

科研与开发

桉木化学-热磨机械浆纤维的生物改性研究

杨崎峰^{1,2}, 詹怀宇¹, 王双飞², 李可成³, 付时雨¹

(1. 华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 广西大学造纸科学研究所, 广西 南宁 530004;

3. Limerick Pulp and Paper Centre, University of New Brunswick, Canada)

摘要:采用白腐菌 19-6 对桉木化学-热磨机械浆 (CTMP 浆) 进行了静置培养改性研究, 探讨了附加营养物、pH、温度、培养时间和通氧方式等因素对处理效果的影响。结果表明, 经白腐菌处理后的浆料二次磨浆能耗低于 CTMP 原浆, 纸页的物理强度明显提高, 在游离度约为 330 mL 时, 抗张指数提高 21.3%, 撕裂指数提高 27.4%, 内结合强度提高 33.1%。同时白腐菌处理使纸浆白度和光散射系数分别下降了 25% 和 21%, 而不透明度基本没有变化, 通过 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 两段漂后可以使白度达到 70.3% ISO, 接近相同漂白工艺下 CTMP 原浆的白度。

关键词:桉木 CTMP 浆; 白腐菌 19-6; 生物改性

中图分类号: TS74

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)01-0032-04

Study on bio-modification of eucalyptus chemi-thermomechanical pulp

YANG Qi-feng^{1,2}, ZHAN Huai-yu¹, WANG Shuang-fei², LI Ke-cheng³, FU Shi-yu¹

(1. State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Research Institute of Paper-making Science, Guangxi University, Nanning 530004, China;

3. Limerick Pulp and Paper Centre, University of New Brunswick, Canada)

Abstract: Eucalyptus chemi-thermomechanical pulp was modified with the white-rot fungus 19-6 in a stationary cultural condition. Various factors which influence the effect of white-rot fungus treatment, including additional nutrition, pH value, temperature, treated time and oxygen input were investigated. The results showed that the energy consumption of secondary refining of CTMP treated by the white-rot fungus 19-6 was lower than the untreated pulp and the strength properties also obviously improved. At a freeness level of about 330 mL, comparing to the untreated pulp, the tensile index, tear index and internal bonding increased by 21.3%, 27.4% and 33.1%, respectively. Unfortunately, the treatments with white-rot fungus substantially decreased all optical properties, except for opacity, which was essentially unchanged. Brightness and scattering coefficient were reduced to as much as 25% and 21% of the values for the untreated pulp. However, after a two-stage of " $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ " bleaching sequence, the final brightness can reach a 70.3% ISO, which was similar to the untreated CTMP.

Key words: eucalyptus CTMP; white-rot fungus 19-6; bio-modification

机械法制浆工艺因具有得率高、污染负荷低、纸浆挺度和松厚度好、光学性能优异等特点得到了广泛发展。但与化学制浆方法相比, 机械法制浆最大的缺点是生产的纸浆强度不如化学浆, 因而在生产高等级纸张时无法完全取代化学浆。越来越多的研究表明^[1-5], 纤维表面的结构和化学组成, 尤其是表面木素和半纤维素的含量及分布状况对纸张纤维之间的结合强度及其他物理性能有着极其重要的影响。Franzén 等^[1]详细地解释了机械浆强度低的主

要原因: 不管是盘磨机械浆 (RMP)、预热盘磨机械浆 (TMP) 还是化学-热磨机械 (CTMP) 工艺, 都是利用机械力的作用使纤维分离, 大部分富含木素的胞间层仍然留在纤维的表面, 相当于纤维的表面被一层刚性的木素覆盖着。这种表面性能导致了机械浆纤维的柔韧性较低, 从而最终导致了纤维结合强度较低。因此研究者一直设法通过对机械浆表面进行改性来满足纸张物理性能的要求。

常用的纤维表面改性方法有机械改性 (如磨浆

收稿日期: 2006-10-10

作者简介: 杨崎峰 (1975-), 男, 博士生, 讲师, 主要从事纤维的表面改性及表面分析技术研究, 0771-3237097; 詹怀宇 (1945-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为制浆化学与生物化学, 020-87112854。

处理)、化学改性^[6]和物理改性^[7-8]等方法。近年来纤维表面的生物改性技术逐渐引起人们的广泛关注^[9-12],该方法具有对环境友好、能耗低、对纤维无损伤等优点,因此是最具发展前景的纤维改性方法。笔者利用白腐菌对桉木 CTMP 浆纤维进行处理,去除覆盖在纤维表面的部分木素,从而提高纤维表面的柔韧性,并暴露出更多的羟基,最终达到提高纸张纤维间结合强度的目的。

