

酯酶与表面活性剂复配控制 OCC 浆中的胶黏物

闫晓婷, 裴继诚, 张 颖, 顿秋霞

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 从去除胶黏物以及降低胶黏物黏性角度出发, 探讨了酯酶与表面活性剂 L64 复配处理旧瓦楞箱板(OCC)浆料后, 胶黏物的去除效果以及胶黏物黏性的变化. 结果表明: 与空白样相比, 酯酶与表面活性剂 L64 复配处理 OCC 浆料对浆中胶黏物有较好的去除效果及降黏效果, 并且酯酶与表面活性剂 L64 复配处理对 OCC 浆料中的胶黏物去除效果明显优于单独酯酶处理的作用效果; 复配处理浆料时, 对大胶黏物和微细胶黏物的去除率分别为 47.26%、14.29%. 纸张物理强度的测定结果表明: 酯酶与表面活性剂 L64 复配处理并不会对 OCC 纸张物理强度产生负面影响.

关键词: 酯酶; 表面活性剂; OCC 浆; 胶黏物

中图分类号: TS749⁺.7 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2013)01-0030-04

Control of Stickies in OCC Pulps with Esterase and Surfactant

YAN Xiaoting, PEI Jicheng, ZHANG Ying, DUN Qiuxia

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: This research aimed at removing stickies and reducing the stickiness of stickies. The removal and the stickiness change of stickies were investigated, when OCC pulps were treated with a mixture of esterase and surfactant. Compared with the controlled sample, stickies were removed effectively when the OCC pulps were treated with the mixture. Furthermore, the effect was more remarkable with both esterase and surfactant than with esterase only. The amount of macro-stickies and micro-stickies were reduced about 47.26% and 14.29% respectively. Moreover, the mixture had no negative effect on the properties of OCC pulps.

Key words: esterase; surfactant; OCC pulp; stickies

目前, 废纸已经成为我国制浆造纸工业的一种重要原料, 它的回收利用在节约纤维资源和改善环境等方面具有重要意义. 根据中国造纸协会一项调查^[1]显示, 废纸浆使用量占中国造纸原料总量的比例高达 62%. 然而, 废纸的使用也带来了一系列胶黏物问题, 导致产品质量的下降, 增加纸机额外的停机清洗和设备维修时间^[2-3]. Friberg^[4]的研究表明, 美国制浆造纸工业每年因为胶黏物障碍而造成的经济损失约为 7 亿美元, McHugh 等^[5]的研究表明, 美国箱板纸工业每年因为胶黏物问题导致的额外支出达到了 2.2 亿美元.

胶黏物主要来源于废纸中的热熔物、压敏物、施胶剂、涂布胶黏物和油墨残留物等, 这些物质主要是

由丙烯酸酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、丁苯胶乳等混合而成, 它们都含有大量能将胶黏物的基本结构组分连接在一起的酯键^[6-7]. 当前, 胶黏物主要是通过物理方法^[8-9]和化学方法^[10]去除, 但并不能从根本上解决胶黏物的黏性问题. 而酯类酶能催化胶黏物酯键断裂, 把胶黏物分解成较小的基本组分, 降低胶黏物的黏性, 从而防止胶黏物微粒的絮凝^[11-14]. 加之, 生物酶具有高效性、专一性、对环境无污染等优点, 使其在去除胶黏物方面得到了越来越广泛的应用^[15-18].

本文对酯酶与 L64(一种常用的三嵌段聚合物非离子型表面活性剂)复配处理旧瓦楞箱板(OCC)浆料进行研究, 考察了其浆料中胶黏物的处理效果, 同

收稿日期: 2012-07-09; 修回日期: 2012-09-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31170548); 大学生创新创业训练计划项目(201211057007)

作者简介: 闫晓婷(1986—), 女, 河北保定人, 硕士研究生; 通信作者: 裴继诚, 教授, jcpei@tust.edu.cn.

