

ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ЦЕЛУЛОЗА, ХАРТИЯ И ПОЛИГРАФИЯ”

инж. Петър Йорданов Биков

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

**Модификация на влакнести материали при
производство на хартия**

За придобиванена образователна и научна степен “доктор”
по научна специалност

5.10. Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на
целулозната и хартиената промишленост)

Научен ръководител: доц.д-р Иво Вълчев

Научно жури:

1. Доц. д-р Евда Петкова – председател и рецензент
2. Проф. д-тн Николай Йосифов - рецензент
3. Доц. д-р Елисавета Младенова
4. Доц. д-р Иво Вълчев
5. Доц. д-р Станка Недева

София, 2012 година

Дисертационния труд е написан на 148 и съдържа 120 фигури и 13 таблици. Цитирани са 120 литературни източника. Номерата на фигурите и таблиците не съответстват на тези в дисертационния труд.

Представения дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научно звено на катедра „Целулоза, хартия и полиграфия“ при ХТМУ – София, състояло се на 05.06.2012 г.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 08.11.2012г. от 14 часа в зала 439 в сграда А на Химикотехнологичен и металургичен университет – София.

Изказвам най – сърдечните си благодарности към научния си ръководител доц. Иво Вълчев за предоставената възможност да работя и да развивам тази тематика. Също така благодаря на всички мой колеги и преподаватели оказа ли ми съдействие по научната работа.

I. Въведение

Използването на ензими в производството на хартия и целулоза е сравнително от скоро.

Ензимите са повсеместно разпространени в природата. Произвеждат се в живите клетки, като изпълняват голям брой функции от съществено значение за поддръжане, регулиране и развитие на живота.

Ензимите са предимно изградени от протеини и са триизмерни биомолекули. Те са специфични във функциите, които изпълняват. Това означава, че са специализирани за извършване на само една функция безброй пъти. Те също са катализатори, които са с по-ниска активизираща енергия на реакцията, без да се консумират от реакцията. Ензимите се инактивират от някои специфични молекули, наречени инхибитори. Ензимите функционират оптимално в определен диапазон от температури и рН.

Целулазните ензими са полипротеини които имат катализиращо действие и могат да хидролизират целулозата. Ензимът действа само на повърхността на влакната и хидролизира аморфните участъци. Също така те могат да флокулират или да хидролизират финната фракция и да отстраняват фибрили от повърхността на големите влакна. Те могат да се прилагат за подобряване на отводняващата способност като хидролизират най-достъпните части на целулозата и хемицелулозата присъстваща във влакната, финната фракция и разтворените колоидни частици.

Изследователите са установили, че ефекта на третиране с ензимни препарати се дължи на „ пилинг процеса върху целулозните микрофибрили ”. При широколистната смесена избелена целулоза ефективната доза на целулазния ензимен препарат е толкова ниска, че не е констатирано разграждане на целулозата. Не са наблюдавани значителни различия между третираните и контролните влакна, когато се наблюдават под светлинен микроскоп. Въпреки че не можем напълно да изключим "пилинг ефекта" в малкото извършени тестове, изглежда по-вероятно, че работата на ензимите се състои в премахване на целулозни финни влакна и микрофибрили което от своя страна увеличава броя свободни фибрили.

Като обект на проучванията е изясняването на механизма на каталитичното действие на ензимите от първостепенно значение е изучаване кинетиката на реакции с тяхно участие. Без кинетични данни за действието на даден ензим, е невъзможно да се реши въпроса за химичния механизъм на неговото функциониране. Кинетичните изследвания са важни не само от теоретична, но и от чисто практическа гледна точка, тъй като те позволяват количествено определяне на активността на ензима и влиянието на различни фактори върху нея.

II. Цел и задачи на дисертационния труд

Целта на дисертационната работа е да се изследват морфологичните и кинетични закономерности на процесите на модификация на влакнести материали с целулазен ензимен продукт с оглед повишаване на ефективността на технологичните процеси при производството на хартия. Предмет на изследванията представлява също така и влиянието на избелващи реагенти върху физикомеханичните и оптични свойства на вторични влакнести материали.

За постигане на поставената цел изследванията бяха насочени към разработване на следните задачи:

- Изследване на въздействие на целулазен ензимен продукт върху индивидуалната влакнеста структура и физикомеханичните показатели на целулоза, както и ефективността при размилане и отводняване.
- Изследване на работата на целулазен ензимен продукт върху степента на отводняване и влиянието върху показателите на хартията получена от вторичен влакнест материал.
- Изучаване на кинетиката на третиране на целулоза с целулазен ензимен продукт и създаване на кинетичен модел, които да отчита хетерогенната природа на системата ензим - целулоза.
- Изследване на действието на избелващи реагенти върху оптични и физикомеханични показатели на вторичен влакнест материал в условия максимално близки до производствените на „Дуропак - Тракия Папир” АД гр. Пазарджик, България.

III. Методична част

1. Използвани материали и химикали

1.1. Материали

1.1.1. Избелена целулоза от смесена широколистна дървесина - доставена от “Свилоза” АД, гр. Свищов с белота 88,6%.

1.1.2. Избелена целулоза от евкалиптова дървесина доставена от Бразилия с белота 88,0%.

1.1.3. Вторична влакнеста маса доставена от „Дуропак - Тракия Папир” АД, гр. Пазарджик.

1.1.4. Дейкинг маса доставена от „Майр - Мелнхоф” АД гр. Никопол.

1.1.5. Доставени от „Дуропак - Тракия Папир” АД гр. Пазарджик, България, смесени бели изрезки условно групирани по белота:

- 1 гр. над 80% белота
- 2 гр. от 70 до 80%
- 3 гр. от 65 до 70%
- 4 гр. от 60 до 65%

1.2. Ензимни продукти

Третирането с ензим е извършено с целулазен ензимен продукт FiberCare ® В на фирмата Novozymes Denmark, който продукт е ефективен към влакната.

1.3. Химикали

- водороден пероксид (50%);
- пероцетна киселина на Kemira, съдържаща 16.5% CH_3COOOH и 15,2% H_2O_2 ;
- натриев дитионит (100%) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) - редукиционен реагент.

2. Методи за анализ

2.1. Анализ на избелващи реагенти - H_2O_2 и CH_3COOOH - Standard J.16 P - 1981.

2.2. Методи за анализ на влакнестите материали

- Морфологията на влакната е изследвана на Kajaani FiberLab, според ISO 16065-1 и SEM на JEOL JSM-5510.
- Степента на редуциращи захари е измерена чрез DNS метод [8].
- Размилането е извършено на Йокро мелница съгласно ISO 5264-3 при времетраене от 10 до 50 мин.
- Степента на размилане е определена на апарат Шопер - Риглер ISO 5267. Степента на отводняване е определена на същото устройство.
- Физикомеханичните показатели: дължина на скъсване, индекс на раздиране и индекс на спукване са определени спрямо ISO 1924, ISO 1974 и ISO 2758 съответно.
- Определяна белотата на влакнестата маса съгласно ISO 2470:1999.

3. Третиране на влакнести материали с целулаза

3.1. Третиране на отпадъчна маса с целулазен ензимен продукт

Изследването е проведено с вторична влакнеста маса доставена от „Дуропак - Тракия Папир” АД, гр. Пазарджик и дейкинг маса от „Майр - Мелнхоф” АД, гр. Никопол.

Целулазният продукт FiberCare® В на Novozymes Denmark е използван при следните условия:

- 6% и 10% концентрация на масата
- Температура - 60°C
- реакционно време - 60 мин.
- разход на ензим - 0,05 - 0,5% по отн. на абс. сухата целулоза
- pH - 4 - 7

Ензимната активност се прекратява при увеличаване на температурата до 95°C за 5 мин.

3.2. Третирането на целулоза с ензимния продукт FiberCare® В е извършено при следните условия:

За изследването е използвана избелена целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от „Свилоса” АД, гр. Свищов - България и евкалиптова целулоза доставена от Бразилия;

Условия на третиране с целулаза:

- концентрация на масата 6%
- температура 60°C
- реакционно време 60 мин.
- разход на целулазен ензимен продукт от 0,0125 до 0,05 % по отн. на абс. сухата целулоза
- pH 5 - 6.

3.3. Изследване на кинетиката при обработване на целулоза с целулазен ензимен продукт

Изследванията са извършени с избелена целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от "Свилоса" АД - България.

Кинетиката на хидролиза с целулаза беше изследвана при температури (30°C, 40°C, 50°C, 60°C), време за реакция 15 - 180 минути, разход на ензим 0,0125 мгЕ/г целулоза, концентрация на целулозата - 10% и pH - 5,5. Кинетичната безразмерна променлива α се определя като отношение на съдържанието на редуциращите захари RS, които се разтварят във всеки един момент от процеса. Кинетичната променлива α може да се разглежда като степен на хидролиза.

$$\alpha = R_s(R_{s \max})^{-1}$$

Концентрационната зависимост е изследвана при температура 60°C и разход на ензим 0,0063; 0,0125; 0,0250 и 0,0500 мгЕ/г_{целулоза}

Максималното количество на редуциращи захари е $RS_{\max} = 11.16$, мг/г целулоза (след 24 часа на реакцията, при температура от 60°C и разход на ензим 0,0125%).

Табл.1. Математични формули на използваните кинетични уравнения

Кинетични уравнения	Математични форми
Уравнение от първи порядък	$\ln(1-\alpha) = -k.t$
Степенно уравнение	$\alpha = g.t^x$
Експоненциално уравнение	$\alpha = A + B.\ln t$
Уравнение на Аврами-Ерофеев	$\alpha = 1 - e^{-k.t^n}$
Уравнение на Праут-Томпкинс	$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k.t + C$
Модифицир. уравнение на Праут-Томпкинс	$\frac{\alpha}{1-\alpha} = k.t^x$

4. Режими на избелване на отпадъчна хартия

Избелването е проведено по четири режима, които са съобразени с условията в „Дуропак - Тракия Папир” АД гр. Пазарджик:

I режим - 10мин. при 90°C и 20 - 28% конц. на масата + 60мин. при 40°C и 4% конц. на масата;

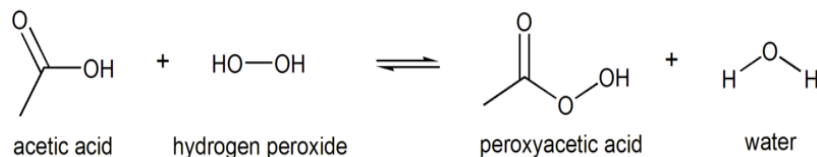
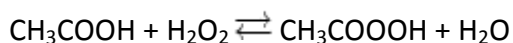
II режим - 60мин. при 40°C и 4% конц. на масата;

III режим - 60мин. при 70°C и 10% конц. на масата;

IV режим – 90мин. при 25°C и 4% конц. на масата;

Изследванията са проведени при разход:

- на пероксид (100%) - 2,5; 5; 10 и 15 кг/т влакната маса. Степените на избелване са проведени в полиетиленови пликчета във водна баня. Условията са следните: 10% концентрация на масата, температура 80 - 85°C, времетраене - от 90 до 150 min, разход на NaOH - от 1,0 до 1,5% и разход на H₂O₂ - от 0,25 до 1,5 % спрямо абсолютно сухата целулоза;
- на пероцетна к-на (100%) – 2; 3; 4 и 5 кг/т влакната маса



Техническата пероцетна киселина съдържа CH_3COOOH , H_2O_2 и CH_3COOH в различно съотношение, в зависимост от метода за получаването ѝ. Използваната при настоящите изследвания пероцетна киселина е продукт на Diversey Lever и съдържа 15% CH_3COOOH и 22 - 24% H_2O_2 . Избелването е проведено в полиетиленови пликчета във водна баня. Условиата са следните: 10% концентрация на масата, температура 55 - 90°C, времетраене - от 10 до 180 мин., разход на NaOH - от 0,0 до 1,5%, разход на техническа пероцетна киселина, изразен като количество H_2O_2 - от 0,25 до 3,0% и разход на H_2O_2 - от 0,25 до 0,75% спрямо абсолютно сухата целулоза, крайно pH - от 2.7 до 12.3.

