



激光打印废纸脂肪酶脱墨的工艺条件

杨丽品, 高玉杰, 卢振华

(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: 研究脂肪酶对激光打印废纸的脱墨作用, 优化脂肪酶脱墨的工艺条件, 并与中性脱墨与碱法脱墨进行比较。结果表明, 激光打印废纸的脂肪酶脱墨优于中性脱墨与碱法脱墨。脂肪酶脱墨的最佳工艺条件是: 碎浆浓度 10%~12%, 碎浆温度 55 °C, 碎浆时间 40 min, 酶用量 0.03%, 浮选时间 8 min。在适宜的脱墨条件下可使脱墨浆 ISO 白度达到 93.42%, 残余油墨面积为 0.01%。

关键词: 激光打印废纸; 酶脱墨; 脂肪酶

中图分类号: TS724

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2010)02-0045-04

Technological Conditions of Enzymatic Deinking of Laser-Print Wastepaper with Lipase

YANG Li-pin, GAO Yu-jie, LU Zhen-hua

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

Abstract: Lipase deinking of Laser-print wastepaper was investigated in this study. Then deinking process of Laser-print wastepaper with lipase was optimized and deinking efficiency between lipase deinking, neutral deinking and alkaline deinking was compared. Results show that Laser-print wastepaper with lipase deinking is better than that with neutral deinking and alkaline deinking. The optimized deinking conditions are: pulping consistency 10%~12%, pulping temperature 55 °C, pulping time 40 min, enzyme dosage opposite in dry pulp 0.03%, floating time 8 min. By using the optimized conditions, the deinking pulp brightness can reach 93.42%ISO, the residual ink area is 0.01%.

Keywords: Laser-print wastepaper; enzymatic deinking; lipase

随着办公自动化程度的提高,可回收利用的混合办公废纸的数量日益增长,其中激光打印废纸是其主要的组成部分。因其长纤维多、强度高、品质好、价格便宜,激光打印废纸的回收利用已引起各国政府的重视。但是激光打印属于非接触式印刷方式,其油墨主要是合成树脂基热固化油墨,与传统的油墨有较大的差别,难于被碱皂化,只能靠碎浆机将被碱润胀的纤维疏解,使油墨剥离,但仍有不少油墨颗粒会吸附在纤维上,很难被浮选除去,从而影响了激光打印废纸的合理利用。酶法脱墨为其提供了一条新的解决办法。许多研究表明,酶法脱墨可以有效地解决激光打

印废纸难脱墨的问题。用于激光打印废纸脱墨用的酶主要是纤维素酶和半纤维素酶^[1-4],另外还有淀粉酶^[5-6]、漆酶^[7]、脂肪酶^[8-10]等。脂肪酶^[11](Lipase EC3, 1,1,3 甘油酯水解酶)是能够分解脂肪酸甘油酯的酶类,甘油三酸酯(TG)先被水解成甘油二酸酯,然后继续水解成甘油和脂肪酸;脂肪酶只能在异相体系即油-水界面上起作用,而在脱墨过程中纸浆悬浮液是纤维-油墨-水体系,符合这个作用条件。本文利用脂肪酶对酯类物质的分解原理,采用脂肪酶对激光打印废纸进行脱墨实验,确定了脂肪酶的适宜脱墨条件,并与其他脱墨方法进行比较。

收稿日期: 2009-09-18; 修回日期: 2009-10-22

作者简介: 杨丽品(1985—),女,河南人,硕士研究生;通信作者: 高玉杰,教授, yujie@tust.edu.cn.