时考察了它们对纸张物理性能的影响,为酯酶控制胶黏物的实际应用提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 原料和试剂

OCC 浆料,取自玖龙(天津)纸业.酯酶,商品名 StickAway 酶,酶活 15 kU/g;非离子表面活性剂 L64,质量分数 1%,Novozymes A/S 提供。

1.2 主要仪器

MS-B3-230 型 Pulmac Masterscreen 胶黏物筛分仪,加拿大 PULMAC 有限公司;PERFECTION V500 型胶黏物扫描分析仪,EPSON 公司,光学分辨率 6 400 dpi × 9 600 dpi;Apec&Scan 图像分析软件,美国 Apogee Systems 公司;90PLUS/BI 型激光粒度仪,美国 Brookhaven 公司;PCD-03 型颗粒电荷测定仪,德国 Müttek 公司;LP2000-11 型浊度测量仪,意大利 HUNGARY 公司。

1.3 浆料的处理

浆料的酯酶处理:取 30 g 绝干 OCC 浆,稀释至浆浓 3%,加入酯酶(添加量为 3 U/g,相对于绝干浆),置于温度已达到 50 °C 的恒温水浴装置中,搅拌处理 120 min。

浆料的酯酶与表面活性剂复配处理:取 30 g 绝干 OCC 浆,稀释至浆浓 3%,加入酯酶(添加量为 3 U/g 绝干浆),置于温度已达到 50 °C 的恒温水浴装置中,搅拌 5 min 后加入 L64(添加量为 250 g/t,相对于绝干浆),继续搅拌处理 115 min。

空白样:浆料中不加任何酶与表面活性剂,其他处理条件相同。

1.4 胶黏物的测定

1.4.1 大胶黏物的测定

取空白样及处理后的浆料,根据 TAPPI-277 方法检测浆中大胶黏物的含量。

1.4.2 微细胶黏物的测定

将空白样和处理后的纸浆悬浮液过滤,将滤液离心分离(2 000 r/min, 15 min),排除细小纤维和固体杂质的影响,取离心分离后的上清液,分别测定阳离子需求量(CD)、粒径、浊度和电导率,以此来间接表征微细胶黏物的含量^[19-20]。其中阳离子需求量采用德国 Müttek 公司制造的 PCD-03 胶体电荷测定仪进行测定;粒径采用美国 Brookhaven 公司制造 90PLUS/BI 激光粒度仪进行测定;浊度采用意大利 HUNGARY 公司研制的 LP2000-11 浊度测量仪测定。

1.5 纸张物理性能检测

根据 ISO 5269-2:2004 标准,取空白样及处理后的浆料在快速纸页成型器上抄片,手抄片定量为 120 g/m²。根据 ISO 1924-2、ISO 1974 和 ISO 2758 方法分别测定手抄片的抗张强度、撕裂强度和耐破强度。

2 结果与讨论

2.1 酯酶与表面活性剂复配处理对大胶黏物的作用效果

所谓大胶黏物是指筛选时无法通过筛缝 100 ~ 150 μm 筛板的胶黏物^[21-22]。单独酯酶处理及酯酶与表面活性剂 L64 复配处理 OCC 浆后,大胶黏物的去除效果见表 1。

表 1 酶及酶与表面活性剂复配处理浆料对大胶黏物的影响
Tab. 1 Effect of esterase only or a mixture of esterase and surfactant on macro-stickies of pulps

处理方式	面积/(mm ² ·kg ⁻¹)	数量/(个·kg ⁻¹)	去除率/%
空白	16 548	30 230	—
S 处理	11 785	29 900	28.78
S + L64 处理	8 728	22 630	47.26

