

УДК 676.022.04:577.15

Е.В. Новожилов, А.В. Кондаков, Д.Н. Пошина, В.П. Чертовская

Северный (Арктический) федеральный университет

Новожилов Евгений Всеволодович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета, чл.-корреспондент РАН, лауреат премии им. М.В. Ломоносова. Имеет более 150 научных трудов в области технологии комплексной переработки сульфитных и сульфатных щелоков, ферментных технологий в химической переработке древесины, технологий очистки сточных вод.
E-mail: biotech@agtu.ru



Кондаков Александр Васильевич родился в 1983 г., окончил в 2006 г. Архангельский государственный технический университет, доцент кафедры биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета. Имеет 12 научных работ в области процессов биотехнологии в ЦБП.
E-mail: biotech@agtu.ru



Пошина Дарья Николаевна родилась в 1985 г., окончила в 2008 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета. Имеет 6 научных работ в области использования ферментов для модификации свойств целлюлозных волокон.
Тел.: (8182) 21-61-90



Чертовская Валентина Петровна родилась в 1942 г., окончила в 1969 г. Архангельский лесотехнический институт, инженер кафедры биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета. Имеет 15 научных работ в области повышения качества технической целлюлозы.
Тел.: (8182) 21-61-90



ФЕРМЕНТАТИВНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ФРАКЦИЙ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ ИЗ ГОФРОТАРЫ

Рекомендовано для повышения прочностных показателей бумаги коротковолокнистую фракцию обрабатывать амилазой, длиноволокнистую – целлюлазой.

Ключевые слова: макулатурная масса, фракции, целлюлаза, амилаза, свойства массы.

Многочисленное возвращение макулатуры в производственный цикл приводит к постепенной потере волокнами ценных бумагообразующих свойств из-за их укорочения при размоле, старения и ороговения при сушке [2]. В промышленности используют четыре способа восстановления утраченного потенциала вторичных волокон: размол и рафинирование, химиче-

ское облагораживание, перемешивание с первичной волокнистой массой, фракционирование [1].

Одной из задач подготовки качественной макулатурной массы является удаление примесей: отработанного крахмального связующего, типографской краски и тонеров, липких включений. Применяемое для этой цели химическое облагораживание путем обработки гидроксидом натрия может быть с успехом заменено биохимической модификацией волокон с использованием ферментов: амилаз, целлюлаз, ксиланаз, эстераз [1, 5, 8].

Содержащиеся в макулатурной массе различные виды крахмалов в очередном цикле переработки сырья оказывают отрицательное влияние на прочностные свойства бумажной продукции [1, 6]. Крахмалопродукты из вторичных волокон удаляются при обработке амилотическими ферментами [1–3, 5, 6]. Улучшение бумагообразующих свойств вторичных волокон может быть достигнуто за счет модификации их ферментами целлюлазного типа [5, 9, 10].

В технологии подготовки макулатурной массы все шире применяют фракционирование [1, 7]. Обычно макулатуру делят на две фракции по длине волокна: коротко- (КВФ) и длиноволокнистую (ДВФ). Такой прием позволяет наиболее рационально подготовить, а затем и использовать разные фракции макулатуры. В результате существенно повышается качество продукции, снижаются потери мелкого волокна, экономится энергия, увеличивается производительность технологического потока. Наличие стадии фракционирования открывает новые возможности раздельной обработки ферментами получаемых фракций волокна.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния ферментативной модификации препаратами целлюлаз и амилаз на состав и свойства фракций вторичных волокон.

Пробы ДВФ и КВФ, полученные из макулатуры марки МС-5Б, отбирали из производственного потока Сухонского ЦБК. Примерное соотношение между ДВФ и КВФ составляло 70...80 : 20...30 %. Они были отжаты до сухости 20...22 %, для проведения опытов их разбавляли до нужной концентрации дистиллированной водой.

В работе применяли следующие ферментные препараты компании «Novozymes A/S» (Дания): целлюлаза Fiber Care D, α -амилаза Aquazym 120 L и глюкоамилаза Saczyme. Обработку этими препаратами проводили в оптимальных для действия ферментов условиях.