1 材料与方法

1.1 材料

100%激光打印废纸,原浆 ISO 白度为 85.49%,残余油墨面积为 1.581%;脂肪酶,深圳绿微康生物有限公司,白色粉末,应用 pH 7.5~9.0,作用温度 35~55 °C,酶活 10 000 U/g;中性脱墨剂及碱性脱墨剂为实验室自制;表面活性剂、NaOH、Na₂SiO₃、H₂O₂、CaCl₂ 等。

1.2 方法

1.2.1 脂肪酶活力测定

参考 QB/T 1803—1993《工业酶制剂通用试验方法》,以橄榄油为底物,采用电位滴定法测定脂肪酶的活性。

1.2.2 酶脱墨过程

将废纸撕成 2 cm×2 cm 的纸片,在塑料袋中平衡水分,测定水分后备用。将一定量及一定温度的缓冲溶液(pH = 8.0)倒入高浓水力碎浆机中,然后加入所需的表面活性剂和脂肪酶并搅拌 2 min。将 50 g(绝干重)的废纸放入碎浆机中。控制碎浆机转子转动频率为 25 Hz,碎解至实验所确定的时间。碎浆结束时加入热水(90 °C以上)使酶失活,以控制反应时间。加入 0.2% CaCl₂(相对于绝干浆)浮选 10 min,浮选浓度为 1%,浮选温度为 50 °C。浮选后的浆料用浆袋洗涤。在英国 MAVIS ENGINEERING LTD 生产的标准纸页成形器上抄片,定量为 60 g/m²。

1.2.3 分析方法

白度按照 GB/T 7974—2002《纸、纸板和纸浆亮度(白度)的测定-漫射/垂直法》,采用瑞典 L&W 公司的分光光度计测定,以 ISO 白度表示。

残余油墨分析^[12]:用 Paperican 残余油墨扫描仪按照 TAPPI 标准 T 568 pm-99 进行分析。用图像分析方法可以检测到以下项目:每平方厘米油墨粒子的个数(被检测纸样单位面积内残余油墨粒子的个数)、油墨粒子平均直径、残余油墨面积(总残余油墨面积占被检测纸样面积的百分数)。

2 结果与讨论

仅利用白度来控制废纸脱墨浆的质量是不精确的。本文采用白度与残余油墨粒子的图像分析结果相结合的方法,对废纸脱墨浆进行质量评价,优化脂肪酶对激光打印废纸脱墨的工艺条件。

2.1 碎浆时间对脱墨效果的影响

机械作用对废纸脱墨非常重要,如果没有充分的机械作用,纤维和油墨便不能分离,即使油墨从纤维上分离下来,也会保持较大的粒径,难以浮选出来。在酶用量 0.02%(相对于绝干浆,酶用量以质量分数表示,下同)、碎浆浓度 10%、碎浆温度 45 °C、浮选浓度 1%、浮选时间 10 min、浮选温度 50 °C 的实验条件下,考察碎浆时间对激光打印废纸脱墨效果的影响,结果见表 1。

表 1 碎浆时间对脱墨效果的影响

Tab.1 Effect of pulping time on deinking efficiency

碎浆时间/ min	残余油墨 面积/%	油墨粒子 个数/(个·cm ⁻²)	油墨粒子平 均直径/μm	ISO 白度/ %
30	0.076	226	17.34	84.80
40	0.030	72	14.09	86.33
50	0.044	102	13.55	85.76

可以看出,当碎浆时间由 30 min 增加到 40 min 时,残余油墨粒子个数、油墨粒子平均直径、残余油墨面积均显著降低,同时脱墨浆的白度明显增加。当碎浆时间由 40 min 增加到 50 min 时,残余油墨粒子平均直径继续减小,但油墨粒子个数和残余油墨面积增加,从而导致了脱墨浆的白度有所下降。这是因为碎浆时间太短,油墨受脂肪酶的作用小,分离效果差,油墨粒子过大,难以从浆中浮选除去。而碎浆时间过长,受机械和酶处理的双重作用又使油墨粒子过度细化,容易被纤维吸附重新沉积在纤维上,从而导致了残余油墨面积的增加和脱墨浆白度的降低,所以碎浆时间以 40 min 为宜。

2.2 碎浆温度对脱墨效果的影响

在酶用量 0.02%、碎浆时间 40 min、碎浆浓度 10%、浮选浓度 1%、浮选时间 10 min、浮选温度 50 °C 的条件下,考察了碎浆温度对激光打印废纸脱墨效果的影响,结果见表 2。

