

混合办公废纸纤维素酶法脱墨工艺研究

刘晓丽, 邱丙中, 聂爱玲, 庞洪秀, 张帆
(石家庄信息工程职业学院, 石家庄 050035)

摘要: **目的** 为了提高混合办公废纸纤维素酶法的脱墨效果。**方法** 将纤维素酶用于办公废纸脱墨中, 通过对脱墨浆白度和油墨脱出率的分析, 归纳出最佳的工艺条件。**结果** 混合办公废纸纤维素酶法脱墨最佳工艺, 平平加 OS-15 协同纤维素酶 Novozyme 476 脱墨, 表面活性剂最优添加质量分数为 0.75%, 浆浓度(质量分数)为 6%, pH 值为 8.5, 处理温度为 55 ℃, 处理时间为 60 min, 酶用量为 2 U/g。**结论** 表面活性剂协同纤维素酶脱墨效果得到明显提高。

关键词: 混合办公废纸; 纤维素酶; 脱墨; 表面活性剂; 白度

中图分类号: TS749⁺.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)13-0047-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.009

Deinking Process of Cellulase in Mixed Office Waste Paper

LIU Xiao-li, QIU Bing-zhong, NIE Ai-ling, PANG Hong-xiu, ZHANG Fan
(Shijiazhuang Information Engineering Vocational College, Shijiazhuang 050035, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the deinking efficiency of mixed office waste paper cellulase. Cellulase was used in office waste paper deinking. Based on the analysis of deinking pulp whiteness and ink removal rate, the optimum process conditions were concluded. The best process for deinking of mixed office waste paper cellulase was to add the OS-15 with cellulase Novozyme 476 for deinking, the best dosage (mass fraction) of surfactant was 0.75%, the pulp concentration (mass fraction) was 6%, the pH value was 8.5, the processing temperature was 55 ℃, the processing time was 60 min, and the amount of cellulase was 2 U/g. The enzymatic deinking efficiency has been significantly improved with the surfactant added to the cellulase.

KEY WORDS: mixed office waste paper; cellulase; deinking; surfactant; whiteness

在经济发展越来越迅速的今天,减少资源浪费,实现绿色经济,废纸回收再利用成为一大趋势。混合办公废纸是最好的纤维再生资源,化学脱墨法对混合办公废纸的脱墨效果不太理想,而且还会对环境有污染^[1-2]。近几年来,随着生物技术的发展,人们经过不断探索,发现生物酶对废纸脱墨有较好的效果,对环境污染小,于是将生物酶技术用于办公废纸的脱墨^[3]。目前学者们对纤维素酶的脱墨机理,以及不同生物酶对混合办公废纸的脱墨效果研究得较多,而对混合办公废纸纤维素酶法脱墨工艺研究得很少^[4-5]。由于纤维素酶与纤维间的反应性能对工艺条件很敏感,工艺条件的变化会影响到酶的脱墨效果,因此 文中拟对混合办公废纸纤维素

酶法脱墨工艺进行研究,寻找最佳的酶用量、浆浓度、处理时间、温度、pH 值^[6-7]。

1 实验

1.1 原料

1) 废纸。废纸中 60%为静电复印纸,40%为激光打印纸。

2) 纤维素酶。采用 Novozymes 公司生产的纤维素酶 N476,用 3,5-二硝基水杨酸比色法(DNS)来测定酶活力,其羧甲基纤维素(CMC)酶活性为 1200 U/mL^[8-11]。

收稿日期: 2018-01-26

基金项目: 河北省教育厅 2017 年河北省高等学校科学技术研究指导项目(Z2017142)

作者简介: 刘晓丽(1983—),女,硕士,石家庄信息工程职业学院讲师,主要研究方向为印刷材料。

3) 表面活性剂。表面活性剂包括烷基酚聚氧乙 烯醚 (OP-7)、脂肪醇聚氧乙 烯醚 (平平加 OS-15)、硬脂酸聚氧乙 烯酯 (乳化剂 SE-10)。

1.2 步骤

纤维素酶在不添加表面活性剂的情况下,对混合办公废纸进行脱墨实验,实验的初始条件为处理温度 60 ℃, pH 值 7.5, 处理时间 40 min, 酶用量 3 U/g, 浮选时间 15 min, 浮选质量分数 1%。具体操作步骤如下所述。

