

УДК 661.728; 577.152.37

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ БЕЛЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЕЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ*

© *Д.Н. Пошина*¹, *химик-эксперт*

*П.В. Поротова*², *асп.*

*К.Ю. Терентьев*², *асп.*

*Д.Г. Чухчин*², *канд. техн. наук, доц.*

*Л.А. Миловидова*², *канд. техн. наук, доц., вед. науч. сотр.*

*Е.В. Новожилков*², *д-р техн. наук, проф.*

¹Санитарно-гигиеническая лаборатория ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Архангельской области», пр. Троицкий, 164, корп. 1, г. Архангельск, Россия, 163001
E-mail: poschin@yandex.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, г. Архангельск, Россия, 163002
E-mail: e.novozhilov@narfu.ru

Для эффективного проведения процессов химической переработки и достижения высоких показателей качества вискозная целлюлоза должна иметь низкое содержание гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы. Для получения такого продукта используют специальные режимы варки и отбелки. Предложено выработать вискозную целлюлозу из сульфатной лиственной целлюлозы, полученной по обычному режиму варки с проведением обработок щелочью и ферментами. Преимуществом новой технологии является более высокий выход целевого продукта.

В работе использовали беленую лиственную сульфатную целлюлозу промышленной выработки из смеси березы и осины. Для улучшения реакционной способности сульфатной целлюлозы необходима углубленная разработка клеточной стенки волокна. В качестве методов активации использовали: ферментативную обработку, горячее облагораживание, кислотную обработку. Обработку кислотой вели при температуре 95 или 100 °С, обработку раствором щелочи проводили при 95 °С или 110 °С. Для ферментативной обработки использовали препараты целлюлаз (эндоглюканаз) Novozym 476 и Faber Care D компании «Novozymes A/S» (Дания) и ксиланазу Vanzyme ATX2 компании «Банмарк».

После обработки по различным схемам определяли выход целлюлозы, массовую долю α -целлюлозы и пентозанов, вязкость медно-аммиачных растворов и реакционную способность к образованию вискозы. Было показано, что предварительная обработка ксиланазой оказывает мягкое воздействие на клеточную стенку, улучшая способность к набуханию с сохранением структуры волокна. Действие ксиланазы не оказывает влияния на вязкость целлюлозы, поэтому для снижения этого показателя на заключительном этапе использовали целлюлазу.

Нами предложено совместное применение ксиланазы и целлюлазы на стадии предобработки целлюлозы. Применение смеси указанных ферментов для активации

* Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке филиала ОАО «Группа Илим» в г. Коряжма.

беленой лиственной сульфатной целлюлозы в процессе ее конверсии в целлюлозу для химической переработки позволяет интенсифицировать удаление ксилана, усилить набухание волокна и контролировать вязкость целлюлозы при приемлемом расходе ферментов.

Ключевые слова: сульфатная лиственная целлюлоза, горячее облагораживание, кислотная обработка, ксиланаза, целлюлаза, набухание, реакционная способность.

Введение

Целлюлоза для химической переработки, в том числе вискозная целлюлоза, по составу и свойствам существенно отличается от целлюлозы для производства бумаги. В России в настоящее время этот вид целлюлозы в промышленных масштабах не производится, поэтому исследования, направленные на разработку современных технологий получения такого вида целлюлозы, являются актуальными.

Для эффективного проведения процессов химической переработки и достижения высоких показателей качества целлюлоза для химической переработки должна обладать рядом специфических характеристик. При производстве такой целлюлозы используются особые режимы варки, в частности сульфитная варка с низким расходом основания и сульфатная варка с предварительным гидролизом [1]. В процессе многоступенчатой отбелки требуются стадии подготовки, предназначенные для удаления гемицеллюлоз и низкомолекулярных фракций целлюлозы – горячее и холодное облагораживание. Имеются стадии, на которых проводят регулирование вязкости целлюлозы [1, 6]. До настоящего времени при промышленном производстве вискозной целлюлозы используют такие токсичные химикаты как хлор и гипохлорит, без применения которых сложно обеспечить требуемые показатели качества конечного продукта.