- дитионит (100%) - 2,5; 5; 10 и 15 кг/т влакнеста маса. Натриев дитионит, познат още като натриев хидросулфит е бял кристален прах със слаба миризма. Въпреки, че той е стабилен при определени условия, се разпада в гореща вода и в кисела среда. Условиата на избелване с натриев дитионит са pH = 5.5 - 6.5, температура от 40° - 60°C, концентрация на хартиената маса от 4 - 6%, продължителност на реакция от 40 - 60 мин. Увеличението на белота при 0,5 - 1,0% разход на дитионит, спрямо хартиената маса е с 2 - 3%.

III. Резултати и дискусии

1. Влияние на целулазен ензимен продукт върху индивидуалната влакнеста структура и показателите на хартията.

Традиционно се използват химически и механични процеси за преработка на целулозни влакна. Тези обработки ефектират върху морфологията на влакното на микро и нано ниво. Използването на ензимите за модифициране на влакнестата повърхност и свойствата на влакната е ново направление, което се възпрема с повишен интерес. Третирането с целулазен ензимен продукт е проведено, за да се изследва и покаже ефекта върху вътрешното фибрилиране на влакната. Измененията в клетъчните стени са по-силно изразени при влагане на по-големи количества от целулазния ензимен продукт. Тези резултати ни показват, че специфичната реакционна способност на ензимите и дълбочината на тяхното действие зависят в голяма степен от дозировката и вида на влакнестия материал.

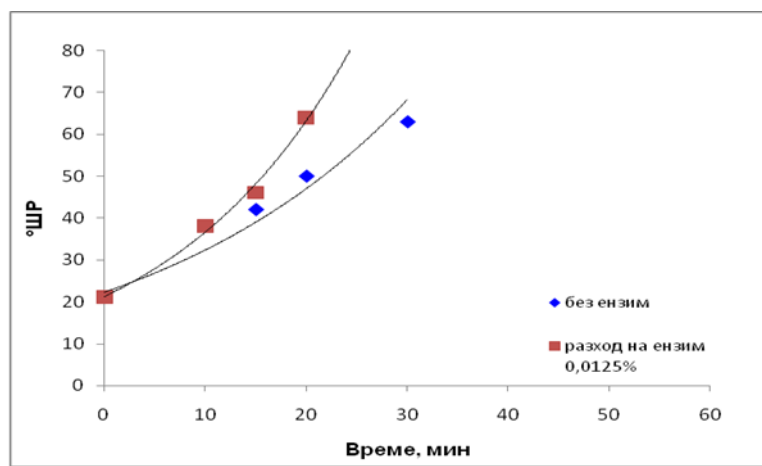
Разvlakняването и размилането са механичните процеси които повишават фибрилирането и междувлакнестите връзки. Установено е, че целулазата може да увеличи или възстанови здравината на влакната, да намали времето за разvlakняване и да увеличи силите на свързване между влаканата чрез фибрилиране.

При размилане с целулазен ензимен продукт и оптимални дозировки на FiberCare® В значително се подобрява способността на влакната за фибрилиране, а не за тяхното накъсване. Третирането с ензими има ефект върху дължината и дебелината на влакната, и увеличава финната фракция.

Установения ефект на FiberCare® В върху разvlakняването и размилането е предпоставка за спестяване на енергия при размилането и редуциране на химикалите използвани в хартиеното производство.

1.1. Влияние на ензимното третиране върху степента на размилане и физикомеханичните показатели на целулоза от смесена широколистна дървесина и евкалиптова целулоза.

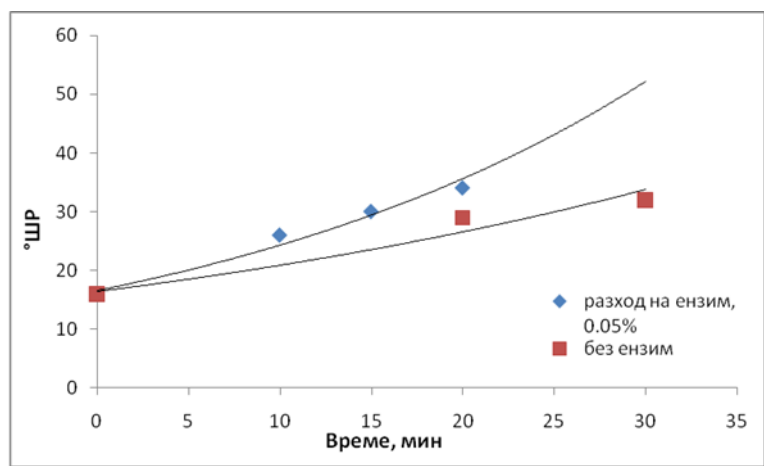
Целулазният ензимен продукт FiberCare В спомага за ускоряване на процеса на размилане както на евкалиптовата целулоза, така и на избелената целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свилоза АД гр. Свищов. При целулозата от смесена широколистна дървесина се постига повишаване до 17°SR (Фиг.1). Наблюдаваният положителен ефект върху размилането може да се обясни с разкъсване на връзки по повърхността на влакната, което спомага за разкриване на микрофибрили.



Фиг.1. Ефект на ензимното третиране при размилане на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов

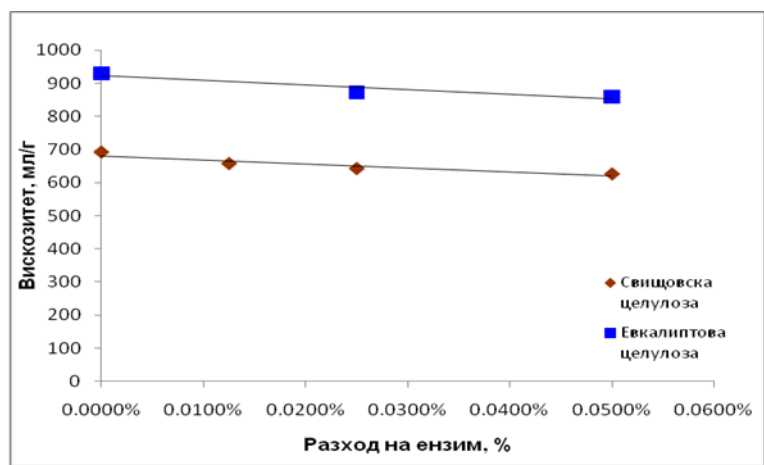
Установи се, че ефектът от третирането е по-значителен при избелената целулоза от смесена широколистна дървесина от Свищов в сравнение с евкалиптовата, което се дължи на различията в морфологичните особености на влакнестите материали (Фиг.2).

При евкалиптовата целулоза се налага използването на по-големи количества от ензима, като установеният оптимум е 0,05%. При по-ниски дозировки на FiberCare® В не се наблюдава съществен ефект върху размилането и физикомеханичните показатели.



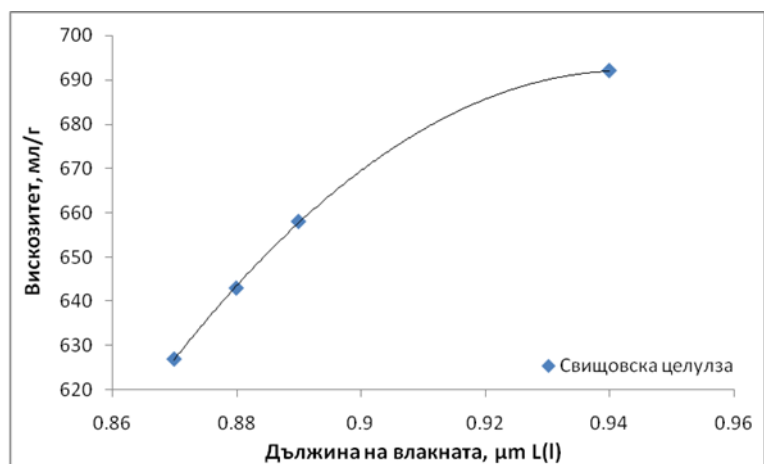
Фиг.2. Ефект на ензимното третиране при размилане на евкалиптова избелена целулоза

Третирането на двата вида целулози с ензимният препарат FiberCare® В води до слабо понижение на вискозитета на целулозата (Фиг. 3 и 4). Намалването на вискозитета е свързано с разрушаването на връзките между влакната и намаляването на тяхната дължина.



Фиг.3. Влияние на разхода на ензим върху вискозитета на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов и евкалиптова целулоза.

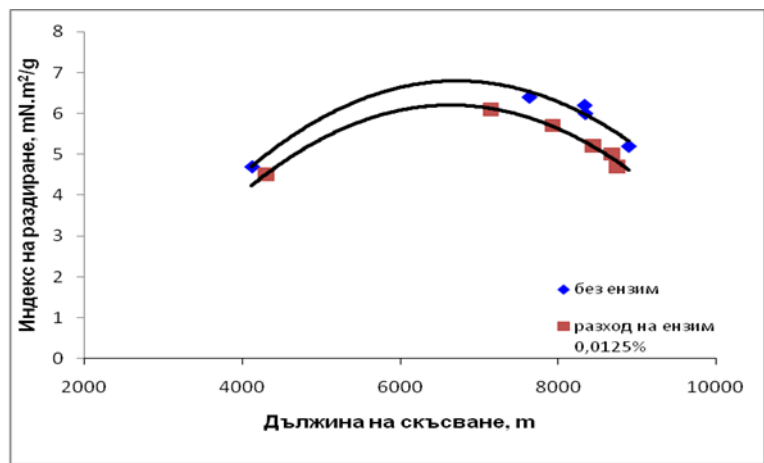
Евкалиптовата целулоза по принцип се характеризира със значително по-висок вискозитет, което е свързано с морфологичните особености и метода на получаване на този влакнест материал. По-високият вискозитет корелира с установените по-високи стойности на физикомеханичните показатели за тази целулоза.