Для выявления деструктирующего действия ферментов использовали достаточно большой расход препаратов. Обработку макулатурной массы целлюлазой проводили при концентрации 3 %, температуре 50 °С в течение 2 ч и рН 7,0. Дозировку препарата варьировали в широком интервале – 2...30 кг/т волокна. Обработку фракций амилотическими ферментами осуществляли при концентрации массы 5 %, температуре 50 °С в течение 3 ч и рН 7,0 для α -амилазы и рН 6,0 для глюкоамилазы. Расход амилаз составлял 5 кг/т волокна. После обработки массу промывали на воронке Бюхнера дистиллированной водой, в фильтрах определяли ХПК и после дополни-

тельной инверсии 2 %-й соляной кислотой продуктов ферментативного гидролиза до моносахаридов содержание общих РВ. Для оценки влияния удаления крахмала на свойства массы определяли степень помола и обезвоживающую способность массы на аппарате Шоппер–Риглера.

При изучении влияния биомодификации на бумагообразующие свойства макулатурной массы использовали условия, близкие к производственным. Пробы ДВФ и КВФ брали из производственного потока при концентрации массы около 3 % и подвергали обработке α -амилазой при температуре 30 °С в течение 20...65 мин. Расход α -амилазы при этом составлял 0,5 кг/т волокна. Проба массы из машинного бассейна представляла собой смесь ДВФ и КВФ в соотношении примерно 4:1. Ее при концентрации волокна 3,5 % обрабатывали целлюлазой при температуре 30 °С в течение 30 мин. Расход целлюлазы составлял 0,3 и 0,5 кг/т волокна. После обработки ферментами изготавливали отливки, их испытывали по стандартным методикам.

Основными первичными волокнистыми полуфабрикатами, применяемыми для изготовления гофрокартона, являются небеленая сульфатная хвойная целлюлоза и листовая нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза (НСПЦ). По сравнению с волокнами указанных полуфабрикатов волокна макулатурной массы в процессе многократной переработки претерпевают необратимые изменения. В результате протекания процессов укорочения и ороговения вторичные волокна имеют значительно меньшую длину с преобладанием средне- и коротковолокнистых фракций, слабо развитую внешнюю и внутреннюю поверхность, ограниченную способность к гидратации и набуханию [1].

ДВФ и КВФ существенно различаются по составу и свойствам. ДВФ содержит преимущественно длинные и грубые хвойные сульфатцеллюлозные волокна, имеет более низкую степень помола, труднее размалывается. В КВФ представлены в основном короткие листовые волокна НСПЦ, в состав этой фракции входят также сульфатцеллюлозные волокна, сильно разрушенные и укороченные в процессе предыдущих циклов переработки. КВФ имеет большую активную поверхность волокон, легче адсорбирует и удерживает различные химикаты (крахмал, клей), но отличается более слабыми прочностными показателями в сравнении с ДВФ, при меньшей водоотдаче имеет повышенную способность к гидратации и набуханию. Эти фракции для достижения оптимальных бумагообразующих свойств требуют различных режимов размола [1]. Показана целесообразность раздельного введения в каждую из фракций катионного крахмала и клея [4].

Пробы фракций были отобраны дважды в разное время. На предприятии разбавление разных фракций производится одной и той же оборотной водой, в составе которой накапливаются крахмал и другие растворенные вещества. За счет обезвоживания до сухости 20...22 % содержание в пробах компонентов оборотных вод было сведено к минимуму. Это позволило изучать действие ферментов именно на волокна, входящие в состав КВФ и ДВФ.

КВФ I и ДВФ I, отобранные для первой серии экспериментов одновременно, при практически равной загрязненности фильтратов существенно различались по степени помола и способности к обезвоживанию (табл. 1). Адсорбция крахмала лучше идет на мелких волокнах из-за большей площади поверхности, поэтому в КВФ содержится основная часть крахмалопродуктов, добавленных в предыдущих циклах переработки. Крахмал на поверхности волокон представлен остатками отработанного крахмального связующего, фрагменты которого в водной среде имеют склонность к набуханию и гидратации и могут в некоторой степени ухудшать водоотдачу вторичного волокна.

Пробы КВФ II и ДВФ II второго отбора при меньшей степени загрязненности фильтратов имели значительно более высокую степень помола, соответственно 29,5 и 22,5 °ШР. Большое различие в свойствах макулатуры разных партий – одна из основных проблем, которая не позволяет получать из вторичного волокна продукцию стабильного и высокого качества.

