

волокна на сетке и его дальнейшим обезвоживанием в мокрой части бумагоделательной машины.

Таким образом, для приготовления макулатурной массы из смеси макулатуры марок МС-1А и МС-2А с достаточно высокой исходной степенью помола (до 50° ШР) необходим дороспуск лепестков макулатуры и ступков волокон. Для этой цели более подходящими являются не дисковые мельницы, а турбосепаратор, одновременно с разволокнением макулатуры удаляющий легкие и тяжелые посторонние включения, и гидродинамическая мельница (энтштиппер), гарнитура которой не оказывает режущего воздействия на волокна.

Московский государственный университет леса
ОАО «Полотняно-заводская бумажная фабрика»
Украинский научно-исследовательский институт бумаги

Поступила 21.04.2000 г.

I.N. Koverninsky, D.A. Dulkan, V.A. Spiridonov
**Analysis of Waste Paper Bulk for Writing and Printing Paper
Production**

The turbine separators or hydrodynamic mills (entshtipper) are shown to be more suitable than disk mills for preparing the waste paper bulk.

УДК 630*86:577.158

*Г.П. Александрова, С.А. Медведева, Э.С. Ступина,
В.А. Петренев, И.В. Сергеева, А.П. Сеницын, О.Н. Окунев*

Александрова Галина Петровна родилась в 1955 г., окончила в 1977 г. Иркутский государственный университет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Иркутского института химии СО РАН. Имеет более 60 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.



Медведева Светлана Алексеевна родилась в 1942 г., окончила в 1966 г. Иркутский государственный университет, доктор химических наук, зав. лабораторией биохимии природных полимеров Иркутского института химии СО РАН. Имеет более 120 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.



Петренев Валерий Александрович родился в 1951 г., окончил в 1976 г. Иркутский государственный университет, заведующий лабораторией отбелки ОАО «Сибирский НИИ ЦБП». Имеет более 30 печатных работ в области производства целлюлозы.



Сергеева Ирина Васильевна родилась в 1955 г., окончила в 1977 г. Хабаровский политехнический институт, научный сотрудник лаборатории отбелки целлюлозы ОАО «Сибирский НИИ ЦБП». Имеет более 10 печатных работ в области производства целлюлозы.



ОТБЕЛКА ХВОЙНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КСИЛАЗНЫХ ФЕРМЕНТОВ

Определена эффективность введения ферментативной ступени с использованием ксиланазных препаратов в процессе обработки небеленых хвойных сульфатных целлюлоз с различной исходной жесткостью в схемах отбелки (ECF) без применения элементарного хлора; выявлены оптимальные параметры процесса (нагрузка фермента, температура процесса, pH среды, продолжительность обработки); разработаны технологические схемы отбелки с включением ферментативной ступени.

Использование ферментов при отбелке целлюлозы является важным достижением биотехнологии, позволяющим перевести целлюлозно-бумажные предприятия в ранг экологически безопасных [1]. Для получения высокой конечной белизны товарного продукта все новые промышленные схемы требуют предварительного снижения содержания остаточного лигнина в целлюлозе перед отбелкой.

Одно из направлений осуществления этого условия связано с использованием ферментов [2, 6 – 11]. Ферментную обработку используют как для снижения содержания лигнина в сульфатцеллюлозных массах, т. е. для увеличения их белизны, так и для облегчения белимости. Работы по применению ферментов при отбелке велись в двух альтернативных направлениях: с использованием ферментов оксидазного типа, вызывающих деструкцию лигнина [2, 7, 8], и гемицеллюлазного типа, гидролизующих гемицеллюлозы [1, 6, 9 – 11]. Несмотря на обнадеживающие результаты, полученные при обработке сульфатных целлюлоз оксидазными ферментами, практического выхода это направление пока не получило из-за технологических трудностей, возникающих при культивировании продуцентов, и малого выхода оксидаз. Гемицеллюлазы относятся к группе более доступных ферментов, так как могут быть получены в большом количестве с использованием имеющегося стандартного оборудования. Поскольку производство гемицеллюлаз гораздо ближе к промышленному освоению, метод имеет большие экономические перспективы.

Задача заключалась в исследовании эффективности разрабатываемых нами препаратов ксиланазных ферментов в процессе отбелки хвойных сульфатцеллюлозных масс различной жесткости.