Ферментные технологии – новое перспективное направление в модификации свойств сульфатной целлюлозы. Методы биотехнологии могут быть применены на разных стадиях технологического процесса выработки целлюлозы для химической переработки. С помощью ферментов можно улучшить свойства не только традиционных видов вискозных целлюлоз [7], но и целлюлоз для производства бумаги, сделав их пригодными для производства искусственных волокон и пленок [2, 3]. В ряде работ [2–4] показано, что из сульфатной лиственной целлюлозы, полученной по обычному режиму варки, может быть получена вискозная целлюлоза с хорошей вязкостью и высокой реакционной способностью. Преимуществом новой технологии является высокий выход целевого продукта, однако расходы щелочи и ферментов оказались очень большими.

Перед нами стояли следующие задачи: установить, какое действие оказывают различные способы активации на волокна беленой лиственной сульфатной целлюлозы для производства бумаги, дать характеристику свойств полученной таким образом целлюлозы и оценить пригодность ее для химической переработки.

Методическая часть

В работе использовали несколько образцов влажной беленой лиственной целлюлозы, полученной из смеси березы и осины после сульфатной варки с добавкой антрахинона. Перед промышленной отбелкой по ECF-схеме для улучшения белимости целлюлозы была проведена стадия обработки ксиланазой. В беленой целлюлозе массовая доля α -целлюлозы составляла 85,5 %, массовая доля пентозанов – 19,0 %.

Ферментативную обработку проводили препаратами целлюлаз и ксиланаз. Оптимальные условия применения целлюлаз (эндоглюканаз) Novozym 476 и Faber Care D компании «Novozymes A/S»: pH 6...8, температура 40...60 °С. В работе использовали ксиланазу Banzyme ATX2 компании «Банмарк». Препараты ферментов для удобства дозирования разводили дистиллированной водой в соотношении 1:100.

Для обработки ферментами навеску целлюлозы (20 г в пересчете на абс. сухую целлюлозу) помещали в стеклянные емкости вместимостью 500 мл, добавляя воду в таком количестве, чтобы концентрация целлюлозной массы составила 3 %. Расход ферментов – 0,1...1,0 кг/т волокна. Раствор фермента добавляли в предварительно нагретую до 60 °С массу и тщательно перемешивали. Для поддержания pH в оптимальном диапазоне использовали фосфатный буфер. Массу с ферментом выдерживали в термостате при температуре 60 °С в течение 2 ч, далее суспензию целлюлозы обрабатывали на кипящей водяной бане в течении 1 ч для инактивации фермента. Целлюлозу отделяли на воронке Бюхнера с полотняным фильтром и промывали дистиллированной водой.

Горячее облагораживание (ГО) проводили или в стеклянных емкостях вместимостью 500 мл при температуре 95 °С в течение 2 ч или в автоклавах из нержавеющей стали вместимостью 600 мл при температуре 110 °С в течение 2 ч. К навеске целлюлозы добавляли рассчитанный объем раствора щелочи (расход NaOH от 80 до 120 кг/т целлюлозы). Концентрация массы при обработке составляла от 8 до 10 %. После обработки массу сгущали на воронке Бюхнера с полотняным фильтром, разбавляли до концентрации 2 % раствором 1 %-го NaOH и выдерживали 30 мин, затем снова сгущали на воронке Бюхнера. Далее массу промывали дистиллированной водой. Стадию щелочения (Щ) проводили при температуре 80 °С в течение 2 ч с расходом щелочи 10 кг/т волокна.

Для обработки кислотой в емкость на 500 мл вносили навеску целлюлозы (20 г в пересчете на абс. сухую целлюлозу). Обработку массы вели или в растворе серной кислоты (расход 50 кг/т волокна) при 95 °С на водяной бане в течение 2 ч или кипячением в 2 %-м растворе HCl. Далее массу промывали дистиллированной водой.

Образцы целлюлозы высушивали на воздухе и определяли выход. Массовую долю α -целлюлозы определяли по ГОСТ 6840–78, пентозанов – по ГОСТ 10820–75, вязкость медно-аммиачных растворов целлюлозы –

по ГОСТ 14363.2–83. Для определения реакционной способности вискозной целлюлозы по ГОСТ 9003–75 использовали оборудование лаборатории филиала ОАО «Группа Илим» в г. Коряжма.