1) 碎浆。将纸张撕成边长约为 15 mm 的正方形小纸片,浸泡水中约 20 h, 再在碎浆机 (中通试验装备有限公司生产, ZT12-00) 中进行碎解, 碎浆时间约 30 min, 最后将废纸浆脱水后冷藏处理^[12-13]。

2) 酶处理。将 25 g 碎解后的废纸浆 (绝干) 放于烧杯中, 加入酶、pH 值为 7.5 的磷酸缓冲溶液 ($\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_3\text{—Na}_2\text{H}(\text{PO}_4)_3$) 和适量水, 随后将其放到恒温水浴锅内不断搅拌, 到所规定的时间后拿出, 停止反应^[14]。

3) 浮选。将废纸浆料用浮选机 (中通试验装备有限公司生产, ZT13-00) 浮选 15 min。

4) 抄片。在抄片器 (中通试验装备有限公司生产, ZT6-0A) 中进行抄片, 压榨干燥。

5) 性能测定。用仪器 (北京丹贝尔仪器有限公司产的 ELREPHO 450X 白度仪、美国 Technidyne 公司产的 ERIC 950 残余油墨测定仪) 测定脱墨浆的白度和有效残余油墨值, 并用式 (1) 计算出油墨脱出率 (没有处理过的浆料的残余油墨量为 112 mg/kg), 具体实验步骤见图 1^[15-16]。

$$\text{油墨脱出率} = \frac{\text{脱墨前尘埃度} - \text{脱墨后尘埃度}}{\text{脱墨前尘埃度}} \times 100\% \quad (1)$$

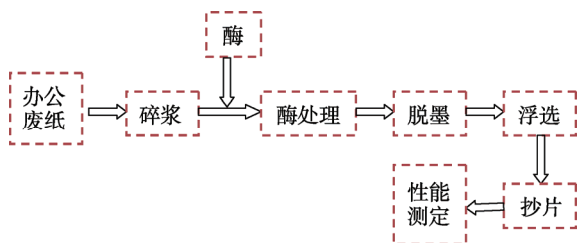


图 1 纤维素酶脱墨流程
Fig.1 Cellulase deinking process

基于得出的最佳脱墨条件,在纤维素酶中添加表面活性剂,3 种表面活性剂的添加量 (质量分数) 均为 0, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 1.25%, 1.5%, 2% (相对于绝干废纸浆质量)。重复实验,探究表面活性剂协同纤维素酶的脱墨效果,具体操作流程见图 2。

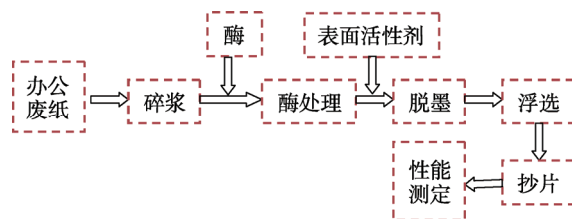


图 2 纤维素酶与表面活性剂协同脱墨流程
Fig.2 The deinking process of surfactant with cellulase

2 结果与讨论

2.1 最佳条件确定

2.1.1 浆浓度的确定

在初始条件不变的情况下,逐渐改变浆浓度,进行实验,其中浆浓度分别取值为 6%, 8%, 10%, 12%, 15%, 实验结果见表 1。

表 1 不同浆浓度下纤维素酶对脱墨效果的影响
Tab.1 Effects of cellulase on deinking efficiency under different pulp concentrations

浆浓度/%	白度 (ISO 亮度) /%	有效残余油墨量/ (mg·kg ⁻¹)	油墨脱出率/%
6	80.3	33.8	69.82
8	79.3	35.5	68.3
10	77.9	36.9	67.1
12	78.5	37.3	66.7
15	79.3	35.8	68

由表 1 可以看出,浆浓度分别取值为 6%, 8%, 10%, 12%, 15%, 脱墨浆的白度随着浆浓度的增大先减小后增大,其中当浆浓度为 6%时,脱墨浆的白度达到最大值 (ISO) 为 80.3%;当浆浓度为 10%时,脱墨浆的白度达到最小值为 77.9%。油墨脱出率随着浆浓度的增大先减小后出现略微增大现象,其中当浆浓度为 6%时,油墨脱出率达到最大值为 69.82%;当浆浓度为 12%时,油墨脱出率达到最小值为 66.7%。综合上述分析,可以得出混合办公废纸纤维素酶法脱墨工艺中的最佳浆浓度为 6%。