В эксперименте использовали образцы хвойной сульфатной целлюлозы Братского ЛПК с различной исходной жесткостью: № 1 – 11,9; № 2 – 19,8; № 3 – 36,0 ед. Каппа. Содержание остаточного лигнина в целлюлозе определяли перманганатным методом (число Каппа) [4], белизну измеряли на приборе «Sresol ZV». Отливки целлюлозы для измерения белизны готовили согласно ГОСТ 7690–76.

В работе были использованы ксиланазные препараты грибного и бактериального происхождения. Содержание белка в ферментных препаратах определяли по методу Лоури, ксиланазную активность – по способности гидролизовать ксилан [3], целлюлазную активность – по количеству редуцирующих сахаров, образующихся при гидролизе фильтровальной бумаги (метод Шомоди–Нельсона с использованием в качестве стандарта ксилозы и глюкозы соответственно) [3].

Характеристики ферментов представлены в табл. 1. Препараты обладали высокой ксиланазной и низкой целлюлазной активностью.

Таблица 1

Характеристики использованных ферментов

Фермент	Белок, %	Активность, Е/мл		РН _{opt}	Т _{opt} , °С
		ксиланазная	целлюлазная		
93-2	5,0	95	-	6,5...7,5	50...60
130	6,0	320	-	6,5...7,5	50...60
130-2	1,6	310	0,22	6,0...8,0	50...60
35-2	13,0	324	37,00	4,0...5,0	55...60
35-3	11,0	623	3,00	4,0...5,0	55...60

Для ферментативной обработки целлюлозы навеску массой 3 ... 50 г (в расчете на абс. сухое вещество) заливали раствором фермента (при оптимальном рН). Расход фермента 10 ... 40 Е на 1 г целлюлозы, концентрация целлюлозной массы 10 %, температура 50 ... 55 °С, продолжительность 1 ... 3 ч. После промывки водой массу обрабатывали в течение 0,5 ч при 70 °С раствором NaOH. Расход щелочи 0,5 % от массы целлюлозы.

Далее образцы целлюлозы отбеливали по следующим схемам:

1. Q – П (расход H_2O_2 – 3,0 %);
2. Q – П – П – Д / Q – Д (расход H_2O_2 – 4,0 %, ClO_2 – 4,0 %);
3. $ЩO_2$ – Д₀ – ЩОП – Д – П (расход H_2O_2 – 1,6 %, ClO_2 – 4,0 %).

Механические испытания проводили по стандартной методике.

Как известно, к числу факторов, влияющих на ферментативную активность, относится температура реакции и кислотность среды. Для определения оптимальных условий работы ферментов были исследованы температурные и рН-зависимости проявления ксиланазной активности. В результате эксперимента было установлено, что ферменты проявляли максимальную активность в интервале 50 ... 60 °С (табл. 1), что является весьма удобным для их использования при отбелке, поскольку отбеливаемая масса в таком случае не требует значительного охлаждения. Преимуществом препаратов 93-2, 130, 130-2 является также то, что максимум их ксиланазной активности находится в нейтральной области рН 6 ... 8. Препараты 35-2, 35-3 и многие известные гемицеллюлазные препараты работают в слабокислой среде. Эти свойства весьма значимы при создании промышленной технологии.

Для принципиальной оценки эффективности действия ферментов было использовано изменение количества удаляемого из сульфатцеллюлозных масс лигнина. Образцы целлюлозной массы № 3 обрабатывали ферментом 130-2 в условиях проявления им максимальной активности. После обработки проводили щелочную экстракцию образцов с целью извлечения освобождающегося лигнина. Анализ динамики изменения жесткости (содержания остаточного лигнина) показал, что воздействие ферментами способствует удалению большего количества лигнина, чем просто щелочная обработка. Эта зависимость для сульфатной хвойной целлюлозы № 3 с жесткостью 36,0 ед. Каппа представлена в табл. 2. Количество извлекаемого лигнина закономерно возрастает в зависимости от продолжительности ферментативной стадии, наибольшее его значение отмечено при 3-часовой обработке ферментами. Степень извлечения лигнина зависит также и от расхода фермента. С увеличением нагрузки фермента с 10 до 40 Е на 1 г целлюлозной массы количество остаточного лигнина снижается. Таким образом, совершенно очевидно, что использование ксиланазных ферментов способствует увеличению экстрагируемости остаточного лигнина из целлюлозных масс.

Для выявления эффективности ферментативной ступени в качестве стандартной [7] была выбрана пероксидная схема отбелки (1). С целью изучить влияние ферментативной обработки на белимость целлюлозной массы

варьировали продолжительность обработки и расход исследуемых ферментных препаратов. Величину делигнификации характеризовали изменением содержания остаточного лигнина и белизны образцов.