Экспериментальная часть

Для целлюлозы при сульфатной варке с добавкой антрахинона из-за стабилизации углеводов к щелочной деструкции в результате каталитического действия антрахинона характерно более низкое содержание α -целлюлозы, на 2...3 % ниже, чем у целлюлозы, полученной при обычной сульфатной варке. Это важное обстоятельство, так как чем ниже доля α -целлюлозы в исходной целлюлозе, тем сложнее достичь содержания α -целлюлозы выше 92 %, что необходимо для обеспечения высокого качества вискозной целлюлозы.

В известных схемах конверсии беленой целлюлозы для бумаги в вискозную целлюлозу для удаления ксилана и низкомолекулярных фракций целлюлозы и повышения содержания α -целлюлозы использовали обработку ксиланазой и щелочью, для снижения вязкости и улучшения реакционной способности – обработку целлюлазой. Предложены следующие схемы обработки: ХО-Кс-ХО, Кс-ХО-Ц, ХО-ХО-Ц (где ХО – холодное облагораживание, Кс – обработка ксиланазой, Ц – обработка целлюлазой) [3, 4]. Расход щелочи на ХО может составлять 500...1000 кг/т целлюлозы [6].

Химическая обработка волокон лиственной древесины в процессе сульфатной варки и отбелики приводит к относительно слабому и неравномерному разрушению наружных слоев клеточной стенки. У целлюлозы, предназначенной для химической переработки, особое внимание уделяется развитию реакционной способности, которая в основном зависит от доступности гидроксильных групп для реагентов. Как известно из практики, стадия ХО снижает реакционную способность целлюлозы [6], поэтому были выбраны схемы обработки, включающие стадию ГО, преимуществом которой является то, что расход щелочи на этой стадии в несколько раз ниже, чем на ХО. Кроме того, промывка целлюлозы не вызывает затруднений.

Для вискозной целлюлозы основным показателем является способность к вискозообразованию, которая оценивается расходом гидроксида натрия и сероуглерода на приготовление хорошо фильтруемого раствора вискозы. Установлено, что такие характеристики, как вязкость, степень полимеризации (СП), молекулярно-массовое распределение, массовая доля α -целлюлозы не характеризуют в достаточной степени реакционную способность целлюлозы для химической переработки. Возможность существенного улучшения этого показателя связывают с усилением набухания целлюлозы. Для этого необходимо повысить степень разработки клеточной стенки волокна. Активацию целлюлозы предлагалось проводить разными способами [7]. В данной работе были проверены два варианта: ферментативная обработка и гидролитическая деструкция в кислой среде.

Для получения высококачественной вискозной целлюлозы необходимо максимальное полное удаление нецеллюлозных компонентов, в том числе

ксилана. При конверсии обычной сульфатной целлюлозы в целлюлозу для химической переработки потери выхода волокна с учетом высокого содержания ксилана и неизбежного растворения части целлюлозы также должны быть высокими (18...20 %).

Часть ксилана, находящегося на поверхности волокон сульфатной целлюлозы, является сорбированной. Предварительная обработка ксиланазой при расходе 1...2 кг/т волокна вызвала удаление небольшого количества ксилана, потери выхода не превышали 1 %. Однако при наличии стадии ГО (схема Кс-ГО) растворялось уже 7,3...8,3 % целлюлозы. Стадию ГО проводили при температуре 95 °С. Обработка по схеме Кс-ГО-Кс-ГО при суммарном расходе ксиланазы 1 кг/т волокна вызвала более сильную деструкцию целлюлозы, общее снижение выхода составило около 12 %.