表 2 碎浆温度对脱墨效果的影响

Tab.2 Effect of pulping temperature on deinking efficiency

碎浆温度/ °C	残余油墨 面积/%	油墨粒子 个数/(个·cm ⁻²)	油墨粒子平 均直径/μm	ISO 白度/ %
25	0.080	235	17.31	84.80
35	0.026	97	15.48	86.33
45	0.012	54	14.31	85.76
55	0.014	59	14.86	91.47
65	0.080	94	18.74	90.64

实验结果表明,随着碎浆温度从 25 °C 提高到 45 °C,残余油墨粒子个数、油墨粒子平均直径和残余油墨面积均呈下降的趋势。当碎浆温度从 45 °C 升高

到 55 °C 时,残余油墨粒子个数、油墨粒子平均直径和残余油墨面积变化不大. 碎浆温度继续升高到 65 °C 时,残余油墨面积、油墨粒子个数、油墨粒子平均直径都有所增加. 从表 2 还可以看出,碎浆温度从 25 °C 升高到 55 °C 时,脱墨浆白度上升,当温度为 55 °C 时,ISO 白度达到最大值 91.47%,继续增加碎浆温度,脱墨浆白度却下降. 这是因为每一种酶都有其最适温度,低于或高于最适温度,都会导致酶活性的降低,从而对脱墨效果产生不良的影响.

综合考虑残余油墨和白度随碎浆温度的变化情况,确定碎浆温度为 55 °C.

2.3 碎浆浓度对脱墨效果的影响

碎浆浓度不仅影响纤维之间的摩擦程度,还会影响酶液的浓度,从而影响油墨粒子从纤维上的去除. 在酶用量 0.02%、碎浆时间 40 min、碎浆温度 55 °C、浮选浓度 1%、浮选时间 10 min、浮选温度 50 °C 的条件下,碎浆浓度对激光打印废纸脱墨效果的影响见表 3. 从表 3 可知,当碎浆浓度从 6% 增加到 10% 时,脱墨浆的残余油墨面积、油墨粒子个数及油墨粒子平均直径均有所减少;当碎浆浓度为 10% ~ 12% 时,三者变化不大;当碎浆浓度增大到 14% 时,由于浆浓较高不利于浆料与酶液的均匀混合和相互作用,同时,废纸浆的循环开始发生困难,反而使纤维之间的摩擦力降低,难以充分碎解,从而导致脱墨浆残余油墨粒子个数、油墨粒子直径和残余油墨面积的上升. 但实验结果表明碎浆浓度为 10% ~ 12% 时的脱墨浆白度均低于碎浆浓度为 6% 和 14% 时的脱墨浆白度,其原因可能是因为浓度较低或较高时废纸浆碎解不完全,大片的油墨未分离下来,白度略显偏高. 综合考虑纸浆白度和残余油墨性质,确定碎浆浓度以 10% ~ 12% 为宜.

表 3 碎浆浓度对脱墨效果的影响

Tab.3 Effect of pulping consistency on deinking efficiency

碎浆浓度/%	残余油墨面积/%	油墨粒子个数/(个·cm ⁻²)	油墨粒子平均直径/μm	ISO 白度/%
6	0.081	68	22.47	93.18
10	0.021	50	16.19	91.47
12	0.026	53	16.89	91.81
14	0.057	74	20.27	93.59

2.4 酶用量对脱墨效果的影响

酶用量是影响酶法脱墨的重要因素. 在碎浆时间 40 min、碎浆温度 55 °C、碎浆浓度 12%、浮选浓度 1%、浮选时间 10 min、浮选温度 50 °C 的条件下,考察了不同脂肪酶用量对脱墨效果的影响,结果见表 4.