Фиг.4. Зависимост между дължината на влакната и вискозитета на третирана с целулаза целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов

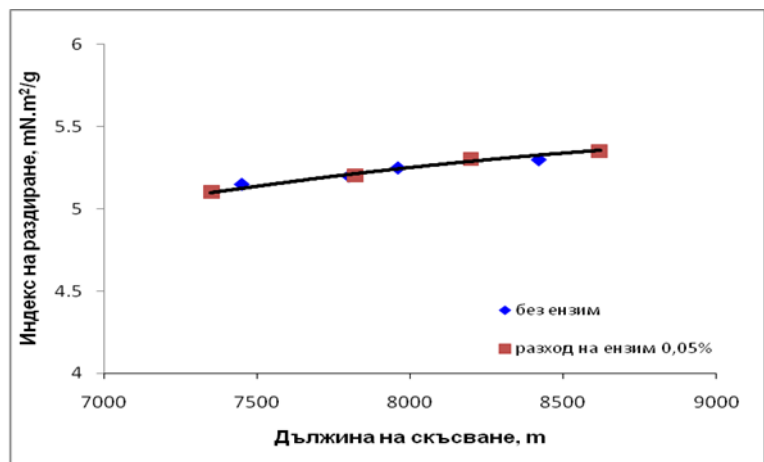
При размилането с FiberCare® В се наблюдава намаляване на показателя индекс на раздиране при третиране на широколистна целулоза докато евкалиптовата целулоза не е засегната при ниски дозировки на целулазния ензимен продукт (Фиг. 13 и 14).

Прилагането на целулаза върху избелена целулоза от смесена широколистна дървесина, преди размилане, показва интересни резултати. Различните количества целулаза предизвикват различните въздействия. Ензимния препарат спомага за силно фибриране на влакната при самото размилане.



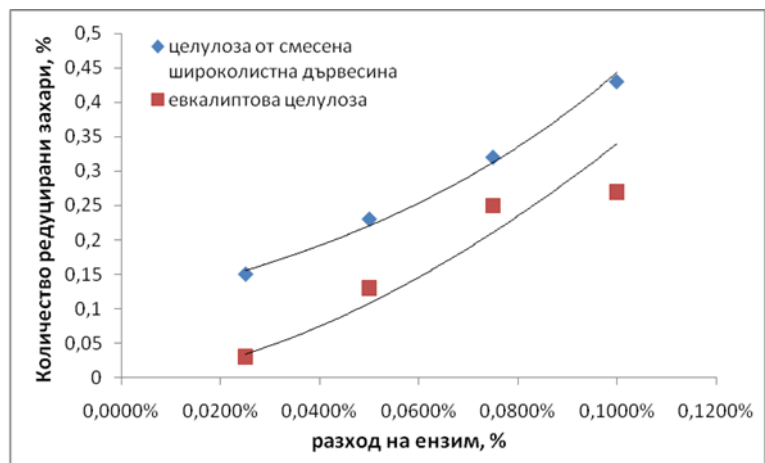
Фиг.5. Зависимост между дължината на скъсване и индекса на раздиране на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов

В повечето случаи, свойства на влакната са различни след размилането и преди него: по-висока макрофибриляция и по-ниска дължина на влакната, по-нисък индекс на раздиране. Влакната са по-хидратирани, набъбнали и фибрилизирани. Последното нещо от които засяга негативно индекса на раздиране. Установена е намаляване на интензивността на размилане, което е алтернатива за ограничаване на нарязването на влакната.



Фиг.6. Зависимост между дължината на скъсване и индекса на раздиране на евкалиптова избелена целулоза

При третирането с целулазен ензимен продукт се наблюдава слабо повишаване на редуциращите захари, което е свързано с разграждане на въглехидратната част на целулозата под действието на ензимния продукт (Фиг.7). При оптималните дозировки на целулазата - 0,05% за евкалиптовата и 0,0125% за целулоза от смесена широколистна дървесина, въглехидратната част и съответно добива на целулоза са засегнати минимално.



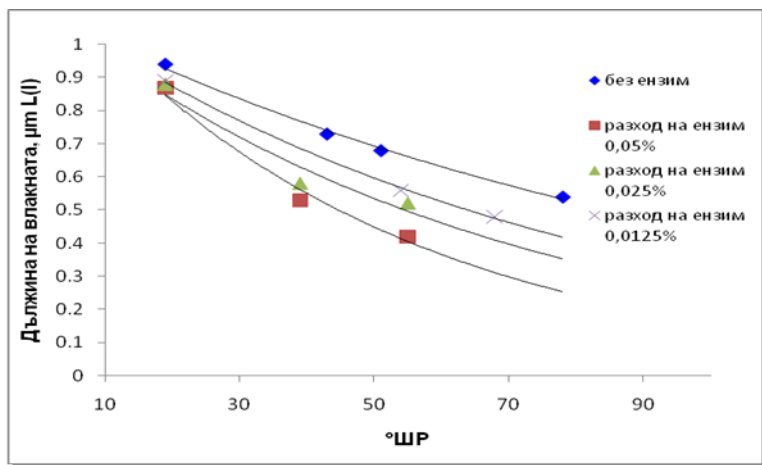
Фиг. 7. Изменение на количеството редуциращи захари и за двата вида целулози

При по-високи дозировки на целулаза (1% - 5%) и увеличаване на реакционното време до 24 часа, редуциращите захари се повишават драстично, което е свързано с ензимна хидролиза и във вътрешността на влакната.

2. Влияние на ензимното третиране с целулаза върху морфологичните особености на широколистна целулоза.

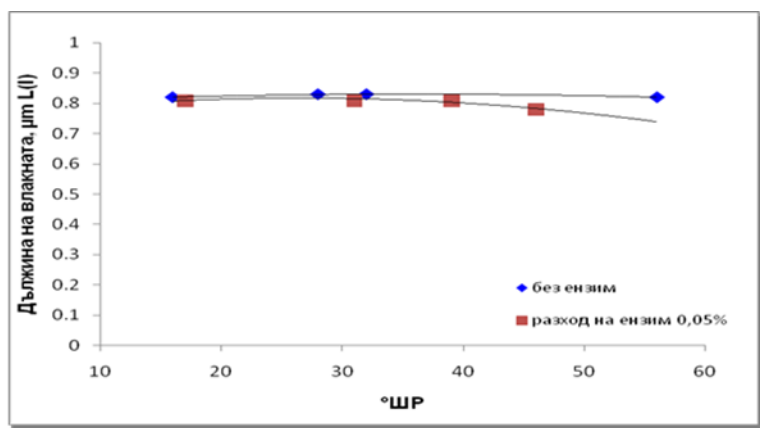
2.1. Влияние на ензимното третиране върху дължината на влакната на широколистна смесена избелена целулоза доставена от Свищов и бразилска евкалиптова целулоза. Зависимост между дължината на влакната и физико механичните показатели.

Влагането на целулазен ензимен препарат FiberCare® В води до по-голямо намаляване на дължината на влакната на избелената целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свилоза АД гр. Свищов в сравнение с евкалиптовата целулоза, което оказва ефект и върху физикомеханичните показатели.



Фиг. 8. Изменение на дължината на влакната при размилане на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов при различен разход на целулазен ензимен продукт

За целулозата от смесена широколистна дървесина е препоръчително да се използват по-малки дозировки в рамките на 0,0125%, за да не се понижават показателите на влакнения материал, а за евкалиптовата целулоза 0,05%. Тази разлика в отнасянията на двете целулози се дължи на по-плътната и равномерна структура на евкалиптовите влакна, което ги прави по-устойчиви на ензимна обработка.



Фиг. 9. Изменение на дължината на влакната при размилане на евкалиптова целулоза при различен разход на целулазен ензимен продукт

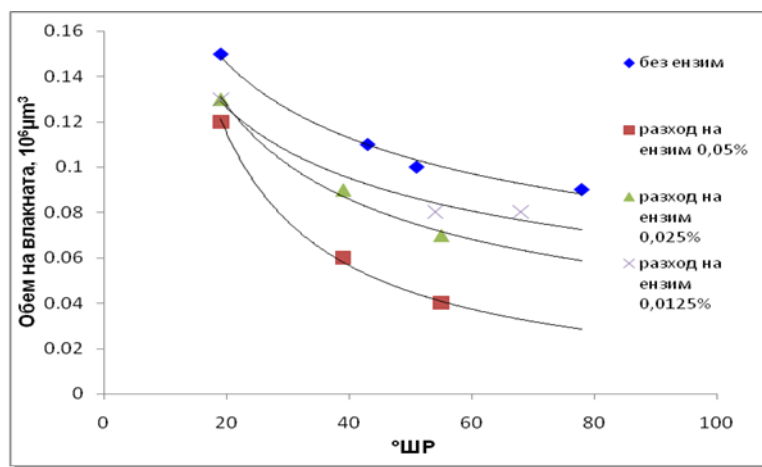
При влагане на 0,0125% ензим спрямо целулозата от смесена широколистна дървесина се запазват високи стойностите на показателя дължина на скъсване въпреки известното скъсяване на влакната. Намаляването на дължината на влакната води до известно намаление на индекса на раздиране и индекса на спукване на целулозата.

Понижението на тези показатели може да се обясни с отслабването на влакната в ултраструктурно ниво. Слабите места са най-уязвими при размилането на целулоза, при което се получават начупвания на влакната и последващо намаление на тяхната дължина. Освен това, влакната са изследвани след сушене и пресоване в самото производство на хартиения лист, което увеличава този ефекта.

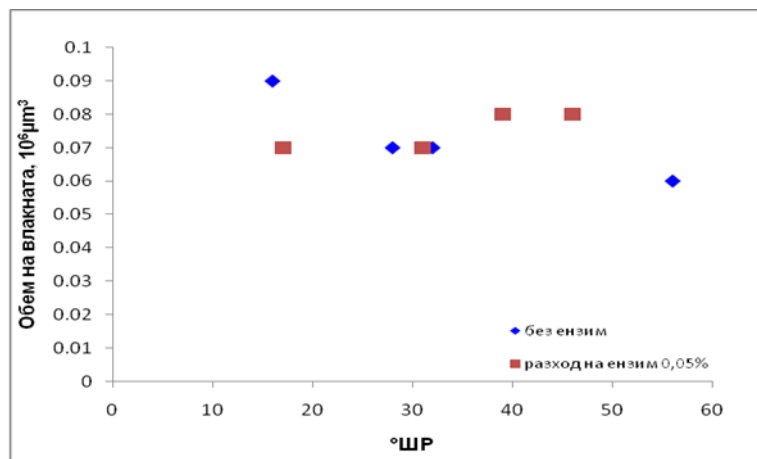
При евкалиптовата целулоза не се наблюдава отрицателен ефект върху физикомеханичните показатели, въпреки известното намаление на дължината на влакната. Това се дължи на по-плътната и еднородна структура на евкалиптовите влакна, които са по-устойчиви на ензимна обработка.

2.2. Влияние на ензимното третиране върху обема на влакната на широколистна смесена избелена целулоза доставена от Свищов и бразилска евкалиптова целулоза. Зависимост между обема на влакната и физико механичните показатели.