注:“S 处理”表示浆料经单独酯酶处理;“S + L64 处理”表示浆料经酯酶与表面活性剂 L64 复配处理;去除率以面积减少率表示。

从表 1 可以看出,空白样胶黏物的面积为 16 548 mm²/kg,胶黏物数量为 30 230 个/kg。浆料经单独酯酶处理及酯酶与表面活性剂复配处理后,胶黏物的面积由空白的 16 548 mm²/kg 分别下降到 11 785、8 728 mm²/kg,胶黏物数量呈现了相同的变化趋势,由空白的 30 230 个/kg 分别下降到 29 900、22 630 个/kg。不论是胶黏物面积还是数量,处理后胶黏物都呈现减少趋势。以胶黏物面积的减少来表征胶黏物的去除率时,单独使用酯酶处理 OCC 浆料胶黏物的去除率为 28.78%,当酯酶与表面活性剂 L64 复配处理浆料时,胶黏物的去除率达到了 47.26%。这可能与 L64 是一种强效的非离子型分散剂有关,它使浆中胶黏物分散的更加均匀,不容易发生絮聚,从而使得胶黏物的比表面积增加,进而提高了酯酶的使用效率。

图 1 为空白样、酯酶处理、酯酶与表面活性剂 L64 复配处理后大胶黏物在黑色滤纸上黏附状况的照片。比较可以看出,经酯酶与表面活性剂 L64 复配处理后胶黏物的去除效果最好,截留在滤纸上胶黏物的总数量最少,大粒径胶黏物较空白样与单独酯酶处理后都有所减少。同时,可以看到经酯酶与表面活性

剂 L64 复配处理后被胶黏物粘连的纤维明显减少, 这从另一方面反映出, 经酯酶与表面活性剂 L64 复

配处理后胶黏物的黏性有所降低.

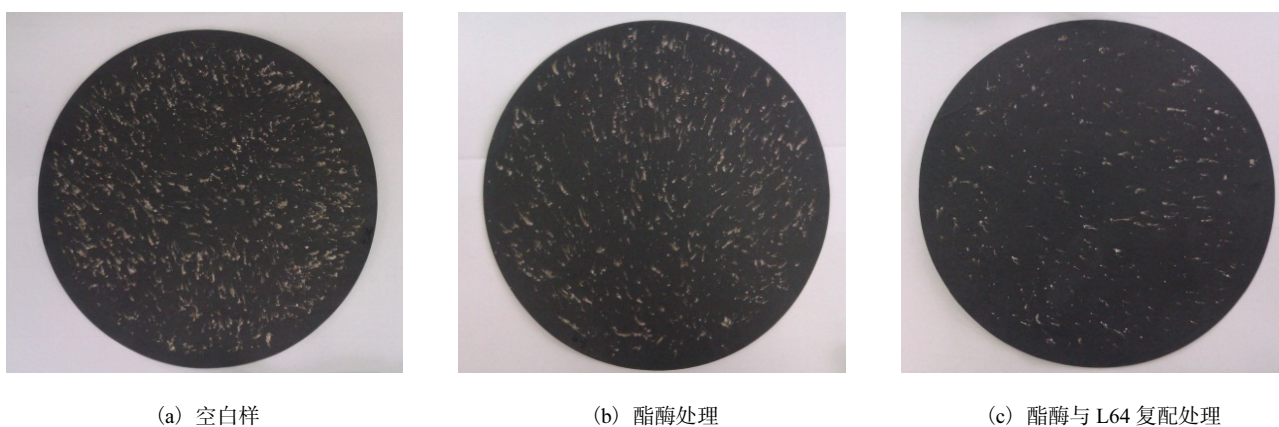


图 1 浆料经酶及酶与表面活性剂复配处理前后大胶黏物在黑色滤纸上黏附状况

Fig. 1 The adhesion status of macro-stickies in the black filter paper in pulps treated with esterase only or a mixture of esterase and surfactant

2.2 酯酶与表面活性剂复配处理对微细胶黏物的作用效果

所谓微细胶黏物是指筛选时可通过筛缝 100 ~ 150 μm 筛板的胶黏物^[21-22]. 为了评价单独酯酶处理及酯酶与表面活性剂 L64 复配处理对微细胶黏物的作用效果, 分别对处理后的浆料滤液及空白样的滤液进行离心分离, 测定离心分离后上清液的阳离子需求量、浊度、粒径、电导率, 以此间接表征复配处理对微细胶黏物的作用效果.