1 实验部分

1.1 实验原材料

浆样:尾叶桉 CTMP 浆取自南京林产化学研究所,原浆白度 49.6% SBD,游离度为 600 mL。浆料经洗涤后风干至 15% 的水分,置入密封塑料袋中在 4℃ 的冰箱中贮存备用。

白腐菌:白腐菌 19-6 为华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室保存的一株白腐菌,菌种保存于 PDA 斜面培养基。该菌种主要分泌锰过氧化物酶、漆酶、半纤维素酶和极少量纤维素酶。将菌种接种到马铃薯液体培养基中培养制备菌丝液。白腐菌处理在 1 000 mL 锥形瓶中进行,每瓶装入 40 g 桉木 CTMP 浆(以绝干量计),按照实验方案在无菌条件下添加预先配制好的营养液和接种,浆质量分数控制为 25%,并在设定温度下进行培养。

1.2 实验方法

纤维素含量测定用 TAPPI T249 方法,Klason 木素含量测定用 Tappi um 250 方法。

PFI 磨浆及抄片:浆料经 PFI 进行再磨浆处理后,抄成定量为 60 g/m² 的纸样。

纸张物理性能分析:游离度 TAPPI T—227,抗张指数 TAPPI T—494,撕裂指数 TAPPI T—414,内结合强度 TAPPI T—833,不透明度 TAPPI T—425。

浆料的显微图像采用 Leica 公司生产的 DFC480 光学显微镜(带数码照相)进行拍摄。

2 结果与讨论

2.1 培养条件对白腐菌处理效果的影响

采用白腐菌处理 CTMP 浆的目的是脱除纤维表面的部分木素,而培养条件直接影响木素的生物降解情况。培养条件主要包括附加营养源、pH、温度、浆料浓度、通气情况和处理时间等。

2.1.1 附加营养源对处理效果的影响

前人的研究已经表明碳源、氮源和无机盐类是影响白腐菌脱除木素的重要条件。Erisson 等^[13]研

究已经证实木素的降解发生在白腐菌新陈代谢的第 2 个阶段,而第一阶段则主要是从菌丝中扩散出纤维素酶和半纤维素酶,降解聚糖类以提供真菌生长所需要的营养物质。因此添加营养物可以提供真菌生长过程中所需要的营养物和减少碳水化合物的降解。该研究中添加少量的葡萄糖作为碳源,结果表明纸浆的木素脱除率较未添加葡萄糖的提高 22.40%,纤维素损失率减少 16.1%,且发现添加量以 1.20% 较为适宜。在白腐菌预处理过程中添加 0.12% 的酒石酸铵作为氮源,可以明显地促进木素的脱除,木素脱除率从 7.21% 提高到 11.60%。

2.1.2 pH 对处理效果的影响

pH 对于白腐菌的生长及其脱木素效果有较大影响。通常在没有缓冲溶液的情况下,白腐菌处理过程中 pH 将下降。J. Pellinen 等^[12]认为这是酸性的木素降解产物被释放出来所致,他们在利用 *Phanerochaete Chrysosporium* 处理针叶木 CTMP 浆的研究中还发现,最佳的菌种生长 pH 为 4.5,但最佳的脱木素 pH 要低些,如果添加缓冲溶液使 pH 稳定在 4.5 时脱木效果不佳。

表 1 为不同 pH 培养条件下 CTMP 浆化学成分的变化情况,在 3.5~4.5 的初始 pH 范围内,木素脱除率随着 pH 的增加而增加,但 pH 超过 4.5 后木素脱除率呈下降趋势。同时还可以看出,添加缓冲溶液不利于木素的脱除,这个结果与 J. Pellinen 等的研究结果一致。

表 1 不同培养 pH 的处理效果

	处理方法					
	不加缓冲液			加缓冲液		
初始 pH	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	4.5
终了 pH	3.2	3.7	3.6	4.4	5.0	4.5
质量损失/%	1.62	2.52	4.25	3.69	3.42	3.18
木素损失/%	3.79	6.64	9.19	8.35	6.22	7.24

