



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.019.172:634.0863

***И.В. Лобова, Е.В. Новожилов, В.А. Петровичев, И.В. Мягих***

Лобова Ирина Витальевна родилась в 1975 г., окончила в 1997 г. С.-Петербургскую химико-фармацевтическую академию. Инженер НИЛ Котласского ЦБК. Имеет 8 печатных работ в области переработки эфирных масел и отбелки целлюлозы.



Новожилов Евгений Всеволодович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор Архангельского государственного технического университета, лауреат премии им. М.В. Ломоносова Архангельской областной комсомольской организации. Имеет свыше 100 научных трудов в области технологии целлюлозы и технологии переработки сульфитных щелоков.

**ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ  
ФЕРМЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ КСИЛАНАЗАМИ  
НА БЕЛИМОСТЬ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Установлено, что продолжительность обработки сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы должна находиться в определенных пределах, превышение которых приводит к ухудшению ее делигнификации.

*Ключевые слова:* сульфатная целлюлоза, фермент-ксилаза, делигнификация, отбелка.

При получении белой сульфатной целлюлозы используют ферменты, обладающие ксиланазной активностью. Обработка целлюлозы ксиланазами перед отбелкой обеспечивает уменьшение расхода отбеливающих реагентов и снижение загрязнения окружающей среды хлорорганическими соединениями.

Механизм действия ксиланаз на сульфат-целлюлозные волокна пока недостаточно изучен. Предполагается, что происходят разрушение лигноуглеводных связей между ксиланом и лигнином, а также частичная деструкция сорбированного ксилана, расположенного на внешней поверхности волокон сульфатной целлюлозы [7], что улучшает

доступность лигнина к действию отбеливающих реагентов и облегчает его последующее удаление на стадии щелочной экстракции и промывки.

Одним из важных факторов процесса взаимодействия целлюлозы с ферментом является продолжительность обработки. Анализ фильтратов показывают, что количество растворенного материала повышается с увеличением продолжительности контакта целлюлозы с ферментом за счет перехода в раствор в основном продуктов деструкции ксилана. Некоторая часть лигнина также становится растворимой в результате разрушения лигноуглеводных связей. Взаимодействие с ферментом одновременно приводит к некоторому уменьшению числа Каппа сульфатной целлюлозы. Эти два процесса (увеличение содержания лигнина в фильтратах и снижение числа Каппа небеленой целлюлозы) хорошо согласуются между собой и дополняют друг друга. Исходя из этого, считалось [4, 6], что увеличение продолжительности обработки должно благоприятно сказываться на белимости целлюлозы.

После введения в суспензию целлюлозы ксиланазы сохраняют свою активность в течение достаточно длительного времени, до 18...24 ч [5, 6]. Выбор оптимальной продолжительности обработки имеет важное значение, так как определяет степень деструкции ксилана целлюлозы, полноту разрушения лигноуглеводных связей, степень деструкции самой целлюлозы, потери углеводной части при ферментной обработке. Фирмы, производящие ксиланазы, рекомендуют осуществлять взаимодействие целлюлозы с ферментом не менее 1...2 ч. Однако авторы [4] установили, что достаточно 10 мин, чтобы белизна целлюлозы после стадии  $D_1$  увеличилась на 1...3 %.

Цель нашего исследования – проверить, какой эффект оказывает продолжительность ферментной обработки на число Каппа целлюлозы и как меняется белимость сульфатной целлюлозы в зависимости от длительности ее взаимодействия с ферментом ксиланазного типа.

В экспериментах использовали фермент компании «Novozymes A/S» (Дания) под торговой маркой Pulprzyme HC<sup>®</sup>. В отличие от других ксиланазных препаратов, этот фермент активно действует в щелочной среде при pH 8...9, что является преимуществом при производстве беленой сульфатной целлюлозы. Как правило, ферментной обработке подвергают или небеленую целлюлозу, или целлюлозу после стадии кислородно-щелочной обработки (КЩО). Это обеспечивает сокращение расхода белящих реагентов при достижении заданной белизны целлюлозы.