Третирането с FiberCare® В води до забележимо намаляване на обема на целулозата от смесена широколистна дървесина в сравнение с евкалиптовата целулоза (Фиг. 10 и 11). Това вероятно се дължи на частично разрушаване на връзки в клетъчните стени в резултат на проникване на ензима във вътрешни зони на клетъчните стени. С повишаване на разхода на целулазен ензимен продукт в хода на размилане, обема на влакната намалява почти с около 50%. Това е предпоставка за получаване на по-плътна хартия и за по-добро свързване между отделните влакна. Полученият резултат може да окаже положителен ефект и върху печатните свойства на хартията.



Фиг.10. Влияние на ензимното третиране върху обема на влакната на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов по време на размилане



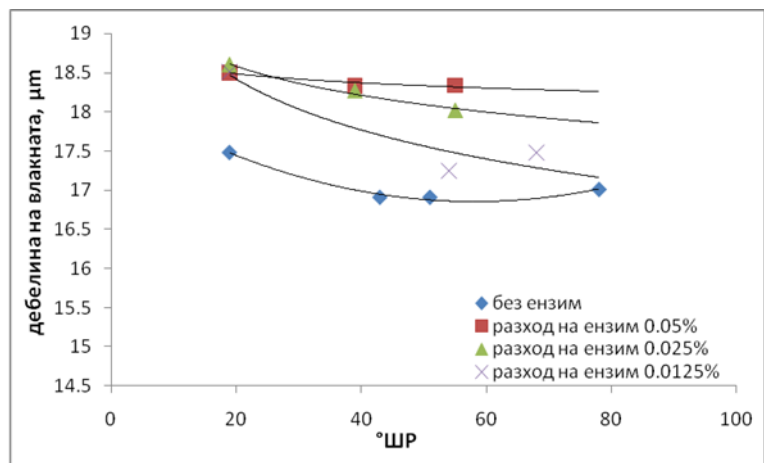
Фиг. 11. Влияние на ензимното третиране върху обема на влакната на евкалиптова целулоза по време на размилане

При евкалиптовата целулоза ефекта от ензимното третиране е минимален поради по плътната структура на този вид целулоза, което прави по-трудно достъпни вътрешните слоеве. Ефекта върху обема на влакната не се наблюдава при тази целулоза, което е показател за запазване на структурата на влакната при тези дозировки.

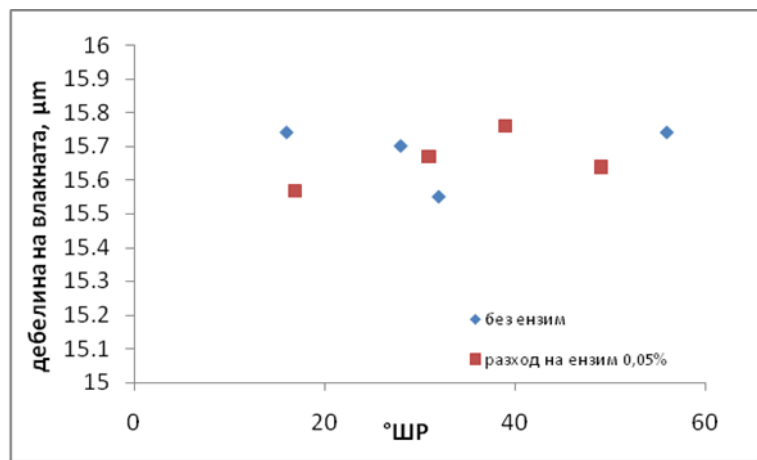
Корелационните зависимости между обем на влакната и физикомеханични показатели на целулозата са аналогични на тези получени за дължина на влакната. Изследванията показват известно понижение на индекса на раздиране и индекса на спукване при целулозата от смесената широколистна дървесина, докато дължината на скъсване се запазва. При евкалиптовата целулоза не се наблюдава забележим ефект от ензимното действие.

2.3. Влияние на ензимното третиране върху дебелината на влакната на избелена целулоза от широколистна дървесина доставена от Свищов и евкалиптова целулоза. Зависимост между дебелината на влакната и физико механичните показатели.

Наблюдава се увеличение на дебелината на влакната при ензимно третиране на избелената целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов, което е в резултат на набъбване във външните слоеве на клетъчните стени.



Фиг.12. Влияние на целулазния ензимен продукт върху дебелината на влакната на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов



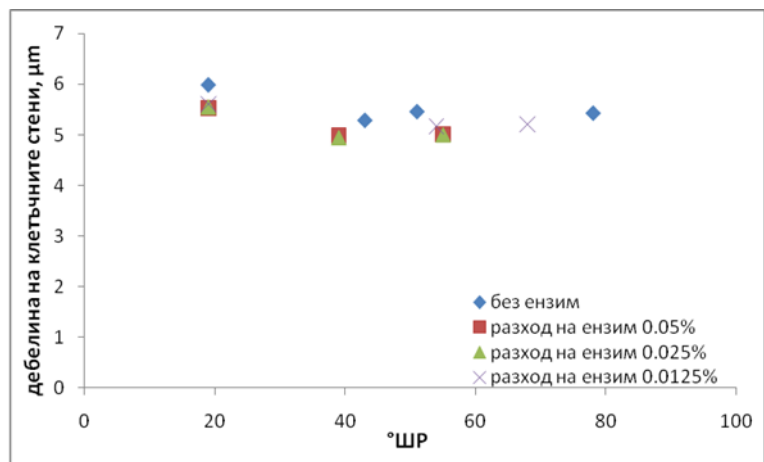
Фиг.13. Влияние на целулазния ензимен продукт върху дебелината на влакната на евкалиптова широколистна избелена целулоза

Действието е свързано с известно понижение на показателите раздиране и спукване, докато показателят дължината на скъсване се запазва. Дебелината на евкалиптовите влакна не се влияе от ензимното третиране при използваните дозировки.

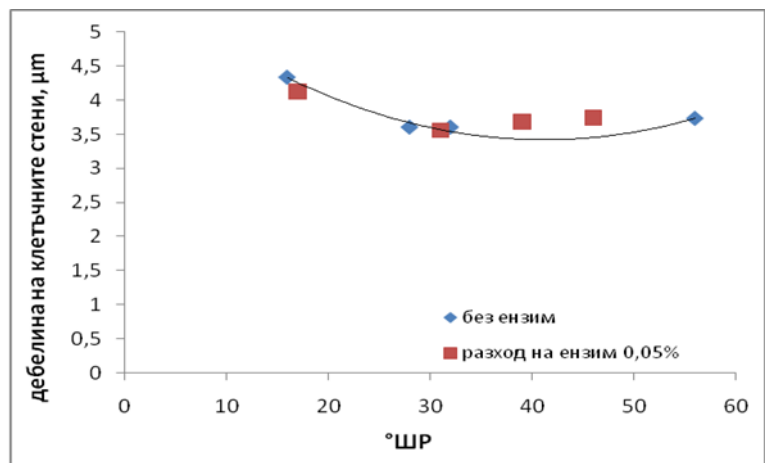
При изследване на целулозата от смесена широколистна дървесина при минималните дозировки на целулазния ензимен продукт върху показателите на хартиените образци се установи, че обема на влакната влияе негативно върху якостните показатели на този вид смесена целулоза, докато при целулозата от евкалиптова дървесина няма подобно изменение.

2.4. Влияние на ензимното третиране върху дебелината на клетъчните стени (CWT) на избелена целулоза от широколистна дървесина доставена от Свищов и евкалиптова целулоза. Зависимост между дебелината на клетъчните стени и физико механичните показатели.

Ензимното третиране не води до изтъняване на клетъчните стени както при целулозата от смесена широколистна дървесина, така и при евкалиптовата целулоза. При избелената целулозата от смесена широколистна дървесина се наблюдава известно намаление на показателите индекс на раздиране и индекс на спукване.



Фиг.14. Влияние на целулазния ензимен продукт върху дебелината на клетъчните стени на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов



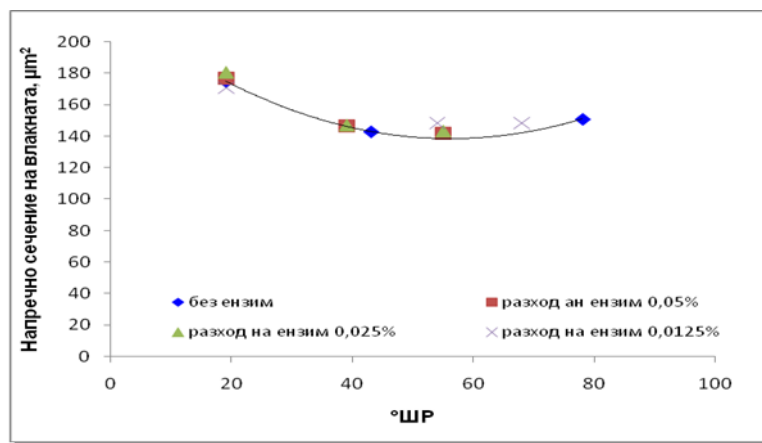
Фиг.15. Влияние на целулазния ензимен продукт върху дебелината на клетъчните стени на евкалиптова широколистна избелена целулоза

При изследване на целулозата от смесена широколистна дървесина при минималните дозировки на целулазния ензимен продукт върху показателите на хартиените образци се установи, че дебелината на клетъчните стени на влакната влияе върху показателите индекс на скъсване и индекса на раздиране на този вид смесена целулоза, докато при целулозата от евкалиптова дървесина няма подобно изменение.

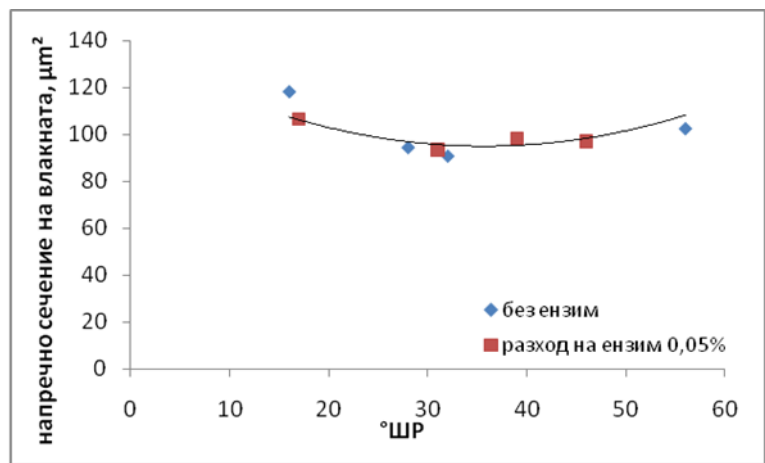
Дължината на скъсване се запазва, тъй като този показател зависи в голяма степен от контактната повърхност между влакната в хартиения лист.

2.5. Влияние на ензимното третиране върху напречното сечение на влакната CSA (Cross Section Area) на избелена целулоза от широколистна дървесина доставена от Свищов и евкалиптова целулоза. Зависимост между напречното сечение на влакната и физико механичните показатели.