Селективное удаление крахмала с поверхности волокон возможно с помощью амилалитических ферментов. Переход продуктов деструкции крахмала в раствор фиксировали по приросту РВ (после инверсии) и увеличению показателя ХПК в фильтрате макулатурной массы. Прирост указанных показателей был не очень значительным, вероятно, это связано с ограниченной доступностью отработанного крахмального связующего к действию ферментов. Следует учитывать, что только часть старого крахмала находится на поверхности волокон, тогда как другая его часть плотно упакована в микрокапиллярной структуре клеточных стенок вторичных волокон.

Более эффективное удаление крахмала под действием α -амилазы в сравнении с глюкоамилазой объясняется различным механизмом их действия на субстрат. α -Амилаза произвольно расщепляет связи в молекуле крахмала, в результате степень полимеризации быстро снижается. Продуктами деструкции являются относительно низкомолекулярные фрагменты – декстрины, которые могут как переходить в раствор, так и оставаться закрепленными на поверхности волокна. Глюкоамилаза отщепляет глюкозу с концов макромолекул крахмала, в результате чего степень полимеризации остаточного крахмала снижается менее интенсивно, чем при действии α -амилазы.

Показатель ХПК фильтрата примерно в два раза превышает уровень общих РВ, что свидетельствует о переходе в раствор не только продуктов деструкции крахмала, но и других органических веществ, присутствующих в волокне. Разрушение фрагментов крахмального связующего повышает доступность поверхности волокна для действия воды, а также освобождает часть связанных загрязнений, способствуя их переходу в оборотную воду. Повышение ХПК фильтрата более выражено при обработке КВФ, что подтверждает данные о ее высокой адсорбционной способности и большей загрязненности нецеллюлозными примесями.

Таблица 1

Обработка фракций макулатурной массы амилотическими ферментами

Фракция	Фермент	Расход фермента, кг/т волокна	РВ после инверсии, мг/г волокна	ХПК, мг/г волокна	Степень помола, °ШР	Обезвоживающая способность, с			
						300 мл	500 мл	700 мл	800 мл
ДВФ I	Контроль	–	8	15	20,0	2	5	15	23
	α -Амилаза	5	10	19	20,5	2	6	17	25
	Глюкоамилаза	5	8	19	19,5	2	5	15	23
	Смесь ферментов	5 + 2	10	19	20,0	2	7	16	25
КВФ I	Контроль	–	8	16	24,0	2	7	21	32
	α -Амилаза	5	11	25	25,5	2	9	24	36
	Глюкоамилаза	5	10	21	24,0	3	9	23	33
	Смесь ферментов	5 + 2	11	25	24,0	3	10	23	34
КВФ II	Контроль	–	6	11	29,5	5	16	40	64
	α -Амилаза	5	9	16	30,0	5	17	42	63
	Глюкоамилаза	5	8	15	29,5	4	16	40	63
	Смесь ферментов	5 + 2	11	17	28,5	4	15	34	56

Ранее сообщалось [3], что снижение выхода волокнистой массы из гофротары после обработки α -амилазой может достигать 3,66...8,69 %. Одновременно при такой обработке происходит значительное снижение степени помола, что позволяет предположить, что основная часть потерь связана с деструкцией растворенного крахмала в оборотной воде, оставшейся с массой, а также с удалением очень мелкого волокна при промывке водой и сгущении массы.

В наших экспериментах обработке амилолитическими ферментами подвергались влажные волокна КВФ и ДВФ, от которых было отделено основное количество оборотной воды. При действии амилолитических ферментов больше крахмалопродуктов удалялось из КВФ (табл. 1), наиболее интенсивно это происходило при обработке α -амилазой. Изменение степени помола массы, в отличие от работы [3], было небольшим или совсем отсутствовало, а дополнительные потери выхода за счет растворения крахмала даже при большом заданном расходе амилаз были низкими – всего 2...5 мг/г волокна.

Действие двух амилолитических ферментов по-разному сказывается на обезвоживающей способности фракций. Несмотря на дополнительное удаление крахмала в присутствии α -амилазы, обезвоживающая способность КВФ и ДВФ ухудшилась по сравнению с контролем. Это можно объяснить тем, что частичное разрушение крахмала α -амилазой активизирует процесс его набухания на волокне. Степень деструкции крахмала при действии глюкоамилазы была ниже. Если в этом случае набухание крахмала и имеет место, то оно весьма ограничено и не влияет на водоотдачу массы.