Объекты исследования – сульфатная листовая целлюлоза после стадии КЩО и небеленая хвойная целлюлоза, условия обработки которых представлены в табл. 1. По рекомендациям фирмы расход фермента Pulprzyme HC для хвойной целлюлозы был задан из расчета 0,8 кг/т, для листовой – от 0,3 до 0,6 кг/т. Концентрацию лигнина в фильтратах после обработки небеленой целлюлозы определяли по методу Пирла–Бенсона [3].

Образцы листовой целлюлозы обрабатывали по схеме  $D_0$ -ЩП. Отбелку диоксидом хлора проводили при температуре 55 °С,

Таблица 1

**Условия обработки сульфатной целлюлозы ферментом Pulprzyme HC®**

Показатель	Значение показателя образцов целлюлозы			
	лиственной после стадии КЩО		хвойной небеленной	
	1	2	3	4
Число Каппа	11,30	7,35	40,60	37,50
Условия обработки:				
температура, °С	60	60	40, 50, 60	50
продолжительность, мин	120; 180	20...180	120,240,360	20...120
концентрация массы, %	10,0	3,0	8,0	2,9
начальное значение рН	7,7	7,3	8,4	7,3
расход фермента, кг/т целлюлозы	0,3; 0,6	0,5	0,8	0,8

продолжительности 2 ч, концентрации массы 11 %, начальном значении рН 2,3, факторе Каппа 0,24 (образец 1) и 0,18 (образец 2). Щелочение с добавкой пероксида водорода 2 кг/т целлюлозы осуществляли при температуре 70 °С, продолжительности 180 мин, концентрации массы 11 %, начальном значении рН 11,2.

Образцы хвойной сульфатной целлюлозы обрабатывали по схеме Х-Щ. Хлорирование осуществляли при температуре 18 °С, продолжительности 2 ч, концентрации массы 3,5 %, факторе Каппа 0,11 (образец 3), и 0,09 (образец 4). Щелочную обработку вели при расходе NaOH, составлявшем 50 % от расхода хлора при температуре 70 °С, продолжительности 180 мин, концентрации массы 10...11 %, начальном значении рН 11,0...11,5.

Так как были проведены только начальные стадии отбелки, главным критерием для оценки степени белимости целлюлозы служила ее жесткость (число Каппа), дополнительно определяли белизну целлюлозы. Как видно из табл. 2, ферментная обработка лиственной целлюлозы,

Таблица 2

**Влияние продолжительности обработки ферментом Pulprzyme HC® на жесткость лиственной сульфатной целлюлозы**

Схема обработки	Расход фермента, кг/т	Продолжительность обработки, ч	Число Каппа		Белизна целлюлозы после стадии D <sub>0</sub> , %
			после обработки ферментом	после стадии D <sub>0</sub>	
T/o – D <sub>0</sub>	–	2	11,3	6,5	63,6
Ф – D <sub>0</sub>	0,3	2	10,8	5,9	64,7
Ф – D <sub>0</sub>	0,3	3	11,3	6,1	63,2
Ф – D <sub>0</sub>	0,6	2	10,7	5,6	64,4
Ф – D <sub>0</sub>	0,6	3	10,9	5,9	64,1

прошедшей стадию КЩО, привела к некоторому уменьшению числа Каппа по сравнению с целлюлозой, выдержанной в тех же условиях без добавки фермента. Можно выделить ряд причин, по которым происходит снижение жесткости целлюлозы после ее предварительной обработки ферментом: уменьшение содержания гексенуриновых кислот; частичное удаление остаточного лигнина целлюлозы; уменьшение содержания смолы (особенно соединений с ненасыщенными двойными связями); отмывка веществ черного щелока, расположенных глубоко внутри целлюлозных волокон.