Известно, что ксилан сравнительно легко разрушается при кислотном гидролизе, по этой причине его мало в сульфитной целлюлозе. Предложено применение кислотной обработки сульфатной целлюлозы для удаления гексенуриновых кислот (стадия А) [5]. В наших опытах обработка беленой сульфатной целлюлозы с расходом серной кислоты 50 кг/т волокна не дала ожидаемого эффекта. Вероятно, это связано с тем, что сорбированный ксилан сравнительно устойчив к действию кислоты [10], что снижает эффективность кислотного гидролиза. С учетом этого была проведена более жесткая обработка целлюлозы 2 %-м раствором HCl в течение 3 часов при кипячении. Такая обработка далее в схемах обозначена как стадия А.

Целлюлоза хорошо набухает в водных растворах щелочей, наибольшее набухание обычно наблюдается при концентрации NaOH 10...12 % [9]. Набухание определяли с помощью микроскопа по увеличению ширины волокна по сравнению с ненабухшим волокном [9]. Измеряли не менее 200 волокон (коэффициент вариации 2...3 %). У исходной целлюлозы степень набухания была низкой в широком интервале концентрации раствора щелочи (рис. 1).

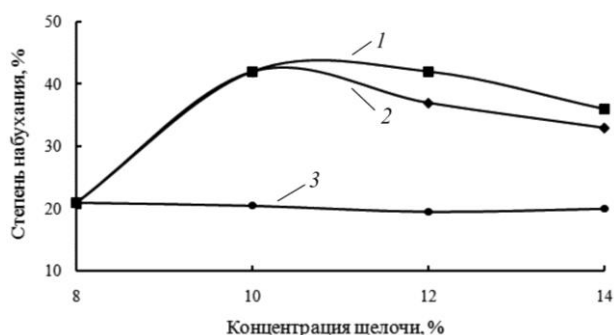


Рис. 1. Степень набухания в растворах NaOH целлюлозных волокон: 1 – по схеме А-Кс-ГО; 2 – Кс-А-ГО; 3 – исходная целлюлоза

Ранее было установлено [8], что при набухании волокон беленой лиственной целлюлозы, полученной по сульфатному способу варки, наблюдается образование «баллонов», что указывает на сохранение слоя S_1 клеточной стенки. Наличие микрофибрилл слоя S_1 на поверхности сульфатцеллюлозного волокна является главным сдерживающим фактором процесса набухания, только разрушение этого слоя может привести к увеличению степени и улучшению равномерности набухания.

Если стадия обработки кислотой предшествует обработке ксиланазой (схема А-Кс-ГО), то набухание целлюлозы в растворе NaOH несколько больше, чем при обратном порядке стадий (Кс-А-ГО). Обработка ксиланазой оказывает мягкое воздействие на клеточную стенку, улучшая ее способность к набуханию с сохранением структуры волокна.

При набухании волокон, подвергнутых обработке кислотой и ксиланазой (рис. 2, б), видимых разрушений не отмечено, сохраняются четкие границы волокон. Для сравнения на рис. 2, а приведены фотографии исходных волокон целлюлозы.

После обработки кислотой щелочная деструкция на стадии ГО приводит заметному разрушению клеточной стенки волокна (рис 2, в). Волокна сильно набухают, частично разрываются, разрыхляются границы волокон. Процесс