Смесь амилолитических ферментов способна полностью деструктировать макромолекулы крахмала. В наших экспериментах эффект ее действия для ДВФ I и КВФ I сопоставим с действием одной α -амилазы, однако для КВФ II получено улучшение обезвоживающей способности.

Положительное влияние на обезвоживание оказывает также применение специфичных целлюлаз или гемицеллюлаз [5]. В нашем исследовании была использована монокомпонентная эндоглюканаза Fiber Care D, обладающая очень избирательным действием на вторичные волокна.

Учитывая особенности состава ДВФ и КВФ, можно было ожидать, что результаты ферментативной обработки этих фракций целлюлазой будут существенно отличаться. Однако действие препарата Fiber Care D на обе фракции было примерно одинаковым. Загрязненность фильтратов из ДВФ и КВФ после обработки целлюлазой незначительна. Потери углеводов, определенные по выходу общих РВ после инверсии, даже при чрезвычайно высокой дозировке фермента (30 кг/т волокна) составляли всего 13...15 мг/г волокна. При этом часть перешедших в раствор углеводов, вероятно, представлена продуктами деструкции крахмала. Загрязненность фильтратов по показателю ХПК примерно в 2,5 раза выше – 28...34 мг/г волокна, что указывает на заметное растворение в процессе ферментативной обработки веществ неуглеводного характера.

В целом препарат Fiber Care D оказывает слабое деструктирующее воздействие на вторичное волокно даже при очень высоких расходах фер-

мента (табл. 2). Вполне возможно, что крахмал, находящийся на поверхности волокон, является физическим барьером и создает препятствия для действия целлюлаз, применяемых для восстановления бумагообразующих свойств вторичных волокон.

Процесс размола макулатурной массы сопровождается интенсивным удалением крахмала. В ходе размола вторичного волокна наблюдается увеличение степени загрязненности оборотных вод, на что указывает повышение показателя ХПК, прирост которого становится особенно заметным при степени помола массы выше 30 °ШР [2].

Таблица 2

Обработка фракций макулатурной массы целлюлазой Fiber Care D			
Фракция	Расход фермента, кг/т волокна	РВ после инверсии	ХПК
		мг/т волокна	
КВФ I	Контроль	–	17
	2	–	20
	5	–	23
	10	–	34
	30	19	44
ДВФ I	Контроль	6	15
	2	10	21
	5	10	26
	10	13	31
	30	16	49

Таблица 3

Влияние обработки амилазой на показатели прочности отливок из ДВФ и КВФ макулатурной массы

Условия обработки амилазой		Показатели прочности		
Расход амилазы, кг/т волокна	Продолжительность обработки, мин	Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Сопrotивление продавливанию, кПа
Длинноволокнистая фракция				
–	–	23	3600	331
0,5	30	24	2900	289
–	–	36	5150	450
0,5	30	37	4900	456
Коротковолокнистая фракция				
–	0	40,0	3450	285
0,5	20	39,0	3870	286
0,5	65	38,5	3800	320

При обработке неразмолотой ДВФ с расходом α -амилазы 0,5 кг/т волокна без изменения степени помола наблюдалось снижение показателей механической прочности отливок (табл. 3). Вероятно, набухание отработанного крахмального связующего на поверхности волокна вызвало ухудшение связеобразования в листе бумаги. Предварительное удаление поверхностно расположенного крахмала посредством механического воздействия в процессе размола ДВФ привело к тому, что при последующей обработке

α -амилазой существенных изменений в степени помола и показателях прочности отливок не отмечено.

Проба КВФ макулатурной массы, отобранная в условиях производства, при концентрации 3,5 % изначально имела высокую степень помола – 40 °ШР, что объясняется тем, что после отделения и сгущения этой фракции ее разбавляли оборотной водой с высоким содержанием мелкого волокна и растворенного крахмала. Эту пробу обрабатывали амилазой с расходом 0,5 кг/т волокна. Степень помола ферментативно обработанной КВФ в результате деструкции растворенного крахмала снижалась, а прочностные показатели отливок при этом возрастали (табл. 3).

Очевидно, что при небольших расходе и продолжительности обработки крахмал, находящийся на волокне, затрагивается в незначительной степени. Улучшение связеобразования и повышение прочности листа бумаги связано с деструкцией крахмала, растворенного в оборотной воде.