2.1.2 pH 值的确定

该实验目的是在确定最佳浆浓度后,其他条件不变,逐渐改变 pH 值,进行实验,寻找最佳 pH 值。实验条件:浆浓度为 6%,温度为 60 ℃,处理时间为 40 min,酶用量为 3 U/g, pH 值取 6, 6.5, 7, 7.5, 8.5 这 5 个不同数值,实验结果见表 2。

从表 2 可以看出,白度随着 pH 值的增加,先减小后增大,其中当 pH 为 8.5 时,脱墨浆的白度达到最大值为 80.8% (ISO);当 pH 为 7 时,脱墨浆的白度达到最小值为 79% (ISO)。油墨脱出率随着 pH 值

表 2 不同 pH 值下纤维素酶对脱墨效果的影响
Tab.2 Effects of cellulase on deinking efficiency
under different pH values

pH 值	白度 (ISO 亮度) /%	有效残余油墨量/ (mg·kg ⁻¹)	油墨 脱出率/%
6	80.5	34.1	69.6
6.5	79.8	33.8	69.8
7	79	33.6	70
7.5	80.2	34.3	69.4
8.5	80.8	32.4	71.1

的增加，先下降后上升，其中当 pH 值为 8.5 时，油墨脱出率达到最大值为 71.1%，当 pH 值为 7.5 时，油墨脱出率达到最小值为 69.4%。综合上述分析，可以得出混合办公废纸纤维素酶法脱墨工艺中的最佳 pH 值为 8.5。

2.1.3 温度的确定

该实验目的是在确定最佳浆浓度、pH 值后，其他条件不变，逐渐改变温度，进行实验，寻找最佳温度。实验条件为浆料浓度 6%，pH 值 8.5，处理时间 40 min，酶用量 3 U/g，温度取 40、45、50、55、60 ℃ 5 个不同温度数值，实验结果见表 3。

表 3 不同温度下纤维素酶对脱墨效果的影响
Tab.3 Effects of cellulase on deinking efficiency
under different temperatures

温度/℃	白度 (ISO 亮度) /%	有效残余油墨量/ (mg·kg ⁻¹)	油墨脱出率 /%
40	78.4	34.2	69.5
45	79.2	32.8	70.7
50	80.5	31.4	71.9
55	81	31.6	71.7
60	80.3	32.6	70.9

从表 3 可以看出，浆白度随着处理温度的增加，先增大后减小，当温度为 55 ℃时，脱墨浆的白度达到最大值为 (ISO) 81%，当温度为 40 ℃时，脱墨浆的白度达到最小值为 (ISO) 78.4%；油墨脱出率随着处理温度的增加，先上升后下降，当温度为 40 ℃时，油墨脱出率最小为 69.5%，当温度为 50 ℃时，油墨脱出率达到最高值为 71.9%。对白度值和油墨脱出率综合分析得出：混合办公废纸纤维素酶法脱墨工艺中的最佳处理温度为 55 ℃。

2.1.4 时间的确定

该实验目的是在确定最佳浆浓度、pH 值、处理温度后，其他条件不变，逐渐改变处理时间，进行实验，寻找最佳处理时间。则实验条件为浆料浓度为 6%，pH 值为 8.5，处理温度为 55 ℃，酶用量为 3 U/g，

处理时间取 20、30、40、50、60 min 等 5 个不同时间点，实验结果见表 4。

表 4 不同处理时间下纤维素酶对脱墨效果的影响
Tab.4 Effects of cellulase on deinking efficiency
under different processing time

处理时间/ min	白度 (ISO 亮度) /%	有效残余油墨量/ (mg·kg ⁻¹)	油墨脱 出率/%
20	78.5	42	62.5
30	79.3	35.8	68
40	80.7	32.7	70.8
50	80.9	31.5	71.9
60	81.2	30.8	72.5