Увеличение продолжительности ферментативной обработки от 1 до 3 ч способствовало более полному извлечению остаточного лигнина. Белизна образцов хвойной сульфатной целлюлозы (образец № 3) после щелочной промывки увеличилась на 5–8 единиц в случае использования фермента 130-2 (табл. 2), для образцов с низкой исходной жесткостью (образец № 1) – на 2 ... 4 % в случае других ферментов (табл. 3).

При введении ступени ферментативной обработки в процесс пероксидной отбелки (1) сульфатных целлюлоз индивидуальный эффект этой ступени сохраняется (табл. 2, 3). Предварительное повышение белизны на 5–8 единиц в результате ферментативной обработки целлюлозы № 3

Таблица 2

Влияние обработки ферментом 130-2 на белизну и жесткость образца целлюлозы № 3, отбеленной по схеме 1

Порядковый номер образца	Нагрузка, Е/г	Продолжительность	Белизна после щелочения, %	Жесткость, ед. Каппа	Белизна, %
1	10	1	28,0	33,5	55,0
2	10	2	29,0	33,0	56,0
3	10	3	30,0	32,0	57,0
4	20	1	29,0	32,0	56,0
5	20	2	30,0	33,0	57,0
6	20	3	31,0	32,0	58,0
7	40	1	28,5	32,0	-
8	40	2	29,0	32,0	-
9	40	3	29,0	31,0	-

Примечание. Характеристика исходного образца: белизна после щелочения 23,0 %, жесткость 36,0 ед. Каппа, белизна 53,0 %.

Таблица 3

Влияние ферментативной обработки на белизну образца целлюлозы № 1, отбеленной по схеме 1 (расход ферментов 20 Е/г, продолжительность 2 ч)

Фермент	Белизна после ступени, %	
	щелочения	пероксидной отбелки
93-2	33,5	62,5
130	34,0	63,0
35-2	33,5	62,0
35-3	36,0	63,5

Примечание. Характеристики исходного образца: белизна после щелочения 32,0 %, после пероксидной отбелки – 60,5 %.

позволяет получить конечный продукт с белизной 55...58 %, т. е. на 3...5 % больше, чем в контроле. Для остальных ферментов прибавка белизны на целлюлозе низкой исходной жесткости (№ 1) составила 2...3 %. На основании полученных результатов можно предположить, что доступность ксилана в различных целлюлозных массах неодинакова. Различные ксиланазные препараты могут отличаться по способности увеличивать конечную белизну.

На основании полученных данных была выбрана продолжительность обработки ферментным препаратом в течение 2 ч, позволяющая оценить и сравнить в дальнейшем действие различных ферментов. Известно, что образцы целлюлозы с различной жесткостью имеют различную белимость, причем целлюлоза с низким содержанием остаточного лигнина отбеливается значительно труднее. Поэтому для оценки эффективности ферментативной ступени при отбелке целлюлозы различного происхождения сравнивали воздействие исследуемых ферментов при одинаковой нагрузке на хвойную сульфатную целлюлозу низкой жесткости.

Результаты, приведенные в табл. 3, наглядно свидетельствуют, что наибольшую прибавку белизны после ферментативной ступени обеспечивают ферменты 130 и 35-3, а после проведения пероксидной ступени отбелки прирост белизны на 2 ... 3 % по сравнению с исходным обеспечивают эти же ферменты и фермент 93-2. Сочетание ферментативной ступени с пероксидной по эффективности воздействия сравнимо со ступенью хлорирования и может ее заменить в технологических процессах.

Для получения товарного продукта была проведена отбелка целлюлозы № 1 без использования элементарного хлора по схеме 2 [5] с использованием на ферментативной ступени обработки ферментов 130 и 35-3 в течение 2 ч. Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что можно получить хвойную сульфатную целлюлозу с белизной 86 ... 88 % без использования элементарного хлора и удовлетворительными (хотя и низкими) прочностными характеристиками.

При использовании препарата 130-2 с меньшим расходом ферментов (10 ... 15 Е/г) на ферментативной ступени при отбелке по схеме 3 были получены образцы целлюлозы с очень хорошими прочностными характеристиками и высокой белизной (табл. 5).