При определении числа Каппа важную роль играют гексенуриновые кислоты, которые из-за наличия двойных связей способны реагировать с перманганатом калия. В нашем исследовании содержание гексенуриновых кислот после действия на целлюлозу ксиланазы не проверялось, но имеются данные [8], что их убыль при таком воздействии минимальна и не может оказать существенного влияния на число Каппа.

Фермент расщепляет связи в макромолекулах ксилана, но непосредственно не действует ни на смолу, ни на лигнин целлюлозы. Тем не менее, удаление некоторой части остаточного лигнина может происходить при растворении разрушенных при ферментной обработке лигноуглеводных комплексов.

На наш взгляд, одной из основных причин снижения числа Каппа после стадии ферментной обработки является улучшение качества промывки целлюлозы. Об этом косвенно свидетельствует более высокий рН фильтратов после ферментной обработки по сравнению с обработкой целлюлозы водой при равном начальном значении рН (табл. 3). Воздействию фермента обычно подвергают небеленую сульфатную целлюлозу при концентрации 3...12 %. С ней на дальнейшую переработку поступает некоторое

Таблица 3

**Влияние продолжительности обработки ферментом на число Каппа и белизность лиственной сульфатной целлюлозы**

Продолжительность обработки, мин	рН фильтрата после обработки	Число Каппа	Содержание лигнина в фильтрате, мг/л	Белизна целлюлозы, %	Схема Д <sub>0</sub> -ЩП	
					Число Каппа	Белизна, %
20	7,7	6,9	–	52,1	2,6	75,1
30	7,8	6,9	3	52,3	2,6	74,7
40	8,0	6,9	8	52,1	2,7	76,1
60	8,0	6,9	–	52,5	2,7	75,2
90	8,1	6,9	7	53,4	2,7	75,3
120	8,2	7,0	14	53,1	2,7	76,2
180	8,4	7,0	12	53,6	2,9	74,4
180*	8,1	7,3	6	51,3	3,1	73,8

\* Контрольный образец, обработанный водой.

количество черного щелока. Это явление является нежелательным, так как приводит к перерасходу химикатов при последующей отбелке. Обработка небеленой целлюлозы ферментом Pulprzyme HC® с последующей ее промывкой целлюлозы водой способствует удалению из волокон остатков черного щелока. Это было показано нами на стадии лабораторных экспериментов [2] и позднее подтверждено в ходе опытно-промышленных испытаний.

Улучшение способности целлюлозы к отбелке после обработки ксиланазами проявилось в том, что после стадии  $D_0$  жесткость целлюлозы, подвергнутой двухчасовой обработке ферментом, оказалась на 0,6...0,9 ед. Каппа ниже, чем в контроле (табл. 2). Эта разница весьма существенна, такое снижение числа Каппа обеспечивает значительную экономию отбеливающих реагентов. Однако при увеличении продолжительности ферментной обработки с 2 до 3 ч происходит увеличение числа Каппа на 0,5...0,6 ед. (табл. 2). Необходимо отметить, что эта тенденция к увеличению числа Каппа сохранилась у образцов целлюлозы и после стадии  $D_0$ . Это обстоятельство, а также то, что при более высокой остаточной жесткости снижалась и белизна, указывают на ухудшение белимости целлюлозы при слишком длительном выдерживании в условиях ферментной обработки.

Аналогичная зависимость была получена и для небеленой хвойной целлюлозы с числом Каппа 40,6 (см. рисунок). Обработка ферментом небеленой хвойной целлюлозы (образец 3) привела к снижению жесткости целлюлозы по сравнению с контрольным образцом, выдержанным в воде в тех же условиях обработки.