表 2 为单独酯酶处理及酯酶与表面活性剂 L64 复配处理对微细胶黏物的影响. 从表中可以看出, 空白样的阳离子需求量为 0.518 mmol/L、粒径为 1 255.8 nm. 经单独酯酶处理后滤液中的阳离子需求量有所下降, 变为 0.479 mmol/L; 经酯酶与表面活性剂 L64 复配处理后阳离子需求量又有所下降, 由空白的 0.518 mmol/L 下降为 0.444 mmol/L. 与此同时, 处理前后粒径也呈现了相同的趋势. 经单独酯酶处理及与表面活性剂 L64 复配处理后滤液中胶体物质的粒径分别由空白的 1 255.8 nm 下降到 1 071.2 nm 与 829.3 nm. 以阳离子需求量的减少表示微细胶黏物的去除率时, 单独酯酶处理后微细胶黏物去除率为 7.53%, 而经酯酶与表面活性剂 L64 复配处理后去除率达到了 14.29%, 这说明酯酶与表面活性剂 L64 复配处理 OCC 浆料对微细胶黏物的作用效果要明显好于单独使用酯酶处理的作用效果. 这也证实了前面的推测, L64 的强分散作用使得胶黏物分散的更加均匀, 为酯酶高效作用于胶黏物组分间的酯键提供了可能.

表 2 酶及酶与表面活性剂复配处理浆料对微细胶黏物的影响

Tab. 2 Effect of esterase only or a mixture of esterase and surfactant on micro-stickies of pulps

处理方式	阳离子需求量/(mmol·L ⁻¹)	粒径/nm	去除率/%
空白	0.518	1 255.8	—
S 处理	0.479	1 071.2	7.53
S + L64 处理	0.444	829.3	14.29

注: 去除率以阳离子需求量的变化率表示.

处理前后阳离子需求量以及粒径的测定结果表明: 酯酶与表面活性剂 L64 复配处理 OCC 浆料可以有效改善微细胶黏物的去除效果. 为了进一步验证酯酶与表面活性剂 L64 复配对微细胶黏物的作用效果要优于单独酯酶的作用效果, 对离心后上清液的浊度和电导率进行了测定, 测定结果见表 3.

表 3 酶及酶与表面活性剂复配处理浆料对滤液浊度和电导率的影响

Tab. 3 Effect of esterase only or a mixture of esterase and surfactant on the turbidity and the conductivity of filtrate

处理方式	浊度/NTU	电导率/(μS·cm ⁻¹)
空白	12.52	4 400
S 处理	12.46	4 360
S + L64 处理	11.98	4 340

由表 3 可知: 与空白样和单独酯酶处理相比, 经酯酶与表面活性剂 L64 复配处理后滤液的浊度和电导率都呈下降趋势, 其中浊度由空白样的 12.52 NTU 下降为 11.98 NTU.

2.3 酯酶与表面活性剂复配处理对纸张物理性能的影响

为了考察酯酶与表面活性剂复配处理浆料后纸张物理强度的状况,对处理后纸张物理强度性能进行测定.表4列出了单独酯酶处理、酯酶与表面活性剂 L64 复配处理对 OCC 浆料成纸抗张指数、撕裂指数和耐破指数的影响.分析这些数据可以发现:与空白样和单独酯酶处理相比,经酯酶与表面活性剂 L64 复配处理,纸张耐破指数、抗张指数略有提高.这可能是由于酯酶与表面活性剂复配处理浆料后,胶黏物酯键断裂,胶黏物分解成较小的基本组分,黏性下降,加上 L64 对胶黏物的分散增溶作用,使得胶黏物对纤维的黏附作用减小,从而使得纸张的匀度改善,强度性能有所提高.