从图 4 可以看出，浆白度随着时间的增长，逐渐变大，其中当处理时间为 20 min 时，脱墨浆的白度最小 (ISO) 为 78.5%；当处理时间为 60 min 时，脱墨浆的白度达到最大值 (ISO) 为 81.2%。油墨脱出率随着时间的增长，逐渐上升，其中当处理时间为 60 min 时，脱墨效率达到最高为 72.5%；当处理时间为 20 min 时，脱墨效率达到最低为 62.5%。综合上述分析，可以得出混合办公废纸纤维素酶法脱墨工艺中的最佳处理时间为 60 min。

2.1.5 酶用量的确定

该实验目的是在确定最佳浆浓度、pH 值、处理温度、处理时间后，其他条件不变，逐渐改变酶用量，寻找最佳酶用量。实验条件：浆料浓度为 6%，pH 值为 8.5，处理温度为 55 ℃，处理时间为 60 min，酶用量分别取 0.5、1、1.5、2、3、5、8 U/g 这 7 个不同用量值，实验结果见表 5。

表 5 不同酶用量下纤维素酶对脱墨效果的影响
Tab.5 Effects of cellulase on deinking efficiency
under different enzyme dosage

酶用量/ (U·g ⁻¹)	白度 (ISO 亮度) /%	有效残余油墨量/ (mg·kg ⁻¹)	油墨脱出 率/%
0.5	77.3	38.4	65.7
1	78.5	36	67.9
1.5	80	34	69.4
2	81.4	30	73.21
3	80.8	29.7	73.48
5	79.4	29.5	73.7
8	78.3	29.2	73.93

从表 5 可以看出，浆白度随着酶用量的增大，先增大后减小，其中当酶用量为 0.5 U/g 时，脱墨浆的白度最小为 (ISO) 77.3%，当酶用量达到 2 U/g 时，脱墨浆的白度最大为 (ISO) 81.4%；油墨脱出率随着

酶用量的增大,逐渐增大,其中当酶用量为 8 U/g 时,油墨脱出率达到最大为 73.93%,当酶用量为 0.5 U/g 时,油墨脱出率最小为 65.7%。当酶用量从 2 U/g 增加到 8 U/g 时,浆白度降低很多,但油墨脱出率增大,幅度却很小,因此综合考虑白度、油墨脱出率及成本因素,可以得出混合办公废纸纤维素酶法脱墨工艺中的酶最佳用量为 2 U/g。

2.2 表面活性剂添加量的确定

2.2.1 3 种表面活性剂协同纤维素酶 Novozyme476 对脱墨浆白度的影响

在 OP-7、平平加 OS-15、乳化剂 SE-10 这 3 种表面活性剂在不同添加量条件下,研究表面活性剂协同纤维素酶 Novozyme476 对脱墨浆白度的影响,其实验结果见图 3。

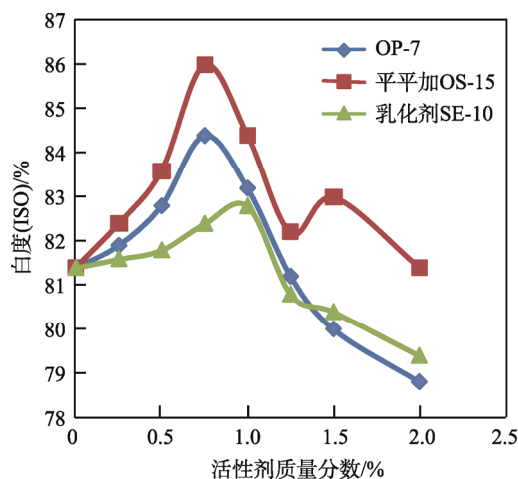


图 3 3 种表面活性剂协同纤维素酶对脱墨浆白度的影响
Fig.3 The effects of three kinds of surfactants added with cellulose on deinking pulp whiteness

从图 3 可以看出,3 种表面活性剂均呈现出随着添加量的增大,脱墨浆白度先增大后减小,其中 3 种表面活性剂的质量分数在 0.75%~1% 之间对纤维素酶脱墨的促进作用最明显。另外,平平加 OS-15 协同纤维素酶 Novozyme476 脱墨对浆白度的提高最为明显,OP-7 次之,乳化剂 SE-10 最差,其中表面活性剂平平加 OS-15 添加量为 0.75% 时,浆白度达到最高为 (ISO) 86%。综上所述,3 种表面活性剂协同纤维素酶脱墨,对脱墨浆白度提高有促进作用,其中平平加 OS-15 协同纤维素酶 Novozyme476 脱墨效果最好,且最佳质量分数为 0.75%。