Установява се, че констатираните изменения на дебелина на влакната и дебелина на клетъчните стени при целулозата от смесена широколистна дървесина, не влияят върху напречното сечение на влакната. Следователно наблюдаваните изменения не влияят върху плътността на клетъчното вещество и са показател, че при използваните дозировки на FiberCare® В ензимното действие е съсредоточено основно върху повърхността на влакната (Фиг.16 и Фиг.17).



Фиг.16. Влияние на ензимното третиране върху напречното сечение на влакната по време на размилане на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов



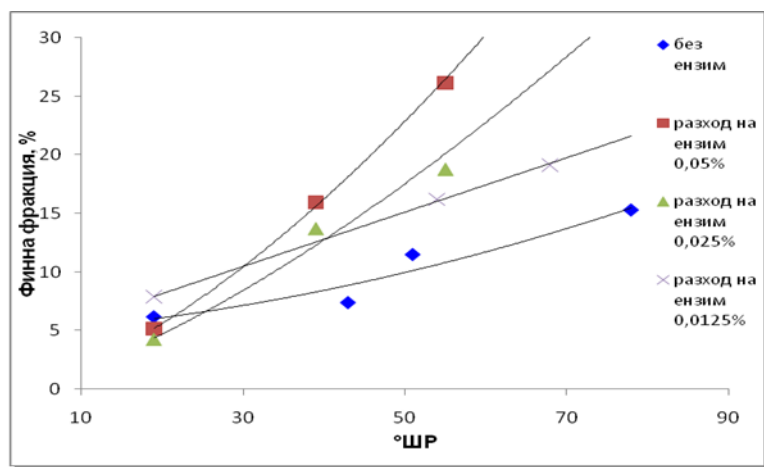
Фиг.17. Влияние на ензимното третиране върху напречното сечение на влакната по време на размиране на евкалиптова целулоза

При ензимната обработка на целулозата от смесена широколистна дървесина, при оптимални дозировки показателите индекс на раздиране се намалява минимално, докато индекса на спукване се запазва, показателя дължина на скъсване също се запазва. Отново при евкалиптовата целулоза се наблюдават минимални изменения на зависимостите след ензимно третиране при оптимални дозировки.

2.6. Влияние на ензимното третиране върху финната фракция на влакната на избелена целулоза от широколистна дървесина доставена от Свищов и евкалиптова целулоза. Зависимост между финната фракция на влакната и физико механичните показатели.

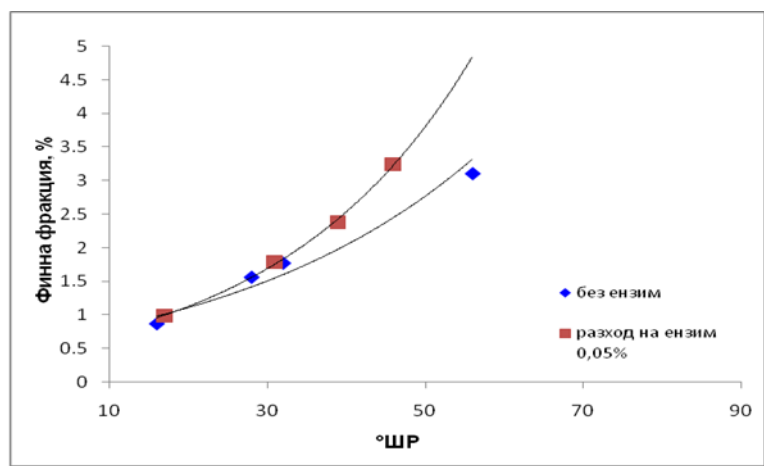
Ензимното третиране води до увеличаване на финната фракция и при двата вида целулоза, като ефектът е по-добре изразен при избелената целулоза от смесена широколистна дървесина от Свищов. Това отново е свързано с различия в морфологията и съответно реактивоспособността на тези целулози.

Целулазата действа в повърхностните зони на влакната, разкъсва елементарни фибрили и увеличава финната фракция.



Фиг.18. Влияние на ензимното третиране върху финната фракция по време на размилане на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов

При целулозата доставена от Свищов повишаването на финната фракция е забележимо, докато финната фракция в евкалиптовата целулоза се увеличава минимално при оптималните дозировки.



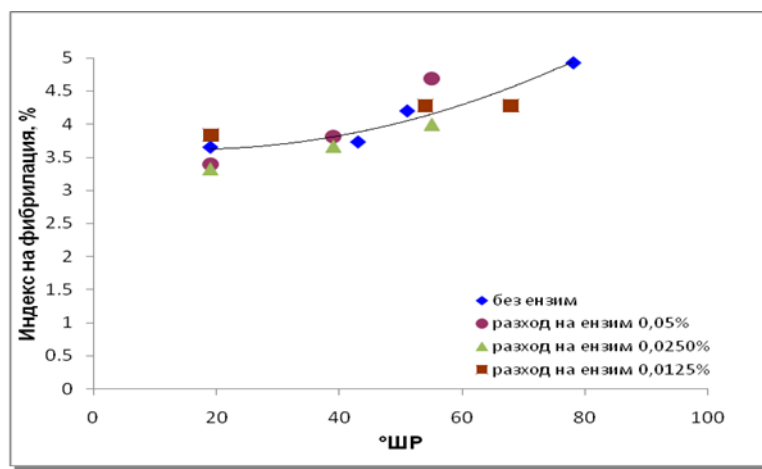
Фиг.19. Влияние на ензимното третиране върху финната фракция по време на размилане на евкалиптова целулоза

С увеличаването на финната фракция се подобрява показателя дължина на скъсване и се намалява показателя индекс на раздиране и индекса на спукване. Прекомерното увеличение на тази фракция се отразява отрицателно и върху отводняването на влакнения материал.

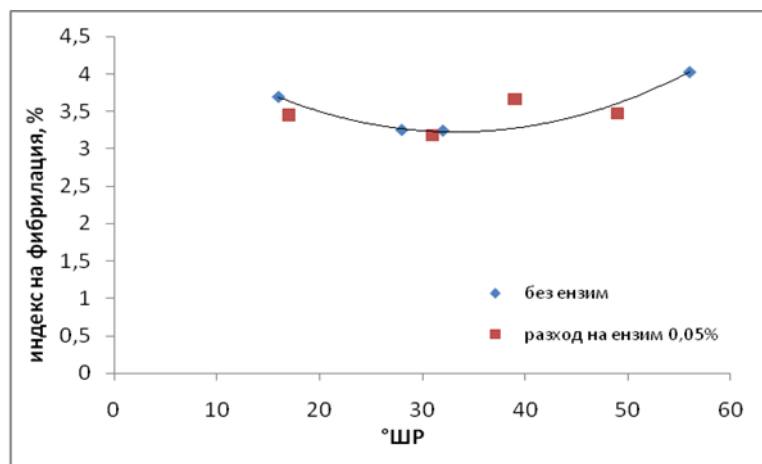
Физикомеханичните показатели изследвани върху образци от целулозата от евкалиптова дървесина са засегнати минимално.

2.7. Влияние на ензимното третиране върху индекса на фибриляция на избелена целулоза от широколистна дървесина доставена от Свищов и евкалиптова целулоза. Зависимост между индекса на фибриляция и физико механичните показатели.

За двата вида целулоза FiberCare® В не влияе върху индекса на фибриляция. Това означава, че ензимното действие при използваните дозировки е концентрирано по повърхността на влакната без да са засегнати вътрешните клетъчни стени. Не се наблюдават изменения в зависимостите между физикомеханичните показатели и индекса на фибриляция при третиране с целулаза.



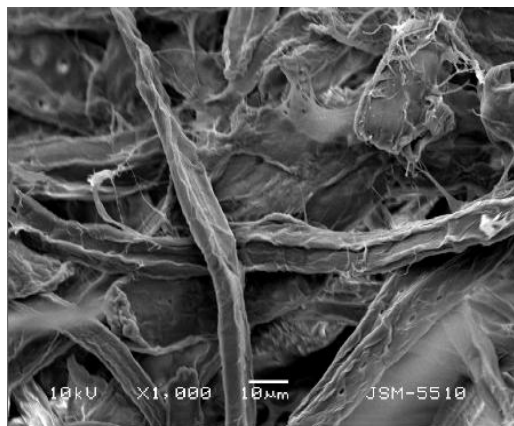
Фиг.20. Влияние на целулазния ензимен продукт върху индекса на фибриляция на целулоза от смесена широколистна дървесина доставена от Свищов



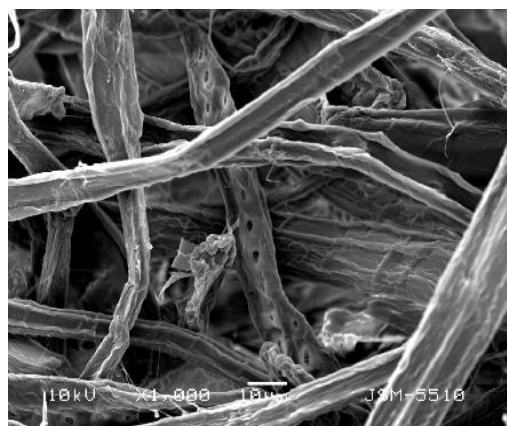
Фиг.21. Влияние на целулазния ензимен продукт върху индекса на фибриляция на евкалиптова избелена целулоза

3. Влияние на ензимното третиране върху повърхността на влакната определена чрез сканираща електронна микроскопия, СЕМ

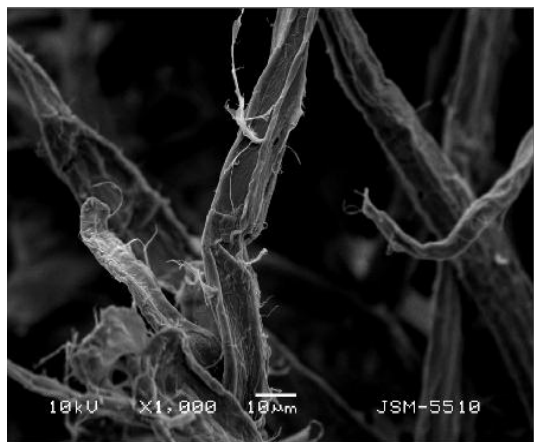
Проведените микроскопски анализи със сканиращ електронен микроскоп СЕМ ни показват, че ензимно модифицираните влакна при оптимална дозировка имат изчистена повърхност. Това може да осигури допълнителен ефект, изразяващ се в намаляване на разходите за химикали в хартиеното производство и да ни даде нови възможности за последващи процеси на преработка.