2.1.3 培养温度对处理效果的影响

温度对于白腐菌的生长有一定影响,通常,随着温度的升高,菌体生长速度加快,但温度太高菌体易衰老,导致脱木素效果下降。表 2 为不同培养温度对处理效果的影响,在温度为 28℃ 时木素的去除率达到最高,当温度升至 35℃ 时,从浆料的外观来看几乎没有任何变化,木素脱除率也只有 1.65%。

表 2 不同培养温度的处理效果

培养温度/℃	26	28	30	32	35
质量损失/%	2.68	5.28	3.77	2.84	1.42
木素损失/%	3.73	8.60	5.60	3.47	1.65

2.1.4 培养时间对处理效果的影响

一般来说,在白腐菌的生命周期内随着处理时间的增长,木素的去除率呈上升趋势。由于该研究的目的是去除纤维表面的部分木素,因此不需要长时间培养,否则导致浆料的质量损失率过大而违背了浆的高得率初衷。图 1 为 3~9 天培养时间的木素损失率和质量损失率。

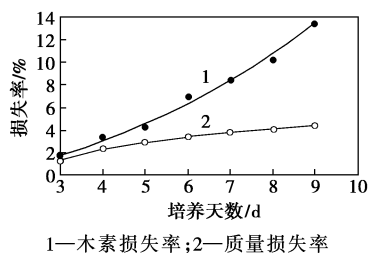


图 1 不同培养时间的木素损失率和质量损失率

从图 1 可以看出,随着培养天数的增加,木素脱除率和质量损失率均不断上升,且当培养天数达到 6 天后,木素的脱除率迅速从 5 天的 3.77% 提高到 7.46%,然后再随着培养天数的增加,上升趋势开始趋于平缓。考虑到质量损失率不能太高,笔者最后确定培养天数为 7 天(此时木素脱除率为 8.40%,质量损失率 3.94%)。

2.1.5 通气方式对处理效果的影响

白腐菌属于好氧性真菌,供氧状况对其生长和木素生物降解有着显著的影响。实验结果表明,每天定期通纯氧的处理效果明显优于空气自然交换,木素脱除率可提高 12.40%,而空气自然交换条件下的处理效果则优于缺氧条件的处理效果。

2.2 白腐菌处理对二次磨浆的影响

在实际当中,CTMP 浆在抄纸前通常需要进行二次磨浆处理以提高与其他纤维的结合能力。为了探讨白腐菌处理对二次磨浆能耗的影响,该研究采用 PFI 磨浆机探讨不同转数下浆料游离度的变化情况,结果如图 2 所示。

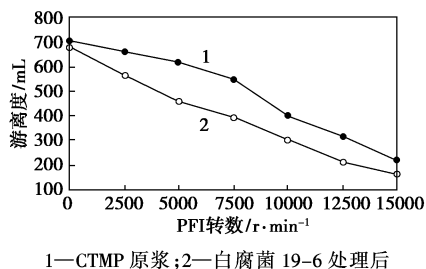


图 2 PFI 转数与游离度的关系

由图 2 可知,经白腐菌处理 7 天后(未经 PFI 磨浆)浆料的游离度由原来的 700 mL 下降至 680 mL,

这是因为白腐菌处理后的纸浆组织结构变得松弛,纤维分离程度提高所致。同时也可看出,当 PFI 转数低于 10 000 r/min 时,随着磨浆转数的增加,经白腐菌 19-6 处理后的浆料游离度下降非常迅速,且在每一个转数下游离度值均明显低于 CTMP 原浆。相反,未经白腐菌处理的浆料游离度下降较缓慢。由此可以得出结论,经白腐菌处理后 PFI 磨浆能耗低于 CTMP 原浆。此结果与 Abuhasan 等^[14]的研究结论相似。

2.3 白腐菌处理 CTMP 浆的强度性能

利用 PFI 磨浆机分别对桉木 CTMP 原浆和经白腐菌 19-6 处理后的 CTMP 浆进行磨浆处理,并测定手抄片的抗张指数、撕裂指数及内结合强度等指标,以探讨白腐菌降解纤维表面木素后对纸浆物理性能的影响。实验结果如表 3 所示。

表 3 不同游离度的 CTMP 浆强度性能

游离度/mL	CTMP 原浆			19-6 处理 CTMP 浆		
	700	330	200	680	320	190
抗张指数/ $N \cdot m \cdot g^{-1}$	12.33	24.20	33.21	18.32	30.76	40.62
撕裂指数/ $mN \cdot m^2 \cdot g^{-1}$	4.62	3.28	2.46	6.18	4.52	3.95
内结合强度/ $J \cdot m^{-2}$	26.52	44.18	48.17	34.98	58.79	66.54

