用；离子液体与无机盐的质量比为1：0.6；

所述的离子液体为1-甲基-3-丁基咪唑氯盐离子液体([C₄mim]Cl)，使用前经过真空干燥处理。CN 95190080.3 描述了[C₄mim]Cl 离子液体的制备方法。

离子液体根据专利申请号为CN 200610017298.2 的双水相技术进行多次回收富集。回收富集过程按如下步骤进行：收集淋洗纤维素溶液所用的蒸馏水，然后向回收水溶液中加入适量的碳酸钾等盐，振荡1分钟，溶液即可分层，取上层富离子液体相，减压蒸馏除水，得到的离子液体真空干燥后可循环使用来继续处理办公废纸。

本发明中所用的方法简单，产率高，价格低廉，无毒，无害。废纸脱墨、脱色过程中没有使用碱、有机溶剂等污染严重、毒性较大的化学试剂，克服现有碱法脱墨技术对环境污染严重，脱墨药品无法回收和酶法脱墨技术中条件控制苛刻的问题。离子液体可以富集回收循环利用，节约成本。微波加热设备简单，价格便宜，操作条件温和，清洁无污染。

附图说明

图1为本发明的离子液体脱墨方法的流程图。

图2为本发明的离子液体脱色方法的流程图。

具体实施方式：

实施例1：

本发明中脱墨实验所用的办公废纸为印有油墨的激光打印办公废纸。对办公废纸和离子液体进行充分干燥是必须的。将用碎纸机绞碎的印有油墨的激光打印废纸与离子液体([BMIm]Cl)按1：10，即0.5g：5g的质量比混合，微波加热离子液体，使之熔化后加入废纸，搅拌均匀，使废纸完全浸湿，在微波功率210W下进行间歇式加热：每次加热10秒，然后取出在冰水浴中冷却约60s至40℃，再用微波加热10秒，依次反复，共加热约1800秒。取少量液体铺膜压片，在显微镜下观察无纤维素丝，则纤维素溶解完全，得到离子液体/纤维素溶液；油墨粒子悬浮于溶液中。将溶解完全的离子液体/纤维素溶液倒入离心管中，以转速6000r/min离心分离35分钟，离心管底部为油墨颗粒，上层为离子液体/纤维素溶液，则纤维素与油墨完全分离。

实施例2：

本发明中脱色实验所用的办公废纸为彩色复印纸。对办公废纸和离子液体进行充分干燥是必须的。将用碎纸机绞碎的彩色复印纸与离子液体([BMIm]Cl)按1：6.7，即0.45g：3g的质量比混合，微波加热至离子液体熔化后加入废纸搅拌，使废纸完全浸湿，在微波功率

210W 下进行间歇式加热，每次加热 10 秒，然后取出在冰水浴中冷却约 60s 至 40°C，再微波加热 10 秒，依次反复，共加热 1500 秒，取少量液体铺膜压片，在显微镜下观察无纤维素丝，则纤维素溶解完全，由此制得离子液体/纤维素溶液。

将离子液体/纤维素溶液铺膜，膜为橙色透明状。用去离子水冲洗再生的纤维素膜，用约 40ml 去离子水即可将膜上的颜料和离子液体完全洗脱下来，膜由开始的橙色渐渐变为基本无色透明。此时，纤维素与颜料完全分离，得到再生纤维素膜。离子液体在水洗时溶于水中，颜料也冲洗到水相与纤维素分离，得到离子液体/颜料水溶液。

实施例 3

取 1g 实施例 1 制备的纤维素/离子液体溶剂，均匀铺在聚四氟乙烯模具中，用蒸馏水反复浸泡淋洗，清洗至纤维素薄膜清晰透明无色。将纤维素薄膜放在室温下通风处，自然晾干。制得透明的再生纤维素薄膜。膜的韧性较好，力学性能较好。

离子液体溶于水中与纤维素膜分离。取水、离子液体澄清溶液 5ml 于试管中，加入约 3g K_2CO_3 置于涡流混合器上振荡 5 分钟，使 K_2CO_3 完全溶解并混合均匀，静置形成两相，上层为富离子液体相。收集上相离子液体经蒸馏、浓缩、干燥处理后得纯离子液体，回收率达 97%。回收的离子液体可以再次重复用于废纸脱墨脱色。

实施例 4

取 5ml 实施例 2 中离子液体/颜料水溶液，加入 5g 粒状活性炭吸附颜料，静置 24 小时，观察到溶液变为无色透明，颜料均被活性炭吸附。滤除活性炭后，液体中还悬浮一些活性炭粉末，离子液体与颜料分离。将离子液体水溶液倒入离心管，以转速为 4000r/min 离心 10 分钟，再调转速为 6000r/min 离心 10 分钟，离心结束，活性炭粉末沉淀在离心管底部，离子液体水溶液澄清，呈无色透明状。取离子液体水溶液 5ml 于试管中，加入约 3g K_2CO_3 置于涡流混合器上振荡振荡 5 分钟，使 K_2CO_3 完全溶解并混合均匀，静置形成两相，上层为富离子液体相。收集上相离子液体经蒸馏、浓缩、干燥处理后得纯离子液体，回收率达 95%。回收的离子液体可以再次重复用于废纸脱墨脱色。

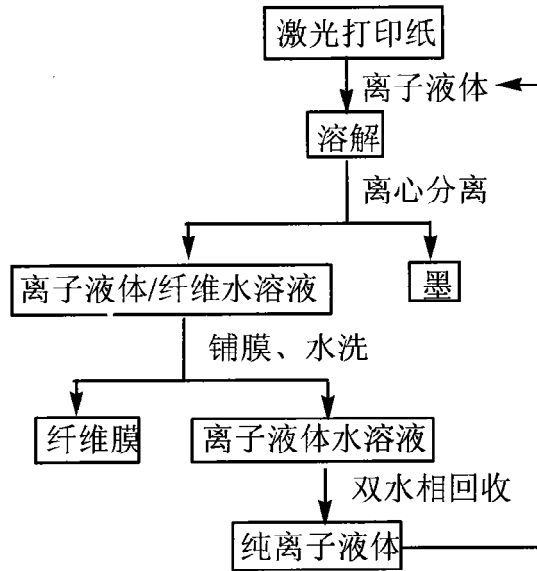


图1

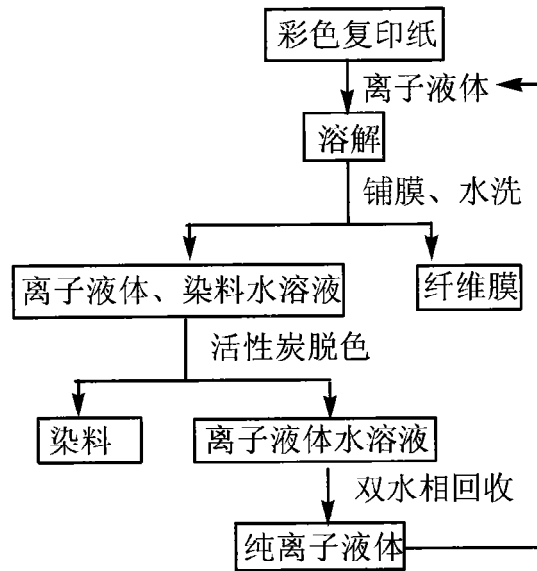


图2