表 4 酶用量对脱墨效果的影响

Tab.4 Effect of dosage on deinking efficiency

酶用量/%	残余油墨面积/%	油墨粒子个数/(个·cm ⁻²)	油墨粒子平均直径/μm	ISO 白度/%
0.00	0.033	77	15.99	92.03
0.02	0.022	65	14.88	90.23
0.03	0.008	46	13.39	93.32
0.05	0.019	78	14.82	91.44
0.10	0.019	76	14.97	91.04

从表 4 可以看出,与对照浆(酶用量为 0 的脱墨浆)相比,酶脱墨浆有较低的残余油墨面积、较小的油墨粒子平均直径,油墨粒子个数也较少. 当酶用量为 0.03% 时,残余油墨面积获得最小值 0.008%. 继续增加酶用量,脱墨浆的残余油墨面积、油墨粒子平均直径、油墨粒子个数均有所增加,但幅度变化不大. 分析脱墨浆的白度可以看出,酶用量较小时,酶脱墨浆的白度小于对照浆,当继续增加酶用量,酶脱墨浆的白度高于对照浆. 当酶用量为 0.03% 时,酶脱墨浆获得最高 ISO 白度 93.32%. 综合考虑,确定脂肪酶用量为 0.03%.

2.5 浮选时间对脱墨效果的影响

不同浮选时间对脱墨效果的影响见表 5. 可以看出,当浮选时间小于 8 min 时,随着浮选时间的增加,脱墨浆的白度增加. 继续增加浮选时间,脱墨浆白度的提高不是很大. 脱墨浆的残余油墨面积随着浮选时间的增加逐渐下降,但其变化不大;油墨粒子个数也呈现相似的趋势. 油墨粒子平均直径则随着浮选时间的增加而下降. 这是因为在浮选初期大部分油墨粒子已经被浮选除去,延长浮选时间,废纸浆悬浮液中的油墨粒子浓度逐渐减小,能被气泡吸附的油墨粒子很少,而泡沫中夹带的细小纤维却增多,导致得率的下降. 综合考虑各个因素,浮选时间选 8 min 为宜.

表 5 浮选时间对脱墨效果的影响

Tab.5 Effect of floating time on deinking efficiency

浮选时间/min	残余油墨面积/%	油墨粒子个数/(个·cm ⁻²)	油墨粒子平均直径/μm	ISO 白度/%
5	0.014	60	14.18	92.44
8	0.010	44	14.00	93.42
10	0.008	46	13.39	93.32
15	0.007	41	13.22	93.51

2.6 激光打印废纸的脂肪酶脱墨与中性脱墨和碱法脱墨的比较

激光打印废纸的脂肪酶脱墨与中性脱墨和碱法脱墨的实验结果见表 6. 脂肪酶脱墨依上述最佳条件进行;中性脱墨时采用脱墨剂用量 2% (相对于绝干浆)、碎浆浓度 10%、碎浆时间 25 min、碎浆温度

60 ℃、熟化时间 20 min、浮选浓度 1%、浮选时间 10 min、浮选温度 50 ℃的脱墨条件;碱法脱墨时采用脱墨剂用量 0.22%(相对于绝干浆)、NaOH 用量 0.52%(相对于绝干浆)、 Na_2SiO_3 用量 3.5%(相对于绝干浆)、 H_2O_2 用量 1.8%(相对于绝干浆)、碎浆浓度 10%、碎浆时间 10 min、碎浆温度 50 ℃、熟化时间 30 min、浮选浓度 1.0%、浮选时间 10 min、浮选温度 50 ℃^[13]的脱墨条件。

表 6 不同脱墨方法的比较

Tab.6 Comparison of different methods of deinking

脱墨方法	ISO 白度/%	残余油墨面积/%	裂断长度/km	耐破指数/ $(\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	撕裂指数/ $(\text{mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
脂肪酶脱墨	93.42	0.010	3.44	2.17	7.18
中性脱墨	87.56	0.017	3.90	2.24	6.44
碱法脱墨	92.19	0.053	3.73	2.32	6.55

由表 6 可以看出,激光打印废纸的脂肪酶脱墨与碱性脱墨和中性脱墨相比,白度最高,残余油墨面积最小。碱性脱墨白度仅次于酶脱墨浆白度,这可能是碱的皂化和 H_2O_2 氧化漂白的综合作用所致,但残余油墨面积大,并且在抄出的纸片上能看见较大面积的墨点。采用中性脱墨后,脱墨浆的残余油墨面积较小,但是白度较低。