2.2.2 3 种表面活性剂协同纤维素酶对油墨脱出率的影响

实验研究 OP-7、平平加 OS-15、乳化剂 SE-10 这 3 种表面活性剂在不同添加量下协同纤维素酶 Novozyme476 脱墨的油墨脱出效果,其实验结果见图 4。

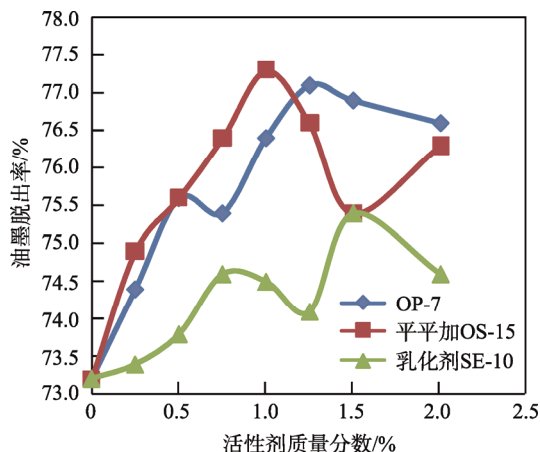


图 4 3 种表面活性剂协同纤维素酶对油墨脱出率的影响
Fig.4 The effects of three kinds of surfactants added with cellulose on ink removal rate

从图 4 可以看出,3 种表面活性剂对油墨脱出有促进作用,其中质量分数在 0.75%~1.25% 之间最为合适。另外,平平加 OS-15 对纤维素酶 Novozyme476 脱墨浆油墨脱出的促进作用最为明显,OP-7 次之,乳化剂 SE-10 最差,其中平平加 OS-15 质量分数为 1% 时,油墨脱出率达到最高为 77.3%。综上所述,3 种表面活性剂协同纤维素酶脱墨时,对油墨脱出率的提高有促进作用,其中平平加 OS-15 协同纤维素酶 Novozyme476 脱墨效果最好,且最佳质量分数为 1%。

3 结语

1) 混合办公废纸纤维素酶法脱墨最佳脱墨条件:浆料浓度 6%, pH 值 8.5, 处理温度 55 °C, 处理时间 60 min, 酶用量 2 U/g。

2) 在最佳脱墨条件下,添加了表面活性剂的纤维素酶脱墨效果提高。在表面活性剂平平加 OS-15、OP-7 和乳化剂 SE-10 这 3 种表面活性剂中,平平加 OS-15 协同纤维素酶脱墨效果最显著,且其最优质量分数为 0.75%。

3) 该研究仅使用了 3 种不同的表面活性剂协同纤维素酶进行脱墨工艺研究,涉及的表面活性剂数量少,残余墨量还有些偏高,今后将继续研究其他表面活性剂协同纤维素酶的最佳脱墨工艺。

党的十九大报告指出,应推进绿色可持续发展,建立健全绿色低碳循环发展的经济体系,因此减少资源浪费、发展绿色经济成为一大趋势。混合办公废纸纤维素酶法最佳脱墨工艺的研究,在一定程度上能提高脱墨浆的白度和油墨的脱出率,对混合办公废纸回收再利用以及我国造纸工业的可持续发展起到了促进作用。

参考文献:

- [1] 雷龙. 纸张和油墨种类对喷墨印刷纸脱墨的影响[J].