Таблица 4

Результаты механических испытаний образца целлюлозы № 1, отбеленной по схеме 2 с использованием ферментативной ступени (расход ферментов 40 Е/г)

Фермент	Белизна, %	Разрывная длина, м	Сопротивление	
			продавливанию, кПа	раздиранию, мН
130	88,3	4400	127	325
35-3	86,2	5800	196	485

Таблица 5

Результаты механических испытаний образца целлюлозы № 2, отбеленной по схеме 3 с использованием фермента 130-2

Расход фермента, Е/г	Жесткость после ферментативной ступени, ед.К	Белизна, %	Разрывная длина, м	Сопротивление		
				продавливанию, кПа	раздиранию, мН	излому, ч.д.п.
10	15,5	86,4	8500	404	730	1700
15	14,9	87,1	8100	414	880	1900

Примечание. Характеристика исходного образца: разрывная длина 9900 м, сопротивление продавливанию, раздиранию, излому соответственно 571 кПа, 890 мН, 2100 ч.д.п.

Таким образом, при отбелке целлюлозы по схемам без использования элементарного хлора может быть получена целлюлоза с белизной на уровне 86 ... 88 %.

Вывод

Определены факторы, влияющие на эффективность ферментативной ступени отбелки, и выявлен оптимальный режим обработки хвойной сульфатной целлюлозы отечественными ферментными препаратами ксиланазной активности, приводящий к повышению белизны на 2 ... 8 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джойс Т. Приложения биохимической технологии в производстве бумаги // Междунар. научно-техн. конф. «БумФор-92». – С.-Петербург, 1992. – С. 255–268.
2. Медведева С.А., Александрова Г.П., Бабкин В.А. Экологическое преобразование производства целлюлозы на основе биотехнологий // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – № 5–6. – С. 313–320.
3. Методы экспериментальной микологии / Под ред. В.И. Билай. – К.: Наук. думка, 1982. – 550 с.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 319 с.
5. Совершенствование технологии производства целлюлозы на Братском ЛПК / В.А. Петренев, А.Д. Сергеев, Г.А. Трифонов, Ю.Ю. Рыжов // Целлюлоза, бумага, картон. – 1995. – № 11–12. – С. 15–16.
6. Ферменты – новый экологически безопасный реагент для отбелки сульфатной целлюлозы / С.А. Медведева, Г.П. Александрова, В.А. Бабкин и др. // Тез. докл. III Всерос. совещания «Лесохимия и органический синтез». – Сыктывкар, 1998. – С. 204.
7. Changes of the chromophoric composition of hard and soft kraft cellulose in the process of microbiological and peroxide bleaching / G.P. Aleksandrova, S.A. Medvedeva, A.I. Vokin, V.A. Babkin // Advances in Lignocellulosics. Chemistry for Ecologically Friendly Pulping and bleaching Technologies: Proceedings of Fifth

European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. – Aveiro (Portugal), 1998. – P. 109–111.

8. Kraft pulp bleaching by redox enzymes / M.G. Paice, R. Bourbonnais, J. Reid, F.S. Archibald // Proceedings of 9th ISWPC, Montreal, Oral pres, June 9–12. – 1997. – P. PL 1–1 – PL 1–4.

9. *Suurnakki A. et al.* Intl. Pulp Bleaching Conf. – 1994. – P. 111–113.

10. Use enzymes in kraft pulp bleaching / G.P. Aleksandrova, S.A. Medvedeva, V.A. Babkin et al. // Advances in Lignocellulosics. Chemistry for Ecologically Friendly Pulping and bleaching Technologies: Proceedings of Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. – Aveiro (Portugal), 1998. – P. 113–115.

11. Xylanases in bleaching: From an idea to the industry / L. Viikari, A. Kantelinen, J. Sundquist, M. Linko // FEMS Microbiology Reviews. – 1994. – 13. – P. 335–350.

Иркутский институт химии СО РАН
Поступила 18.03.99

*G.P. Alexandrova, S.A. Medvedeva, E.S. Stupina, V.A. Petrenev,
I.V. Sergeeva, A.P. Sinitsyn, O.N. Okunev*

Bleaching of Softwood Sulphate Pulp by Using Xylanase Enzymes

The efficiency of introducing enzymatic stage with xylanase enzymes into the treatment of unbleached softwood sulphate pulps with different initial hardness in the elementary chlorine free bleaching sequence (ECF) is determined. The optimal operating parameters are revealed; bleaching sequences involving the enzymatic stage are developed.

УДК 676. 017

*Т.А. Королева, В.И. Комаров, Л.А. Миловидова,
Г.В. Комарова, Я.В. Казаков*

Королева Татьяна Алексеевна родилась в 1974 г., окончила в 1996 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства АГТУ. Имеет 10 печатных работ в области отбеливания сульфатной целлюлозы.