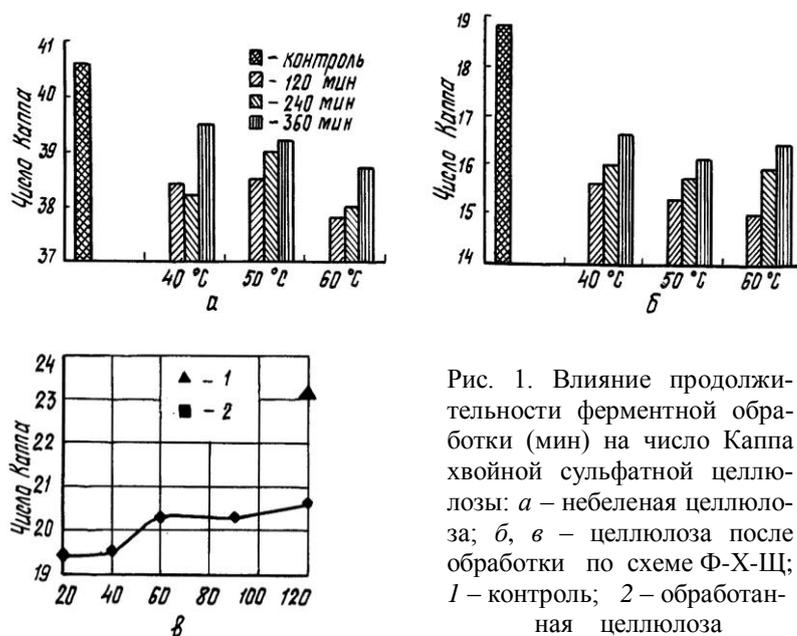


Рис. 1. Влияние продолжительности ферментной обработки (мин) на число Каппа хвойной сульфатной целлюлозы: а – небеленая целлюлоза; б, в – целлюлоза после обработки по схеме Ф-Х-Щ; 1 – контроль; 2 – обработанная целлюлоза

Число Каппа характеризует остаточное содержание лигнина и используется как основной критерий для оценки расхода отбеливающих химикатов. Следует стремиться к его максимальному снижению до начала процесса отбелики целлюлозы. Однако в интервале температур 40...60 °С увеличение продолжительности обработки с 2 до 4...6 ч привело не к снижению, а к росту числа Каппа небеленой хвойной сульфатной целлюлозы на 0,7...1,1 ед. Белимость хвойной целлюлозы после взаимодействия с ферментом улучшилась. Отбелика целлюлозы по схеме X-Щ привела к снижению числа Каппа на 2,2...3,8 ед. по сравнению с контрольным образцом. Тем не менее, и в этом случае сохранялась ранее отмеченная тенденция – целлюлоза, обработанная ферментом в течение 4...6 ч, имела число Каппа выше, чем при обработке в течение 2 ч. Эта разница составляла 0,4...1,4 ед. Каппа.

Поэтому возникла необходимость уточнить, какая продолжительность обработки ксиланазой будет оптимальной с точки зрения снижения числа Каппа целлюлозы. В следующей серии опытов минимальное время обработки составляло 20 мин. Уменьшение продолжительности взаимодействия целлюлозы с ферментом до 20...40 мин при низкой концентрации массы обеспечило снижение числа Каппа целлюлозы после отбелики по схеме X-Щ примерно на 1,0 ед. (см. рисунок). Обработка ферментом в течение 60...120 мин менее выгодна с точки зрения удаления лигнина сульфатной хвойной целлюлозы.

Аналогичные результаты были получены при обработке лиственной сульфатной целлюлозы после стадии КЩО (табл. 3). Число Каппа целлюлозы после отбелики по схеме Д<sub>0</sub>-ЩП постепенно возрастало с увеличением продолжительности обработки ферментом с 20 до 180 мин. Одновременно протекал противоположный процесс растворения лигнина, о чем свидетельствует нарастание его концентрации в фильтрате в течение всей обработки. Несомненно, что основные изменения с лигнином происходят непосредственно в волокне при выдерживании целлюлозы с ферментом, а последующая отбелика только подтверждает снижение реакционной способности остаточного лигнина целлюлозы и ухудшение ее белимости при слишком продолжительной обработке.