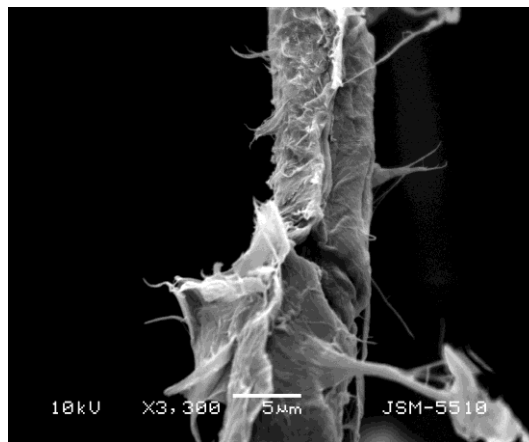
Фиг.22. Свищовска целулоза без ензим



Фиг.23. Свищовска целулоза третирана с
0,0125% FiberCare® B



Фиг.24. Свищовска целулоза третирана
с 0,05% FiberCare® B

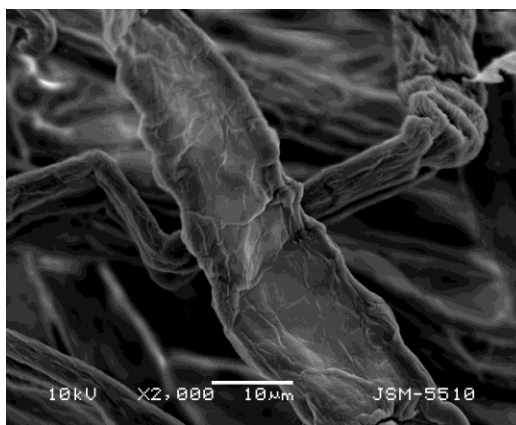


Фиг.25. Свищовска целулоза третирана
с 0,05% FiberCare® B

Оптималната дозировка на ензимния продукт води до разкриване на някои микрофибрили, което обуславя пол-лесното размилане на влакнестите материали.

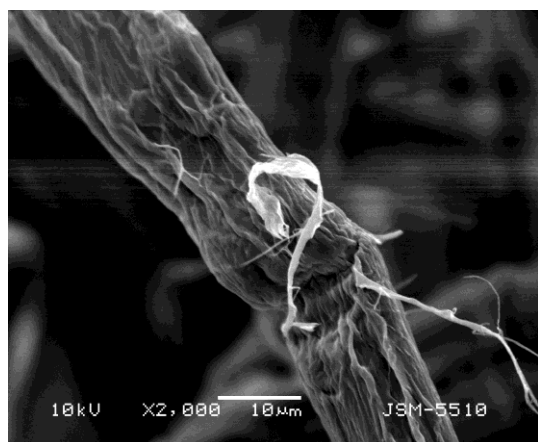


Фиг.26. Евкалиптова целулоза без ензим

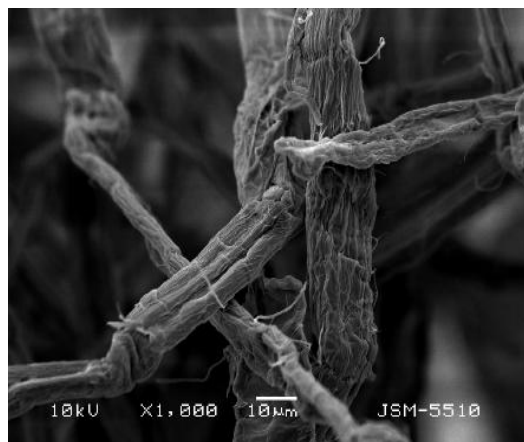


Фиг.27. Евкалиптова целулоза без ензим

При повишаване на разхода на целулазен ензимен продукт се наблюдава съществено фибрилиране и разкъсване на връзки на влакната, което корелира с влошаване на физикомеханичните показатели на целулозата.



Фиг.28. Евкалиптова целулоза третирана с 0,05% FiberCare® B



Фиг.29. Евкалиптова целулоза третирана с 0,05% FiberCare® B

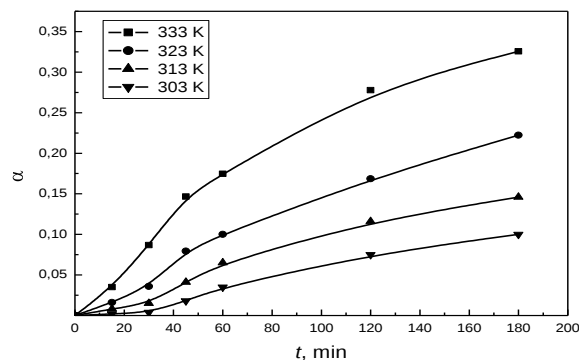
4. Кинетика на ензимна хидролиза на целулоза с целулазен ензимен продукт.

Подробното изследване на температурно-временните зависимости на целулазно действие и влиянието на разхода на ензим върху кинетичните параметри на ензимна хидролиза на целулоза, дава възможност за установяване на оптималните параметри на протичащия процес и за изясняване на неговия кинетичен механизъм.

Кинетичните изследвания са проведени с доставена от „Свилоса” АД гр. Свищов избелена широколистна целулоза. Като кинетична променлива е използвана безразмерната величина α , която има смисъл на степен на хидролиза и представлява отношение на отделеното количество редуциращи захари R_s в даден момент от началото на експеримента и максималното количество $R_{s,max}=11,16$, mg/g целулоза определено след 24 h ензимна хидролиза при температура $T=333$, K.

$$\alpha = R_s / R_{s,max} \quad (1)$$

Въз основа на получените данни за изменение на α с течение на времето t , при различните температури T са построени кинетични криви, при постоянно количество целулаза $c_E = 0,0125$, mgE/g pulp представени на Фиг.30.



Фиг.30. Кинетични криви на нарастване на степента на хидролиза α в хода на процеса при изследваните температури.

Както се вижда на Фиг.30 в началото на процеса се наблюдава забавена хидролиза. Интересно е да се отбележи, че колкото по-висока е температурата, толкова продължителността на този период е по-кратка. Такъв недефиниран в кинетично отношение начален стадий би могъл да се дължи на дифузионно - адсорбционни и стерични затруднения възникващи при първоначалните контакти между ензимните молекули и реакционната повърхност на целулозата.

След преодоляване на тези старанични затруднения протича реалния процес на системно нарастване на хидролиза с течение на времето, което се благоприятства от повишаването на температурата.

Направена бе проверка за приложимостта на различни кинетични уравнения описващи кинетиката на хетерогенни химични процеси. Получените резултати са представени в Табл.1. вижда се, че за разглеждания процес най-голяма точност показва експоненциалното кинетично уравнение.

Табл.1. Определяне точност на приложение на различни кинетични уравнения

	<i>R</i> изчислени при T^{0C}			
	60	50	40	30
Степенно уравнение $\alpha = g.t^x$	0.9867	0.9607	0.9913	0.9634
Първи порядък $\ln(1-\alpha) = -k.t$	0.9676	0.915	0.9839	0.9943
Модифицирано уравнение на Праут – Томпкинс $\frac{\alpha}{1-\alpha} = k.t^x$	0.989	0.986	0.9897	0.9886
Праут – Томпкинс $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k.t + C$	0.7799	0.8755	0.8416	0.7282
Експоненциално кинетично уравнение $\alpha = A + B.\ln t$	0.9974	0.9981	0.9979	0.9977
Аврами - Ерофеев $\alpha = 1 - e^{-k.t^n}$	0.9878	0.9672	0.975	0.9941

Извесно е, че експоненциалното кинетично уравнение описва процеси, протичащи върху равномерно - нееднородни повърхности, когато повърхностно химичните взаимодействия се осъществяват след бърза начална хемосорбция и имат определящо значение за скоростта на процеса.

Експоненциалното уравнение в неговата диференциална форма има вида:

$$v = v_0 e^{-\alpha a} \quad (2)$$

където $v = \frac{d\alpha}{dt}$ е текущата скорост, а v_0 - началната скорост на процеса. Кинетичният коефициент на нееднородност α отчита влиянието както на енергетичните, така и на ентропийните фактори върху скоростта на процеса. В общия случай той зависи от температурата съгласно уравнение (3):

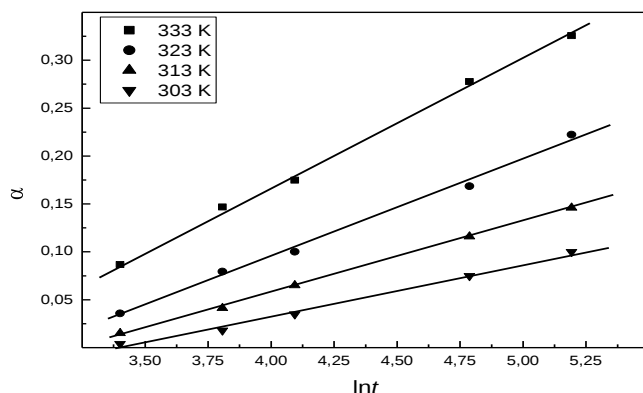
$$a = \frac{B}{RT} - a_0 \quad (3)$$

Константата B характеризира интервала на енергетична нееднородност, който отчита наличието на различни в енергетично отношение активни центрове. Константата a_0 характеризира ентропийната нееднородност на системата целулоза - ензим, която се дължи на променящия се в хода на процеса брой на активните центрове, както и различната им достъпност.

За изследване на ензимната хидролиза на целулоза експоненциалното кинетично уравнение е приложено в неговата приближена интегрална форма:

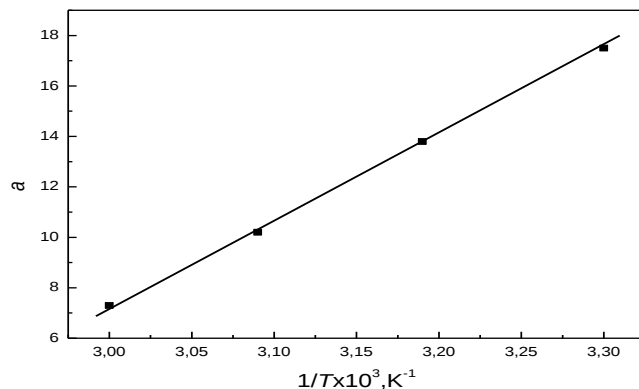
$$\alpha = \frac{1}{a} \ln \left(\frac{a}{a_0} \right) + \frac{1}{a} \ln t \quad (4)$$

Уравнение (4) изисква линейна зависимост между степента на хидролиза α и логаритъма на времето t , която е представена на Фиг.31. за целия температурен интервал.



Фиг.31. Линеализиране на кинетичните криви в координати $\alpha - \ln t$

От наклона на получените прави е определен кинетичният коефициент на нееднородност α , който зависи от температурата, и следователно предполага наличие на енергетична и ентропийна нееднородност на системата. Стойностите на коефициента α при различните температури са представени в Табл.2. На Фиг.32. е показана линейната зависимост на коефициента α от реципрочната стойност на температурата T .