在所有情况下经白腐菌处理后的 CTMP 浆强度指标均优于 CTMP 原浆,经白腐菌处理后,纸浆的物理强度指标明显提高,此结果的意义在于,它预示着这种纤维改性工艺可以提高机械浆纤维等级和存在用于抄造高等级纸张的潜力。但在相同游离度下的所有强度指标均低于 J. Pellinen 等^[12]的研究结果,这可能与采用的树种和 CTMP 制浆工艺不同有关。

2.4 白腐菌处理 CTMP 浆的光学性能

光学性能(如白度、不透明度和光散射系数等)是纸张物理性能的重要指标,尤其是对以机械浆生产的纸张。之前所有研究结果均表明经白腐菌处理后的 KP 浆白度有所上升^[15-17],而白腐菌处理后的机械浆白度则显著下降^[12,14,18]。这是因为白腐菌在生长过程中会分泌黑色素(melanin),加上木素和碳水化合物降解产物的影响所致^[19]。黑色素的产生一方面是金属元素与木素形成复合物引起,另外主要与磺酸基的存在有关(这是 KP 浆在白腐菌处理中白度不下降的原因)^[12]。

表 4 为白腐菌处理前后的纸浆的光学性能,可知纸浆经白腐菌处理后白度下降了 25%,白度下降值明显低于 J. Pellinen^[12]和 Abuhasan 等^[14]的报道(处理 8 天,下降 140%),这可能也与菌种、树种、CTMP 制浆工艺不同有关。从减少白度降低的角度

来说,白腐菌 19-6 处理是一个较好的菌种。从表 4 还可看出,白腐菌处理对不透明度则没有明显影响,而光散射系数下降了 21%。光散射系数的减少,反映了白腐菌处理使纤维容易分离和细纤维化,改善了纸浆的纤维柔软性,交织构成纸页时可以形成更多纤维之间的结合,减少了纸页结构的散射界面。

表 4 白腐菌处理前后 CTMP 浆的光学性能

浆种	白度/%	不透明度/%	光散射系数/%
CTMP 原浆	49.6	99.3	50.7
经白腐菌 19-6 处理后	37.2	99.6	40.0

2.5 白腐菌处理 CTMP 浆的可漂性

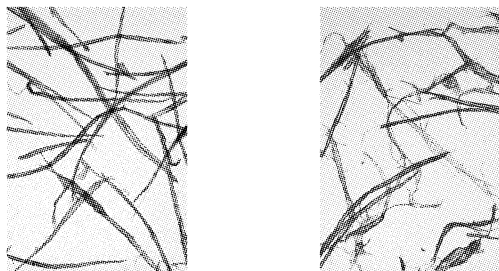
由于经白腐菌处理后 CTMP 浆的白度有所下降,因此需进行其可漂性的研究。笔者分别采用 H_2O_2 和 $Na_2S_2O_4$ 进行了单段和两段组合漂白研究。其中 H_2O_2 单段漂(P)时 H_2O_2 用量 3.0% (质量分数), $Na_2S_2O_4$ 单段漂(Y)时 $Na_2S_2O_4$ 用量 2.0% (质量分数), 两段漂时 H_2O_2 和 $Na_2S_2O_4$ 的用量分别为 2.0% 和 1.5% (质量分数), 结果如表 5 所示。

表 5 白腐菌处理前后 CTMP 浆的漂白结果

	未漂	P	Y	P+Y	Y+P
CTMP 原浆	49.6	66.5	45.7	62.6	72.6
白腐菌 19-6 处理	37.2	48.2	43.8	50.2	70.3

从表 5 可以看出,P、Y 单段漂和 P+Y 两段漂工艺对白腐菌处理后的 CTMP 浆漂白效果均不理想,而对 CTMP 原浆的漂白效果较好。但采用 Y+P 工艺则可以将白腐菌处理后的浆料漂到与相同工艺 CTMP 原浆相当的白度,白度增加值达到 89%。可见采用 Y+P 工艺较好地解决了因白腐菌处理导致的 CTMP 浆白度下降的问题。总之从该实验结果来看,适当地减少白腐菌培养时间,并配合 Y+P 工艺进行漂白是解决一直以来阻碍本研究领域发展的有效途径。