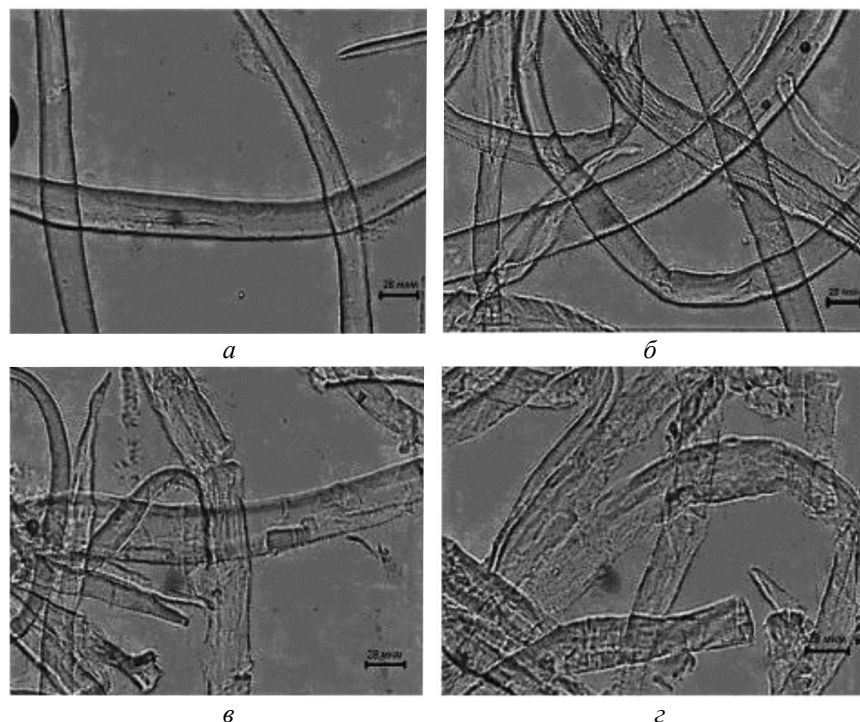


Рис. 2. Фотографии волокон при набухании в растворе щелочи: а – исходная целлюлоза; б – по схеме А-Кс; в – А-ГО; г – А-Кс-ГО

деструкции более выражен, когда после кислотного гидролиза следует обработка ксиланазой (рис. 2, з).

Действие ксиланазы не оказывает влияния на вязкость целлюлозы. В известных схемах для снижения вязкости на заключительном этапе обработки использовали целлюлазу. Нами было предложено совместное применение ксиланазы и целлюлазы на стадии предобработки целлюлозы. Это привело к дополнительному снижению выхода волокна на 0,7...2,0 % и снижению вязкости целлюлозы (табл. 1).

Таблица 1

Влияние ферментативной обработки ксиланазой и целлюлазой в сочетании со стадией ГО на выход и свойства беленой целлюлозы

Стадия	Реагент	Расход реагента, кг/т волокна	Выход волокна*	Содержание	Вязкость в сравнении с контролем
				α -целлюлозы*	
			%		
Кс ГО	Ксиланаза NaOH	2 100	91,7	87,0	100
Кс/Ц ГО	Ксиланаза + целлюлаза NZ 476 NaOH	2 1 100	91,0	87,6	85
Кс/Ц ГО	Ксиланаза + целлюлаза Faber Care D NaOH	2 1 100	89,7	86,9	60

* Погрешность определения для выхода составляет $\pm 0,3$ %; для содержания α -целлюлозы – $\pm 0,2$ %.

Уменьшение вязкости на 15...40 % связано с деструкцией макромолекул целлюлозы под действием целлюлаз. Ранее для этой цели применяли препарат Novozym 476 [11], но в наших экспериментах лучшие результаты показал препарат Faber Care D. При его добавлении вязкость целлюлозы в 0,7 %-м медноаммиачном растворе составляла 139 мПа·с, что примерно соответствует вязкости 236 мПа·с в 1,0 %-м растворе. Полученное значение укладывается в требуемый интервал этого показателя для товарной вискозной сульфитной целлюлозы – 215...265 мПа·с [1].

После обработки ферментами и проведения стадии ГО, несмотря на усиление деструкции целлюлозы, содержание α -целлюлозы осталось на низком уровне – 86,7...87,6 %. Поэтому далее была проведена обработка целлюлозы по схеме с двумя стадиями ГО: Кс-ГО-Кс-ГО-Ц. Суммарный расход NaOH составлял 200, ксиланазы – 2, целлюлазы – 0,5 кг/т волокна. Обе стадии ГО были проведены при температуре 110 °С. В этом варианте выход целлюлозы уменьшился значительно, до 83,9 % (табл. 2). Содержание α -целлюлозы удалось увеличить до 91,7 %, но основные показатели качества –

вязкость и реакционная способность, не соответствовали требованиям, предъявляемым к вязкой целлюлозе.

Включение в схему стадии предварительной обработки кислотой обеспечило низкую вязкость и высокую реакционную способность целлюлозы. Однако кислотный гидролиз вызывал сильную деструкцию высокомолекулярной части целлюлозы, что привело к снижению содержания α -целлюлозы и уменьшению выхода до 74,5 % (табл. 2).