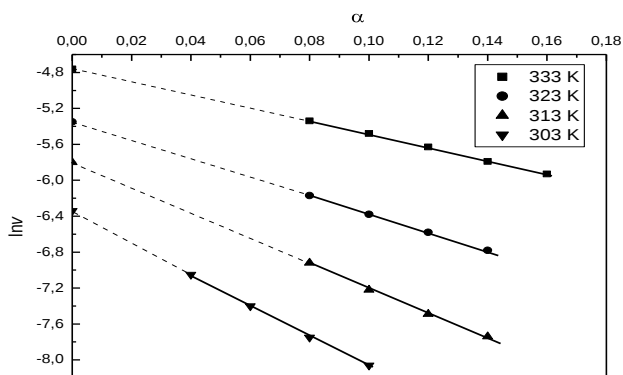
Фиг.32. Линейна зависимост между коефициента на нееднородност α и температурата T .

От наклона и отреза на получената права са изчислени стойностите на константите в у-ние (3), които са съответно: за интервала на енергетична нееднородност $B=291$, kJ/mol и за интервала на ентропийна нееднородност $a_0=98$.

Въз основа на получените стойности на коефициента на нееднородност α са изчислени текущите скорости на ензимния процес v при определена степен на хидролиза $\alpha=\text{const}$ за опитните температури съгласно израза (5).

$$v = \frac{1}{at} \quad (5)$$

Получените логаритмични стойности на началната и текущите скорости в зависимост от α при изследваните температури са представени на Фиг.33.



Фиг.33. Зависимост между v и α

Получените зависимости показват, че с нарастване на степента на хидролиза α скоростта на процеса v намалява, което е в съответствие с уравнение (2). От наклоните на получените прави също може да се отчете кинетичният коефициент на нееднородност α , който съвпада по стойност с получените от уравнение (4). При екстраполация на линейната зависимост до $\alpha \rightarrow 0$ могат да се отчетат стойностите на началната скорост v_0 при съответните температури, които също съвпадат с изчислените по уравнение (4). Техните стойности са представени в Табл.2.

Табл. 2. Стойности на кинетичните коефициенти на нееднородност α и на началните скорости v_0 при различните опитни температури T .

Температура, К	303	313	323	333
α	17.5	13.8	10.2	7.3
$v_0 \times 10^3, \text{min}^{-1}$	1.76	3.02	4.75	8.56

Определянето на привидните стойности на началната скорост v_0 имат условен характер, тъй като експоненциалното кинетично уравнение е приложимо само след недефинирания забавен начален стадий на ензимна хидролиза. Тяхното определяно представлява интерес за да се проследи как би се ускорил процеса, ако максимално или напълно се съкрати това забавяне в началото.

Изследвана е температурната зависимост на скоростта съгласно уравнението на Арениус:

$$v = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

Въз основа на уравнение (6) са изчислени стойностите на активиращата енергия E и на предекспоненциалния множител A при различни степени на хидролиза $\alpha = \text{const}$. Получените стойности са представени в Табл.3.

Табл.3. Стойности на активиращата енергия E и преекспоненциалния множител $\ln A$ при $\alpha = \text{const}$.

α	0.00	0.08	0.10	0.12	0.14
$E, \text{kJ/mol}$	$E_0=43.2$	66.2	71.2	78.9	83.1
$\ln A$	$\ln A_0=10.8$	18.5	20.2	22.8	24.2

Както се вижда от Табл.3. активиращата енергия E и предекспоненциалният множител $\ln A$, нарастват в хода на процеса. Техните зависимости от степента на хидролиза α са линейни, както това изисква моделът за нееднородните повърхности и се описват от уравненията (7) и (8):

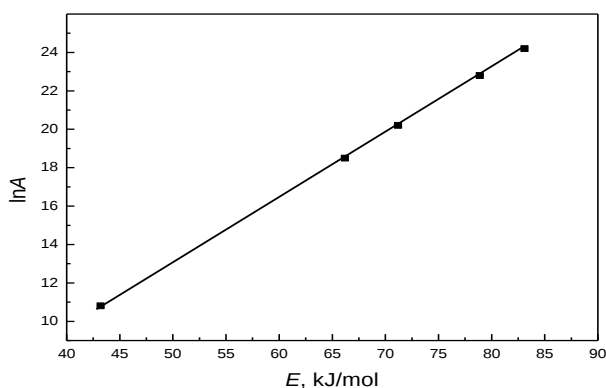
$$E = E_0 + B\alpha \quad (7)$$

$$\ln A = \ln A_0 + a_0\alpha \quad (8)$$

Началните стойности на активиращата енергия E_0 и на предекспоненциалния множител $\ln A_0$ са изчислени от температурната зависимост на привидната начална скорост v_0 .

Константите на енергетична и ентропийна нееднородност B и a_0 имат стойности съответно 291.6 kJ/mol и 98.5, които съвпадат с определените от температурната зависимост на коефициента на нееднородност α .

Нарастването на активиращата енергия в хода на ензимната хидролиза показва, че процесът се забавя поради увеличаване на енергетичните затруднения, свързани с конформационни изменения в ензимната молекула и с намалената активност на реакционните центрове на системата ензим - целулоза. От друга страна, предекспоненциалният множител A също нараства в хода на процеса, което означава, че броят на активните центрове върху целулозната повърхност нарастват в резултат на ензимното действие на целулозата. Предполагаема обосновка на това явление е фактът, че глюкозидните връзки се разкъсват. Това води до разкриване на нови активни центрове, което благоприятства протичането на хидролизата. Тези два конкуриращи се ефекта намират своята реализация в наблюдавания компенсационен ефект, който свързва $\ln A$ и E в една обща линейна зависимост представена на Фиг.34.



Фиг.34. Компенсационен ефект между активиращата енергия E и предекспоненциалния множител $\ln A$.

Връзката между $\ln A$ и E представена на Фиг.76, се описва от уравнение (9) във вида:

$$\ln A = n + \frac{a_0}{B} E \quad (9)$$

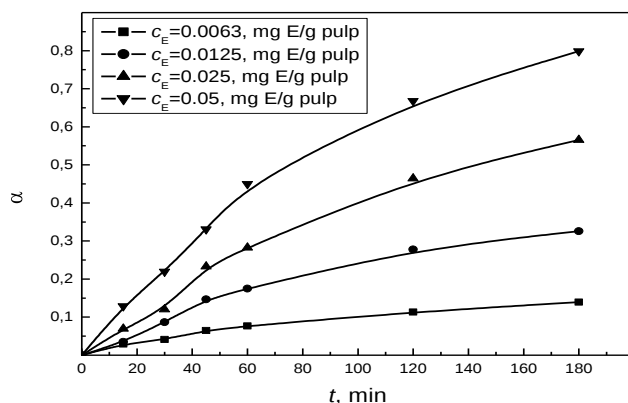
Коефициентът n в у-ние (9) зависи от началните параметри на процеса:

$$n = \ln A_0 - \frac{a_0}{B} E_0.$$

Получените зависимости показват, че върху скоростта на ензимната хидролиза оказват влияние, както установените енергетични затруднения, така и благоприятния ефект от действието на ензима, свързан с увеличаване на контактната повърхност, поради разкриването на нови реакционни центрове и тяхната достъпност.

Въпреки това скоростта на процеса намалява, което показва, че определящо влияние имат енергетичните затруднения, които не могат напълно да бъдат компенсирани.

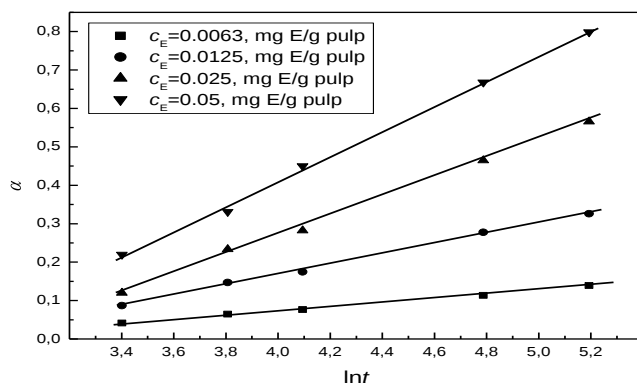
Представява интерес да се изследва влиянието на количеството целулаза C_E , $mgE/gpulp$ върху скоростта на хидролизния процес. За тази цел са построени кинетичните криви за различни количества целулазен препарат при температура $T = 333$, K представени на Фиг.35.



Фиг.35. Кинетични криви на степента на хидролиза α в зависимост от времето при $T = const$.

Както се вижда с увеличаването на количеството на ензима C_E степента на хидролиза α нараства, като се запазва недефинирания участък в началото на процеса.

На Фиг.36. са представени линейните зависимости между степента на хидролиза α и логаритъма на времето при $T = \text{const}$.



Фиг.36. Линеализиране на кинетичните криви в координати α - $\ln t$

Изчислени са стойностите на кинетичните коефициенти на нееднородност α и на привидната начална скорост v_0 , които зависят от количеството ензим c_E и са представени в Табл.4.

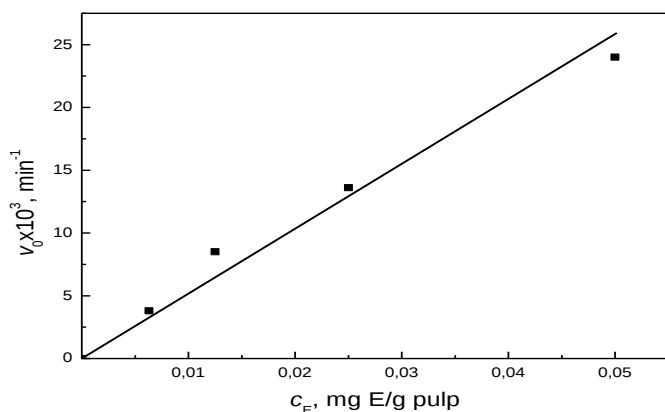
Табл.4. Зависимост на кинетичните коефициенти на еднородност α и на началната скорост v_0 от количеството ензим c_E

c_E , mg E/g pulp	0,0063	0,0125	0,0250	0.0500
α	16.6	7.3	4.2	3.0
$v_0 \cdot 10^3$, min ⁻¹	3.81	8.56	13.56	23.80

Вижда се че с нарастването на количеството целулаза c_E коефициентът на нееднородност α намалява, което се отразява благоприятно върху скоростта на хидролиза. Причината за това е влиянието на ензимната концентрация върху коефициента на ентропийна нееднородност a_0 в уравнение (3), който би трябвало да нараства поради разкриване на нови активни центрове в целулозата в резултат на ензимното действие. Коефициентът на енергетична нееднородност B в случая не би могъл да бъде определен, тъй като експериментът е проведен при $T = \text{const}$.

Данните от Табл. 3 показват, че количеството ензим c_E оказва съществено влияние върху началната скорост v_0 . На Фиг.37. е показано, че това влияние се представя с линейната зависимост между v_0 и c_E и се описва със следния израз:

$v_0 = k_E c_E$, където коефициента на пропорционалност k_E има стойност $k_E = 0,5$ $(\text{mg /g pulp})^{-1}(\text{min})^{-1}$, при $T = 333, \text{ K}$.



Фиг.37. Зависимост на началната скорост v_0 от количеството ензим c_E при $T = 333, \text{ K}$.