2.6 白腐菌处理前后纤维形态观察



(a) 原浆 + PFI 处理

(b) 白腐菌 + PFI 处理

图 3 白腐菌处理前后的 CTMP 浆经 PFI 磨浆处理后的纤维形态

图 3 为白腐菌处理前后的 CTMP 浆经 PFI 磨浆处理后的纤维形态,未经白腐菌处理的 CTMP 浆纤维表面只出现少量细纤维,而经白腐菌处理后的纸浆纤维表面起毛现象非常明显,这一现象也较好地解释了白腐菌处理可提高纸浆物理强度的原因。

3 结论

采用白腐菌去除覆盖在桉木 CTMP 浆纤维表面的部分木素是一种有效的纤维生物改性工艺,它可以显著提高桉木 CTMP 浆纤维的抗张指数、撕裂指数和内结合强度,提高了 CTMP 浆纤维的等级和潜在用于抄造高等级纸张的可能。尽管白腐菌处理过程中纸浆白度有所降低,但适当地减少培养时间和采用 H_2O_2 和 $Na_2S_2O_4$ 两段漂白工艺完全可以解决这一问题。

参考文献

- [1] Franzén R, Serlachius G A. General and selective upgrading of mechanical pulps[J]. Nordic Pulp Paper Res J, 1986(3):4-13.
- [2] Mohlin U B. Massans kvalitet bestammer papperets funktion[J]. Svensk Papperstidning, 1987(11):14-20.
- [3] Suurmäki A, Heijnesson A. Chemical characterization of the surface layers of unbleached pine and birch kraft pulp fibres[J]. JPPS, 1996, 22(2):43-47.
- [4] Barzyk D, Ragauskas A. Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength[J]. JPPS, 1997, 23(2):J59-J61.
- [5] Zhang Y, Sjogren B. Determination of charged groups in mechanical pulp fibers and their influence on pulp properties[J]. J Wood Chem Tech, 1994, 14(1):83-101.
- [6] Gruber E. Is there a future for chemically modified pulp[J]. Das Papier, 2002, 87:73-85.
- [7] Goring D A I. Surface modification of cellulose in a corona discharge[J]. Pulp Pap Mag Can, 1967, 68:T372-T376.
- [8] Carlsson G, Ström G. Water sorption and surface composition of untated or oxygen plasma-treated chemical pulps[J]. Nordic Pulp Paper Res J, 1995, 10(7):17-23.
- [9] Henriksson Å, Gatenholm P. Surface properties of CTMP fibers modified with xylans[J]. Cellulose, 2002(9):55-64.
- [10] Richardson J D, Wong K K Y, Clark T A. Modification of mechanical pulp using carbohydrate-degrading enzymes[J]. JPPS, 1998, 24(4):125-129.
- [11] Sigollot J C, Petit-conil M, Ruel K. Enzymatic treatment with manganese peroxidase from *phanerochaete chrysosporium* for enhancing wheat straw pulp characteristics[J]. Holzforschung, 1997, 51:549.
- [12] Pellinen J, Abuhasan J, Chang H-M. Biological delignification of pulp by *phanerochaete chrysosporium* [J]. Journal of Biotechnology, 1989, 10:161-170.

(下转第 37 页)

系统。反应器内装有超细纤维填料,投加量为40%。反应器曝气池体积10 L,水力停留时间(HRT)6 h,回流比(R)为100%,曝气池中悬浮污泥质量浓度为1 500 mg/L左右,生物膜质量浓度为6 000 mg/L左右,溶氧(DO)质量浓度为3 mg/L左右,污泥龄10天。臭氧反应器由有机玻璃管制成,内径50 mm、柱高1 000 mm。臭氧质量浓度20 mg/L,臭氧产量为1.2 g/h,臭氧投量为每g SS 0.05 g O_3 。

进污水为人工配水,C、N、P分别用醋酸钠、氯化铵、磷酸二氢钾配制,补充微量元素,其化学组成见表1。

表1 人工配水组成

参数	质量浓度/ $mg \cdot L^{-1}$	参数	质量浓度/ $mg \cdot L^{-1}$
COD _{Cr}	350 ~ 400	FeCl ₃ ·6H ₂ O	4.00
NH ₄ -N	25 ~ 30	CaCl ₂ ·2H ₂ O	7.50
P	5	MgSO ₄ ·7H ₂ O	6.25