Таблица 2

Показатели целлюлозы для химической переработки, полученной с применением кислоты, ксиланазы и ГО

Показатель	Кс-ГО-Кс-ГО-Ц	А-Кс-ГО-Кс-ГО-Ц
Выход, % от белой целлюлозы	83,9	74,5
Вязкость 0,7 %-го раствора, мПа·с*	188	73
Содержание α -целлюлозы, %	91,7	83,2
Реакционная способность 90/12 (по вискозе)	Нет	Есть

* Погрешность определения ± 4 мПа·с.

В выше представленных экспериментах не удалось добиться избирательного растворения ксилана. Чтобы усилить его деструкцию, обработку смесью ксиланазы и целлюлозы (стадия Ф) чередовали с щелочной обработкой по схеме Ф-Щ-Ф-ГО-Ф-ГО (табл. 3). Расход ксиланазы составлял 1,0, целлюлозы – 0,1 кг/т волокна.

Селективность удаления ксилана рассчитывали по формуле:

$$\text{Селективность} = \frac{19,0 - (B_{\text{пр}} \cdot P_{\text{пр}}) / 100}{(100 - B_{\text{пр}})} \cdot 100,$$

где $B_{\text{пр}}$ – выход пробы, %;

$P_{\text{пр}}$ – содержание пентозанов в пробе, %.

Таблица 3

Влияние обработки ферментами и щелочью на выход и содержание пентозанов в сульфатной лиственной целлюлозе

Исходная целлюлоза и схемы обработки	Выход	Содержание пентозанов в пробе	Удаление пентозанов к целлюлозе	Селективность
Исходная целлюлоза	100,0	19,0	–	–
Ф-Щ	98,0	18,9	0,5	24
Ф-Щ-Ф-ГО	90,6	17,9	2,8	30
Ф-Щ-Ф-ГО-Ф-ГО	78,4	11,5	10,0	46

Каждый цикл обработки ферментами и щелочью увеличивал химические потери волокна. Однако преимущественного растворения гемицеллюлозной фракции не наблюдалось, селективность удаления ксилана оставалась низкой. Процессы деструкции ксилана и целлюлозы на стадии ГО по реакции щелочного пилинга проходили одновременно, в результате оба компонента растворялись почти пропорционально их содержанию в исходной беленой целлюлозе. Только после того, как выход целлюлозы уменьшился до 78,4 %, степень удаления ксилана достигла 54 %.

Рассчитанная для сравнения по данным работы [2] селективность удаления ксилана на стадиях ХО и ФО с очень большим расходом ксиланазы оказалась равной 97...100 %. В целом стадия ГО по эффективности значительно уступает стадии ХО. Даже при многократной обработке лиственной сульфатной целлюлозы щелочью в условиях ГО не удастся решить главные задачи: реакционная способность целлюлозы низкая, содержание α -целлюлозы меньше 92 %.

Выводы:

1. Предложено и обосновано применение смеси ксиланазы и целлюлазы (эндоглюканызы) для активации беленой лиственной сульфатной целлюлозы в процессе ее конверсии в целлюлозу для химической переработки. Это позволяет интенсифицировать удаление ксилана, усилить набухание волокна и контролировать вязкость целлюлозы при приемлемом расходе ферментов.

2. Установлено, что на стадии ГО процессы деструкции ксилана и целлюлозы идут одновременно, селективность удаления ксилана из лиственной сульфатной целлюлозы низкая. Применение ГО усиливает набухание волокна, но не позволяет существенно увеличить содержание α -целлюлозы и улучшить реакционную способность целлюлозы.

3. Обработка беленой лиственной сульфатной целлюлозы кислотой как стадия предварительной подготовки не может быть рекомендована из-за низкой селективности процесса кислотного гидролиза полисахаридов и значительной деструкции высокомолекулярной части целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Г.Л., Белодубровский Г.Б., Буров А.В. Технология целлюлозно-бумажного производства. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. СПб.: Политехника, 2003. 633 с.