- 国际造纸, 2014, 33(3): 11—14.
- LEI Long. Effect of Paper and Ink Types on Ink Jet Printing Deinking[J]. World Pulp and Paper, 2014, 33(3): 11—14.
- [2] 李翔虹. HDI 型非离子表面活性剂的合成及其在废纸脱墨中的应用[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- LI Xiang-hong. Synthesis of HDI Type Nonionic Surfactant and Its Application in Deinking of Waste Paper[D]. Xi'an: Shanxi University of Science & Technology, 2014.
- [3] 严维博, 王建, 王志杰. 生物酶技术在废纸脱墨中的研究进展[J]. 天津造纸, 2013(4): 25—29.
- YAN Wei-bo, WANG Jian, WANG Zhi-jie. Research Progress of Biological Enzyme Technology in Waste-paper Deinking[J]. Tianjin Paper Making, 2013(4): 25—29.
- [4] 卢治超, 吴清珍, 杨舒喆, 等. 废纸浆的生物酶法脱墨技术研究进展[J]. 浙江造纸, 2014(3): 26—30.
- LU Zhi-chao, WU Qing-zhen, YANG Shu-zhe, et al. Research Progress of Enzymatic Deinking of Waste Pulp[J]. Zhejiang Pulp & Paper, 2014(3): 26—30.
- [5] 吴淑芳, 丁少军, 李忠正, 等. 内切纤维素酶 I 在混合办公废纸酶法脱墨中的作用[J]. 林产化学与工业, 2005, 25(2): 87—90.
- WU Shu-fang, DING Shao-jun, LI Zhong-zheng, et al. Function of Endoglucanase I in the Deinking Process of Mixed Office Waste Paper[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005, 25(2): 87—90.
- [6] DING S J, GE W, BUSWELL J A. Secretion, Purification and Characterization of a Recombinant *Volvariella Volvacea* Endoglucanase Expressed in the Yeast *Pichia Pastoris*[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 31(5): 621—626.
- [7] 胡伟婷. 混合办公废纸和旧报纸在中试规模下的酶法脱墨[J]. 国际造纸, 2012(4): 33—37.
- HU Wei-ting. Enzymatic Deinking of Mixed Office Waste Paper and Old Newspapers in a Pilot Scale[J]. World Pulp and Paper, 2012(4): 33—37.
- [8] 杨普峰. 酶法脱墨在废纸制浆中的应用[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2012.
- YANG Pu-feng. Enzymatic Deinking in Waste Paper Pulping[D]. Jinan: Shandong Polytechnic University, 2012.
- [9] 瞿连子, 曹云峰, 丁少军. 复合酶对混合办公废纸的脱墨效果研究[J]. 纤维素科学与技术, 2015, 23(2): 13—18.
- ZI Lian-zi, CAO Yun-feng, DING Shao-jun. Study on Deinking Effect of Compound Enzyme on Mixed Office Waste Paper[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2015, 23(2): 13—18.
- [10] 田野, 刘鹏, 杨秀丽. 酶法废纸脱墨的研究进展[J]. 江苏造纸, 2010(4): 22—26.
- TIAN Ye, LIU Peng, YANG Xiu-li. Research Progress of Enzymatic Deinking for Waste Paper[J]. Jiang Su Zao Zhi, 2010(4): 22—26.
- [11] 徐龙权, 张运展. 酶法脱墨的发展及研究动向[J]. 中国造纸, 2010, 29(7): 62—68.
- XU Long-quan, ZHANG Yun-zhan. Development and Trend of Enzymatic Deinking[J]. China Pulp & Paper, 2010, 29(7): 62—68.
- [12] XU Q, QIN M, SHI S. Structural Changes in Lignin During the Deinking of Old Newsprint with Laccase-violuric Acid System[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 39(5): 969—975.
- [13] 张琳, 吴养育, 王莹莹. 办公废纸脱墨中表面活性剂吸附作用研究[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 139—144.
- ZHANG Lin, WU Yang-yu, WANG Ying-ying. Adsorption of the Surfactants in Waste Office Paper Recycling[J]. Package Engineering, 2015, 36(1): 139—144.
- [14] 石良, 张素凤. 表面活性剂物化性能与浮选脱墨效率相关性研究[J]. 中华纸业, 2011, 32(4): 40—43.
- SHI Liang, ZHANG Su-feng. Study on the Relationship Between Physicochemical Properties of Surfactant and Flotation Deinking Efficiency[J]. China Pulp & Paper Industry, 2011, 32(4): 40—43.
- [15] 方长青, 张茂荣, 张效林. 废纸脱墨技术探析[J]. 包装工程, 2008, 29(7): 208—210.
- FANG Chang-qing, ZHANG Mao-rong, ZHANG Xiao-lin. Waste Paper Deinking Technology[J]. Package Engineering, 2008, 29(7): 208—210.
- [16] TSATSIS D E, PAPACHRISTOS D K, VALTA K A. Enzymatic Deinking for Recycling of Office Waste Paper[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(2): 1744—1753.