Модификация целлюлазами размолотых волокон обычно приводит к улучшению обезвоживания массы, повышению скорости БДМ [5, 9, 10], но одновременно может вызывать снижение прочности не только самих волокон, но и изготовленных из них бумаги и картона. Обработка пробы массы, взятой из машинного бассейна, препаратом Fiber Care D при степени помола 25 °ШР не привела к ускорению обезвоживания, однако несколько увеличилась разрывная длина бумаги (табл. 4). Следовательно, при тех расходах фермента, которые использовали при обработке массы из машинного бассейна, деструкция волокна практически отсутствовала.

Таблица 4

8 **Влияние обработки целлюлазой Fiber Care D композиции массы из машинного бассейна**

Расход фермента, кг/т волокна	Степень помола массы, °ШР	Разрывная длина, м	Соппротивление продавливанию, кПа
–	25	3450	230
0,3	25	3800	225
0,5	26	3650	220

Эффект ускорения обезвоживания массы при действии целлюлаз связан с частичным дефибриллизацией волокон и деструкцией «мелочи», находящейся в оборотной воде. Данный эффект сильнее проявляется в диапазоне достаточно высоких степеней помола (более 32 °ШР) [3], что связано с повышенным образованием мелочи при интенсивном размоле вторичного волокна. Однако при сильном размолу значительно уменьшается водоотдача массы, что снижает скорость и производительность БДМ. На большинстве отечественных бумажных фабрик размалывают массу до низкой степени помола – 25...30 °ШР, хотя оптимальной для развития прочностных свойств вторичных волокон является степень помола 35...40 °ШР [1]. Использование избирательно действующей целлюлазы Fiber Care D позволит

улучшить обезвоживающую способность хорошо размолотой массы при сохранении высокой прочности и выхода волокна.

Таким образом, селективно действующие препараты амилаз и целлюлаз способны удалять компоненты, которые снижают водоотдачу волокнистой массы и ухудшают связеобразование в листе бумаги. Применение ферментных технологий – перспективное направление улучшения бумагообразующих свойств вторичных волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2007. – 1118 с.
2. Лапин В.В., Смоляков А.И., Кудрина Н.Д. Загрязнения в бумажной массе из 100 % макулатуры: влияние на степень помола и прочность бумаги и картона // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – № 7–8. – С. 32–34.
3. Лапин В.В., Смоляков А.И., Кудрина Н.Д. Проблема прочностных свойств бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 70...100 % макулатуры: роль размола // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2002. – № 9–10. – С. 34–37.
4. Ковернинский И.Н., Дулькин Д.А., Блинущова О.И. Бумажная масса для тест-лайнера // Материалы IV Всерос. науч. конф. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». – Барнаул, 2009. – С. 246–247.
5. Петерсен Х.Х. Применение ферментов в технологии переработки макулатуры // Современные научные основы и инновационные технологии бумажно-картонных материалов с использованием вторичного волокна из макулатуры: науч. тр. 7-й Междунар. науч.-техн. конф. – Караваево, 2006. – С. 31–34.
6. Проблема переработки макулатуры, содержащей катионные и анионные виды крахмалов / Н.И. Яблочкин [и др.] // Науч. тр. 6-й Междунар. науч.-техн. конф. «Технология переработки макулатуры». – Караваево-Правда, 2005. – С. 19–21.
7. Яблочкин Н.И., Комаров В.И., Ковернинский И.Н. Макулатура в технологии картона. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2004. – 252 с.
8. Vajraj P. Application of enzymes in the pulp and paper industry // Biotechnol. Prog. – 1999. – N 15. – P.147–157.
9. Pommier J-C., Fuentes J-L., Goma G. Using enzymes to improve the product quality in the recycled paper industry. Part I. The basic laboratory work // Tappi Journal. – 1989. – Vol. 72, N 6. – P. 187–191.
10. Using enzymes to improve the product quality in the recycled paper industry. Part II. Industrial applications / J-C. Pommier, [et al] // Tappi Journal. – 1990. – Vol. 73, N 12. – P. 197–200.

Поступила 09.09.09

E.V. Novozhilov, A.V. Kondakov, D.N. Poshina, V.P. Chertovskaya
Arkhangelsk State Technical University

Enzymatic Modification of Recycled Pulp of Corrugated Packaging

It is recommended to treat short-fibered fraction by amylase for enhancing the strength properties of paper, whereas to treat long-fibered fraction by cellulase.

Keywords: recycled mass, fractions, cellulase, amylase, fiber properties.