表4 酶及酶与表面活性剂复配处理浆料对纸张物理性能的影响

Tab.4 Effect of esterase only or a mixture of esterase and surfactant on the properties of OCC paper

处理方式	耐破指数/ (kPa·m ² ·g ⁻¹)	撕裂指数/ (mN·m ² ·g ⁻¹)	抗张指数/ (N·m·g ⁻¹)
空白	1.71	9.5	27.3
S 处理	1.70	11.1	27.3
S+L64 处理	1.83	10.7	27.6

3 结 论

酯酶与表面活性剂 L64 复配处理 OCC 浆料对大胶黏物的作用效果明显优于单独使用酯酶处理的作用效果,去除率达到了 47.26%,同时大胶黏物的黏性下降.对微细胶黏物的作用效果同样优于单独使用酯酶处理的作用效果,去除率达到了 14.29%,并且微细胶黏物粒径、浊度和电导率都呈现不同程度的下降.对处理后纸张物理性能的研究表明:酯酶与表面活性剂 L64 复配处理不会对纸张物理强度产生负面影响.

参考文献:

- [1] 中国造纸学会. 中国造纸年鉴 2009[M]. 北京:中国轻工业出版社,2009:79.
- [2] Fogarty T J. Cost-effective, common sense approach to stickies control[J]. Tappi Journal, 1993, 76(3): 161-167.
- [3] 林跃春. 胶黏物的危害及其去除和控制新技术[J]. 中华纸业, 2001, 22(8): 24-27.
- [4] Friberg T. Cost impact of stickies[J]. Progress in Paper

Recycling, 1996, 6(1): 70-72.

- [5] McHugh J, Hodgson K, Heindel T J. Quantification of stickies removal from OCC by dispersed air flotation[C]// Proceeding of TAPPI 2001 Pulping Conference. Seattle: Tappi, 2001: 997-1009.
- [6] 秦丽娟, 陈夫山, 王高升. 废纸胶黏物控制新技术[J]. 西南造纸, 2004, 33(3): 37-38.
- [7] 曾细玲, 付时雨, 俞霁川, 等. 生物酶降解纸浆中胶黏物的研究[J]. 中国造纸, 2009, 28(2): 1-4.
- [8] 陈嘉翔. 废纸回用时发生胶黏物问题的来龙去脉[J]. 中华纸业, 2003, 24(9): 53-56.
- [9] 骆莲新, 王双飞, 林明亮. 回收废纸中胶黏物的特性及其去除技术[J]. 西南造纸, 2005, 34(3): 52-54.
- [10] 王立军, 陈夫山, 秦丽娟, 等. 高取代度阳离子淀粉和瓜尔胶控制废纸浆胶黏物[J]. 中国造纸, 2006, 25(1): 17-20.
- [11] 张菊先, 吕建明. 用酯类酶控制废纸浆中的胶黏物[J]. 国际造纸, 2003, 22(4): 10-13.
- [12] Hubbe M A, Rojas O J, Venditti R A. Control of tacky deposits on paper machines-A review [J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2006, 21(2): 154-171.
- [13] Jones D R, Fitzhenry J W. Esterase-type enzymes offer recycled mills an alternative approach to stickies control [J]. Pulp and paper, 2003, 104(2): 28-31.
- [14] Jones D R. Enzymes: Using Mother Nature's tools to control man-made stickies [J]. Pulp & Paper Canada, 2005, 106(2): 23-25.
- [15] Fujita Y, Awaji H, Taneda H, et al. Recent advances in enzymatic pitch control [J]. Tappi Journal, 1992, 75(4): 117-122.
- [16] Blanchette R A, Farrell R L, Burnes T A, et al. Biological control of pitch in pulp and paper production by *Ophiostoma piliferum* [J]. Tappi Journal, 1992, 75(12): 102-106.
- [17] Gutiérrez A, del Río J C, Martínez A T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, 82(6): 1005-1018.
- [18] 杜成标, 景宜. 生物酶处理涂布损纸浆胶黏物的效果[J]. 纸和造纸, 2011, 30(10): 61-63.
- [19] 王立军, 陈夫山, 张凤山. 采用 ATC 和助留剂控制废纸浆微胶黏物含量[J]. 中国造纸, 2005, 24(10): 7-9.
- [20] 王立军, 周林杰, 陈夫山. 废纸浆微胶黏物固定剂的作用行为研究[J]. 中国造纸, 2006, 25(7): 1-4.

(下转第 54 页)