2. Гехмайер В., Шилд Г., Сикста Х. Исследование возможности ферментативной обработки сульфатной целлюлозы с целью получения вискозной целлюлозы // Целлюлоза. 2011. Т. 18. С. 479–491.

3. Джексон Л., Хейтман Др., Джойс Т. Производство целлюлозы для химической переработки из макулатуры с использованием ферментов // TAPPI J. 1998. Т. 81, № 3. С. 171–178.

4. Копке В., Ибарра Д., Ларссон Т., Эж М. Техничко-экономическое обоснование преобразования целлюлозы для бумаги в целлюлозу для химической переработки //

11-й Европ. семинар по лигноцеллюлозным материалам и целлюлозе. Гамбург, 2010. С. 149–152.

5. Королева Т.А., Комарова Г.В., Комаров В.И., Миловидова Л.А. Влияние предварительных кислых обработок перед отбелкой на показатели лиственной сульфатной целлюлозы // Лесн. журн. 2002. № 2. С. 122–127. (Изв. высш. учеб. заведений).

6. Косая Г.С. Производство сульфатной вискозной целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1966. 182 с.

7. Новожилов Е.В., Пошина Д.Н. Биотехнологии в производстве целлюлозы для химической переработки // Химия раст. сырья. 2011. № 3. С. 15–32.

8. Новожилов Е.В., Чухчин Д.Г., Терентьев К.Ю., Хадыко И.А. Изменение структуры клеточной стенки и свойств волокон беленой сульфатной лиственной целлюлозы при ферментативном воздействии // Химия раст. сырья. 2011. № 3. С. 15–20.

9. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л., Коссович Н.Л., Емильянова И.З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1965. 412 с.

10. Хакансон Х., Гермгард Ю., Сенс Д. Влияние ксилана на способность к разложению сульфатной целлюлозы из лиственных пород и двукисточника тростникового при кислотном гидролизе // Целлюлоза. 2005. Т. 12, № 6. С. 621–628.

11. Энгстрем А.С., Эк М., Хенриксон Х. Повышение доступности и реакционной способности целлюлозы для химической переработки с целью получения вискозной целлюлозы: предобработка однокомпонентной эндоглюканазой. // Биомакромолекулы. 2006. Т. 7, № 6. С. 2027–2031.

Поступила 19.02.13

Study of Activation Methods of the Bleached Hardwood Kraft Pulp to Increase its Reactivity

D.N. Poshina¹, Chemist Expert

P.V. Porotova², Postgraduate Student

K.Y. Terentyev², Postgraduate Student

D.G. Chukhchin², Candidate of Engineering, Associate Professor

L.A. Milovidova², Candidate of Engineering, Associate Professor, Leading Researcher

E.V. Novozhilov², Doctor of Engineering, Professor

¹Sanitary-hygiene laboratory Federal State-Funded Healthcare Institution «Centre of hygiene and epidemiology», pr. Troitskiy, 164/1, Arkhangelsk, 163001, Russia

E-mail: poschin@yandex.ru

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russia

E-mail: e.novozhilov@narfu.ru

A low content of hemicelluloses and low-polymeric fraction of cellulose in dissolving pulp is required for effective chemical processing and achieving of high quality. Dissolving pulp is produced using special pulping and bleaching conditions. It was proposed to obtain dissolving pulp from conventional hardwood kraft pulp by alkali and enzyme treatment. The advantage of the new technology is the higher yield of the final product.

The aim of this paper was to estimate the effect of various activation methods on bleached hardwood kraft paper-grade fibers, to characterize properties of treated pulp and to assess its suitability for chemical processing.

The commercial bleached hardwood kraft pulp produced from the mixture of birch and aspen was used. The improvement of kraft pulp reactivity requires deep development of fiber cell wall. Acidic, enzymatic and hot alkali treatments were used for pulp activation. Acid treatment was carried out at 95°C or 100°C; alkali treatment was carried out at 95°C or 110°C. The Cellulases (endoglucanases) Novozym 476 and the Faber Care D by the Novozymes and the xylanase Banzyme ATX2 by the Banmark were used for enzymatic treatment.