Ранее было установлено [1], что при увеличении продолжительности обработки лиственной сульфатной целлюлозы в кислой среде водным раствором SO<sub>2</sub> и серной кислотой при pH 2...5 наблюдалась тенденция к росту содержания кислотонерастворимого лигнина. Было сделано предположение, что при температуре выше 70 °С и низком значении pH происходят структурные изменения остаточного лигнина, связанные с его конденсацией, что ведет к ухудшению белимости целлюлозы.

Важным является то обстоятельство, что остаточный лигнин сульфат-целлюлозных волокон сохраняет высокую реакционную способность и склонность к изменению своих свойств при выдерживании целлюлозы. Это увеличивает число Каппа и ухудшает белимость

целлюлозы. В зависимости от вида фермента значение рН при обработке может быть или около 4...5, или находится ближе к нейтральной среде (7...8). Как показали наши исследования, и в таких условиях проявляется влияние продолжительности обработки ферментом на свойства остаточного лигнина целлюлозы. Это имеет место и для небеленой целлюлозы, и для целлюлозы после КЩО, хотя в последнем случае остаточное содержание лигнина очень низкое. Возможно, что реакции разрушения лигноуглеводных связей позволяют отдельным фрагментам лигнина вступать в реакции конденсации между собой.

По представленным данным, оптимальная длительность взаимодействия целлюлозы с ферментом не должна превышать 40...60 мин. Сокращение продолжительности важно не только с точки зрения экономии отбеливающих химикатов, но и для снижения эксплуатационных затрат на стадии обработки целлюлозы ферментом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королева Т.А. Влияние предварительных кислых обработок перед отбелкой на показатели лиственной сульфатной целлюлозы / Т.А. Королева [и др.] // Лесн. журн. - 2002. - № 1 – 2. - С. 122-127. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Новожилов Е.В. Влияние ферментной обработки ксиланазой Pulpzyme НС на жесткость сульфатной целлюлозы / Е.В. Новожилов [и др.] // Сб. науч. тр. «Наука – северному региону». – Архангельск, 2002. - С. 177-180.
3. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю.Лурье – М.: Химия, 1971. – 376 с.
4. Biotechnology in Pulp and Paper Industry / volume editor К.-Е. L. Eriksson //Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1997. – 339 p.
5. Christov L. Xylan removal from dissolving pulp using enzymes of *Aureobasidium pullulans* / L.Christov, B.Prior // Biotechnology Letters. – 1993. - Vol. 15, N 12. - P. 1269-1274.
6. Paice M. Mechanism of hemicellulose-directed prebleaching of kraft pulps/ M.Paice [et al.] // Enzyme Microb. Technol. – 1992. – Vol. 14, N 4. - P. 272-276.
7. Pulp Bleaching. Principles and Practice / editors C.W. Dence, D.V.Reeve // TAPPI press. – Atlanta, Georgia, 1996. – 868 p.
8. Wong K.K.Y. Effect of alkali and oxygen extractions of kraft pulp on xylanase – aided bleaching / K.K.Y. Wong, R.W. Allison, S. Spen // 2000 International Pulp Bleaching Conference. TAPPI of Canada: oral presentations. – Monreal, 2000. – P. 65 – 71.

ОАО «Котласский ЦБК»

АГТУ

ОАО «Росалко»

Компания «Новозаймс А/С» (Дания)

Поступила 14.04.04.

*I.V. Lobova, E.V. Novozhilov, V.A. Petrovichev, I.V. Myagkikh*

#### **Influence of Enzyme Processing Time by Xylanases on Bleachability of Sulphate Pulp**

It is determined that the processing time of sulphate softwood and hardwood pulp should be within certain limits and their exceeding results in worsening of its delignification.