1.2 实验方法

采用完全同步运行的2个SBF系统,其中一个系统的污泥部分加入臭氧化装置,在不同臭氧污泥回流量的情况下,分析系统的污泥表观产率;出水的化学需氧量(COD)、NH₃等,确定臭氧化污泥减量的效能和对SBF系统运行情况的影响。研究过程中测定的指标有COD、生物需氧量(BOD₅)、污泥浓度及沉降性能等,均采用标准测定方法。臭氧含量的测定采用碘量滴定法。

2 实验结果与讨论

2.1 臭氧氧化对复合生物反应器污泥表观产率系数的影响

反应器的污泥表观产率系数,降解1 mg溶解COD_{Cr}(SCOD_{Cr})产生的悬浮固体(SS)量^[3],即 $Y_{obs} = [Q_w X_w + (Q - Q_w) X_e] / Q(S_0 - S_e)$,式中 Q 为进水量(L/d); Q_w 为剩余污泥量(L/d); X_w 为剩余污泥质

量浓度(mg/L); X_e 为出水悬浮物质量浓度(mg/L); S_0 为进水中溶解COD_{Cr}质量浓度(mg/L); S_e 为出水中溶解COD_{Cr}质量浓度(mg/L)。

通过强化细菌的隐性生长可以达到污泥减量的目的(隐性生长是指微生物基于自身细胞溶解产物的生长方式^[4])。臭氧是强的细胞溶解剂,臭氧氧化分解污泥时,细胞溶解释放出细胞内含物,这部分细胞溶解的有机物可被微生物代谢再利用,其中一部分碳以CO₂释放,从而使总污泥产量下降。复合生物反应器与臭氧氧化结合会进一步降低污泥产量。实验结果表明,污泥经臭氧氧化处理后回流到生物反应器中,能有效地进行污泥减量。而且随着污泥氧化比例的增大,污泥表观产率系数随之降低。

如图2所示,氧化比例为10%时,对照系统和氧化系统的平均污泥表观产率系数分别为每mg SCOD_{去除} 0.184 mg SS和0.132 mg SS,污泥减量为28%。图3显示,氧化比例为20%时,对照系统和

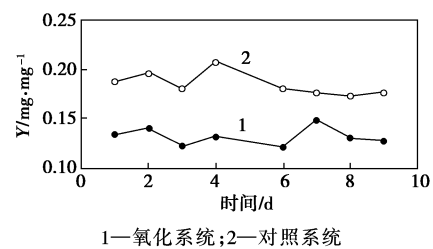


图2 污泥氧化比例为10%时,氧化系统和对照系统的污泥表观产率系数

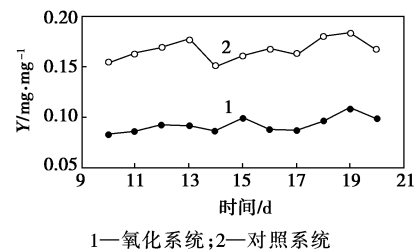


图3 污泥氧化比例为20%时,氧化系统和对照系统的污泥表观产率系数

(上接第35页)

- [13] Erisson K E, Johnsrud S C. Microbial delignification of lignocellulosic materials[J]. Papier, 1986, 40(10A): V33 - V37.
- [14] Abuhasan M J, Pellinen J, Joyce T W, et al. Biodelignification of chemithermomechanical pulp by a fungal treatment: Proceeding of the AIChE annual meeting: New developments in pulp and bleaching[C]. Washington D. C., 1988. 1 - 7.
- [15] Paice M G, Archibald F S, Jurasek L, et al. Direct biological bleaching of hardwood kraft pulp with the fungus *coriolus versicolor* [J]. Tappi J, 1989, 72(5): 217 - 221.

- [16] Reid I D, Paice M G, Ho C, et al. Biological bleaching of softwood kraft pulp with the fungus *trametes (coriolus) versicolor* [J]. Tappi J, 1990, 73(8): 149 - 153.
- [17] Fujita K, Kondo R, Sakai K, et al. Biobleaching of kraft pulp using white-rot fungus IZU-154 [J]. Tappi J, 1991, 74(11): 123 - 127.
- [18] Sykes M. Bleaching and brightness stability of Aspen biomechanical pulps [J]. Tappi J, 1993, 76(11): 121 - 126.
- [19] Fukui H, et al. Biodelignification of secondary fiber by *Phanerochaete chrysosporium* improvement of culture and treatment conditions: 6th International symposium on wood and pulping chemistry [C]. Melbourne, Australia, 1991. 277 - 284. ■