从表 6 可知,脂肪酶脱墨浆的裂断长度与耐破指数略低于碱法脱墨浆与中性脱墨浆,但是其撕裂指数却较高,这可能是由于脂肪酶不会降解损伤纤维,纤维平均长度较高的缘故。

可以认为,激光打印废纸的脂肪酶脱墨效果明显优于中性脱墨与碱法脱墨。且一些研究^[14-15]表明,酶法脱墨废水的 COD 较小,能减轻对环境的污染。因此,采用脂肪酶对激光打印废纸进行脱墨是可行的。

3 结 论

(1)在近中性的条件下,脂肪酶在表面活性剂的协同作用下可以对激光打印废纸进行脱墨。脂肪酶脱墨的最佳工艺条件为:碎浆时间 40 min,碎浆温度 55 ℃,碎浆浓度 10%~12%,酶用量 0.03%(相对于绝干浆),浮选时间 8 min。在最佳工艺条件下,所获得的酶脱墨浆的 ISO 白度为 93.42%,相当于原纸 ISO 白度(94.92%)的 98.42%,同时残余油墨面积也获得

较小值 0.01%。

(2)激光打印废纸的脂肪酶脱墨与中性脱墨、碱法脱墨相比,能获得较高的白度与较低的残余油墨面积,而且酶脱墨浆的机械强度也优于中性脱墨与碱法脱墨。

参考文献:

- [1] Jobbins J M, Franks N E. Enzymatic deinking of mixed office waste: Process condition optimization [J]. Tappi Journal, 1997, 80 (9): 73-78.
- [2] Pala H, Mota M, Gama F M. Enzymatic versus chemical deinking of non-impact ink printed paper [J]. Journal of Biotechnology, 2004, 108 (1): 79-89.
- [3] 李宗全, 秦梦华, 王少霞, 等. 混合办公废纸酶法脱墨的研究[J]. 造纸科学与技术, 2003, 22 (3): 7-10.
- [4] Helga K Z, Leland R S. Enzymatic deinking of nonimpact printed white office paper with α -amylase [J]. Tappi Journal, 1998, 81 (3): 166-170.
- [5] 龙柱, 谢慧平, 龙玉峰. 生物酶用于混合办公废纸脱墨的研究[J]. 中国造纸学报, 2008 (增刊): 86-92.
- [6] 于红, 李宗全, 秦梦华, 等. 淀粉酶用于混合办公废纸脱墨的初步研究[J]. 中国造纸学报, 2002, 17 (2): 46-48.
- [7] 尤纪雪, 杨益琴, 赵艳荣. 办公废纸漆酶脱墨的研究[J]. 中华纸业, 2006, 27 (2): 34-37.
- [8] Mørkbak A L, Degn P, Zimmermann W. Deinking of soy bean oil based ink printed paper with lipases and a neutral surfactant [J]. Journal of Biotechnology, 1999, 67 (2/3): 229-236.
- [9] 于红, 傅英娟, 汤镇江, 等. 脂肪酶对混合办公废纸脱墨的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2002, 10 (4): 49-52.
- [10] 陈鹏, 林鹿, 徐丽丽. 脂肪酶用于混合办公废纸脱墨的研究[J]. 造纸科学与技术, 2006, 25 (6): 35-37.
- [11] 陈建平, 黄儒珠, 吴松刚, 等. 碱性脂肪酶水解纸浆中的甘油三酸酯的研究[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 1998, 14 (3): 72-76.
- [12] 徐清华, 石淑兰. 采用残余油墨扫描仪评价废纸脱墨浆质量[J]. 天津造纸, 2003, 25 (2): 2-6.
- [13] 公维光. 办公废纸化学法中性脱墨技术的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2002.
- [14] 胡湛波, 王双飞, 邓子斌. 非接触印刷废纸酶法脱墨研究[J]. 广西轻工业, 2003 (5): 26-29.
- [15] 李晓敏, 万金泉, 马邕文, 等. 碱性脂肪酶法脱墨废水处理的研究[J]. 中国造纸, 2006, 25 (5): 13-15.