Pulp yield, α -cellulose and pentosan content, viscosity of cellulose cuprammonium solutions and pulp reactivity for the viscose process were determined after various treatments. It was shown that xylanase pretreatment had a mild effect on the cell wall, improving the swelling ability, while the fiber structure was retained. Xylanase treatment has no effect on the viscosity of the pulp, so cellulase was used for reducing pulp viscosity at the final stage of the treatment.

As the acid treatment preceded the xylanase treatment, the swelling extent of pulp fibers in NaOH solution was slightly higher than in the case of the reverse stage order. Degradation in the hot alkaline conditions after acid treatment led to a considerable destruction of fiber cell wall. Intense swelling, local breaks and dissolution of the fibers were observed. The alkali degradation was more intensive when acidic hydrolysis was followed by xylanase treatment.

Application of xylanase and cellulase mixture on the pretreatment stage of pulp was suggested. Combined action of these enzymes for reactivity activation of bleached hardwood kraft pulp in the process of conversion to dissolving pulp allows improving xylan removal, enhancing fiber swelling and controlling the viscosity of the pulp at an acceptable cost of enzymes.

Keywords: hardwood kraft pulp, hot alkaline treatment, acid treatment, xylanase, cellulase, swelling, reactivity

REFERENCES

1. Akim G.L., Belodubrovsky G.B., Burov A.V., et al. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. T. 1. Syr'e i proizvodstvo polufabrikatov. Ch. 2. Proizvodstvo polufabrikatov* [Pulp and Paper Production Technology. Vol. 1. Raw Materials and Semi-Finished Production. Part. 2. Production of Semi-Finished Products]. Saint-Petersburg, 2003. 633 p.
2. Gehmayr V., Schild G., Sixta H. A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application. *Cellulose*, 2011, no. 18 (2), pp. 479–491.
3. Jackson L. S., Heitmann J. A., Joyce T. W. Production of dissolving pulp from recovered paper using enzymes. *TAPPI JOURNAL*, 1998, no. 81(3), pp. 171–178.
4. Kopke V., Ibarra D., Larsson T., Ek M. Feasibility study on converting paper-grade pulps to dissolving-grade pulps. *11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Hamburg, 2010. pp.149–152.
5. Koroleva T.A., Komarova G.V., Komarov V.I., Milovidova L.A. Vliyanie predvaritel'nykh kislykh obrabotok pered otbelkoy na pokazateli listvennoy sul'fatnoy tsellyulozy [Influence of Preliminary Acid Treatment before Bleaching on Indices of Hardwood Sulphate Pulp]. *Lesnoy zhurnal*. 2002, no. 2, pp.122–127.

6. Kosaya G.S. *Proizvodstvo sul'fatnoy viskoznoy tsellyulozy* [Production of Kraft Dissolving Pulp]. Moscow, 1966. 182 p.

7. Novozhilov E.V., Poshina D.N. Biotekhnologii v proizvodstve tsellyulozy dlya khimicheskoy pererabotki [Biotechnology in Dissolving Pulp Production]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2011, no. 3, pp. 15–32.

8. Novozhilov E.V., Chukhchin D.G., Terent'ev K.Yu., Khadyko I.A. Izmenenie struktury kletочноy stenki i svoystv volokon belenoy sul'fatnoy listvennoy tsellyulozy pri fermentativnom vozdeystvii [Change in the structure of the cell wall and fiber properties of bleached kraft hardwood pulp by enzymatic exposure]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2011, no. 3, pp. 15–20.

9. Obolenskaya A.V., Shchegolev V.P., Akim G.L., et al. *Prakticheskie raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Practical Works on the Chemistry of Wood and Cellulose]. Moscow, 1965. 412 p.

10. Hakansson H., Germgard U., and Sens D. Influence of xylan on the degradability of laboratory kraft pulps from hardwood and reed canary grass in acid hydrolysis. *Cellulose*, 2005, no. 12 (6), pp.621–628.

11. Engström A-C., Ek M. and Henriksson G. Improved accessibility and reactivity of dissolving pulp for the viscose process: pretreatment with monocomponent endoglucanase. *Biomacromolecules*, 2006, no. 7(6), pp. 2027–2031.