Определената зависимост дава възможност да се тълкува влиянието на c_E върху текущата скорост на ензимна хидролиза. След заместване в уравнение (2) се получава следния израз за скоростта на процеса:

$$v = k_E c_E e^{-a a} \quad (10)$$

Полученото уравнение показва, че с увеличаване на количеството ензим хидролизния процес се ускорява, но с течение на времето преобладава забавящия ефект от влиянието на експоненциалния член в уравнение (9).

5. Модифициране на вторични влакнести материали

5.1. Изследване действието на целулазен ензимен продукт върху свойствата на вторичен влакнест материал.

Развитието на целулозно - хартиената промишленост през последните години е свързано с решаване на редица екологични, енергийни и суровинни проблеми. При производството на хартия и картони най-енергоемки са процесите на размилане и сушене. Характерно за вторичните влакнести материали е разрушаването на клетъчните стени, при което се отделя финна фракция, която силно набъбва и преминава в гелообразна форма. Тя е причина за задържане на водата, забавяне на отводняването, затрудняване на сушенето и е причина за преразход на химикали при производството на хартия.

Един от съвременните методи за подобряване на отводняването на вторични влакнести материали, който напоследък навлиза в хартиеното производство е използването на целулазни ензимни продукти. Механизмът на тяхното действие се изразява в хидролиза на гелообразната форма на влакната, която задържа водата и забавя отводняването и сушенето на хартията.

Изследвано е действието на целулазният ензимен продукт FiberCare В на фирмата Novozymes A/S Denmark върху отводняването и физикомеханичните свойства на вторичен влакнест материал.

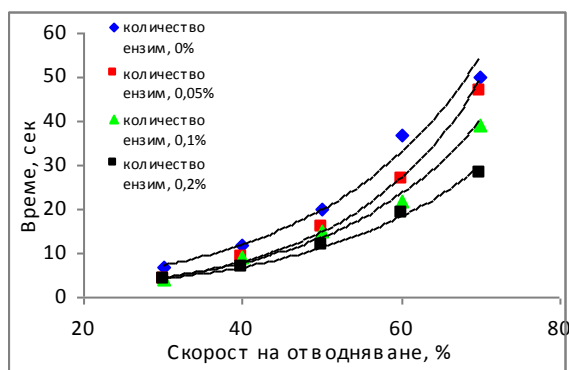
Предходни наши изследвания на третиране на вторични влакнести материали с ензимни продукти показват значително подобрене на отводнителната способност на влакната. Целулазната обработка преди размилането значително подобрява ефективността на размилане, без отрицателен ефект върху якостните показатели. При оптимални разходи, добивът и замърсяването на отпадните води е незначително.

Първата серия изследвания са проведени с вторичен влакнест материал, доставен от „Дуропак - Тракия Папир” АД, който съдържа вторични влакна от неизбелена целулоза. Той е сравнително еднороден. Съдържа основно иглолистна целулоза, преминала минимум един цикъл на преработване и характеризираща се с определено количество остатъчен лигнин и отсъствие на пълнители.

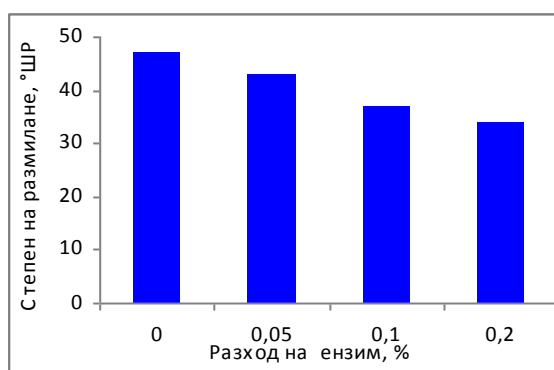
Ефектът на целулазното действие върху времето за отводняване на влакнестата маса е представен на Фиг.80. Вижда се, че и минимални дозировки на ензим - 0,05 - 0,1% спрямо целулозата, ускорят отводняването, като се постига до 45% съкращаване на процеса.

На Фиг.81 е представено изменението на показателя степен на размилане на влакнестия материал в зависимост от разхода на ензим. Потвърждава се положителното действие на целулазата и по отношение на този показател, като намалението е с 13°ШР или с над 25%.

Получените резултати от действието на ензимния продукт могат да се обяснат с частичното разграждане на фината гелообразна фракция на вторичния влакнест материал, която се получава при многократно размилане и сушене на целулозата. Тази фракция задържа вода и е причина за трудното отводняване на вторичните влакнести материали.



Фиг.38. Влияние на разхода на ензим върху скоростта на отводняване



Фиг.39. Влияние на разхода на ензим върху степента на размилане

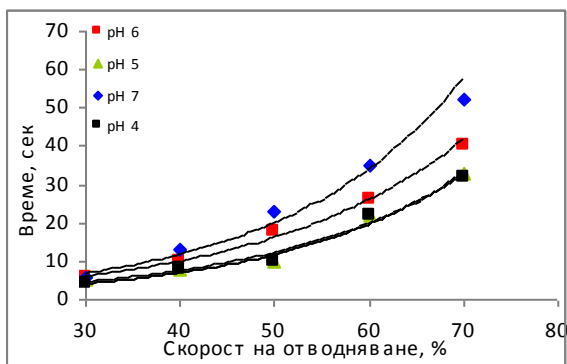
Проведени са изследвания за установяване на ефекта от ензимното действие върху физикомеханичните показатели на влакнения материал. Резултатите, представени в Табл. 5 показват повишаване на дължината на скъсване с над 15% и понижаване на индекса на раздиране и съпротивлението на спукване с около 15%.

Вероятно целулазата води едновременно до подобряване структурата на хартията и намаляване деструкцията на влакната. Резултатите от изследването показват загуба на добив около 0,4 - 0,5%. Установява се ограничено взаимодействие на целулазния ензимен продукт при тези условия, което е насочено към гелообразните структури. Оптималният баланс между качеството на хартията и отводняването се достигат при ниско ниво на разход на ензима.

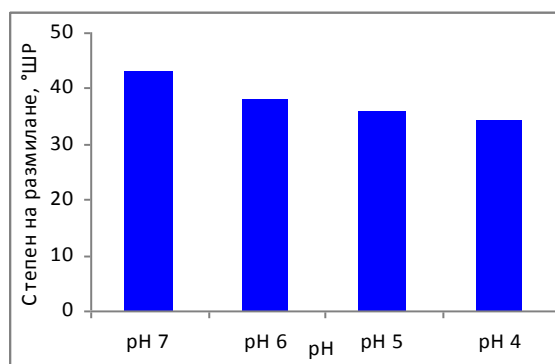
Табл. 5. Влияние на разхода на ензим върху физикомеханичните показатели на хартиените образци

Разход на ензим, %	Индекс на спукване, kPa	Дължина на скъсване, m	Индекс на раздиране, $\text{mN.m}^2/\text{g}$
0	270	2720	4.5
0.05	270	2740	4.4
0.1	250	3040	3.7
0,2	220	3100	3.3

Установено е, че с увеличаване на pH на средата ефективността от ензимното действие намалява (Фиг.40 и Фиг.41). При подобни неблагоприятни условия, които имаме в „Дуропак - Тракия Папир ” АД, гр. Пазарджик, за подобряване работата на ензимния продукт и за постигане на желан краен ефект върху отводняването е необходимо да се коригира pH на средата или да се работи при по-високи дози на целулаза.



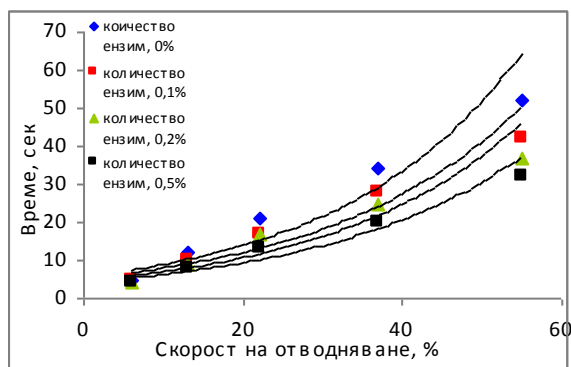
Фиг.82. Влияние на pH на средата върху скоростта на отводняване



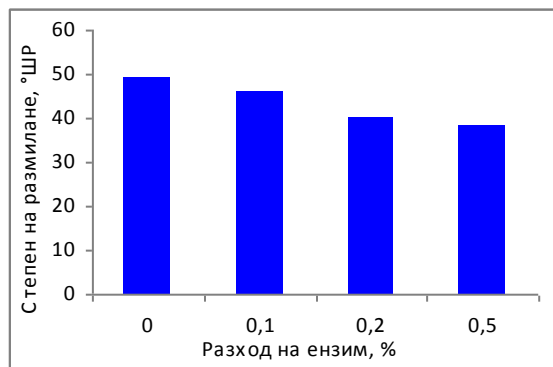
Фиг.83. Влияние на pH на средата върху степента на размилане

Подобни изследвания за действието на ензима целулаза върху отводняването бяха проведени и с дейкинг маса, доставена от „Майер - Мелнхоф” АД гр. Никопол. Типично за тази целулоза е високото съдържание на проклеиващи и свързващи вещества, а също и вторични влакна от избелена иглолистна и широколистна целулоза и дървесинна маса.

Установена е ниска активност на ензима целулаза към този вид отпадъчен материал, което е причина за използване на по-големи количества ензим за постигане на отводняващия ефект (Фиг.42 и Фиг.43). При количества на ензима 0,5% времето за отводняване се подобрява с до 40% и степента на размилане се понижава с 20%. Това е съпроводено с влошаване на физикомеханичните показатели, включително и относително намаляване на дължината на скъсване (Табл. 6). Може да се работи с по-нисък разход на ензим, но ефектът от целулазната активност върху този вид влакнест материал е определено по-малък.



Фиг.42. Влияние на разхода на ензим върху скоростта на отводняване



Фиг.43. Влияние на разхода на ензим върху степента на размилане

Табл. 6. Влияние на разхода на ензим върху физикомеханичните показатели на дейкинг маса, доставена от „Майер - Мелнхоф” АД, гр. Никопол

Разход на ензим, %	Индекс на спукване, kPa	Дължина на скъсване,	Индекс на раздиране, mN.m ² / g
0	350	2790	4,0
0,2	230	3130	3,6
0,5	210	2970	3,2

Направените изследвания с целулазен ензимен продукт FiberCare® В върху вторичен влакнест материал показват възможност за съществено подобряване на отводняването при използване на отпадъчни суровини.

Наблюдава се подобрене на показателя дължина на скъсване при оптимална дозировка на целулазния ензимен продукт, като целулазното действие е насочено предимно към гелообразните структури във влакната и незначително намалява добива.

Целулазната активност зависи от вида на отпадъчния материал и се влошава от наличието на пълнители и други добавки.

Установеният ефект от действието на целулазния ензимен продукт върху отводняването е предпоставка за повишаване на капацитета на производството и за подобряване на енергийната ефективност.

5.2. Избелване на вторични влакнести материали

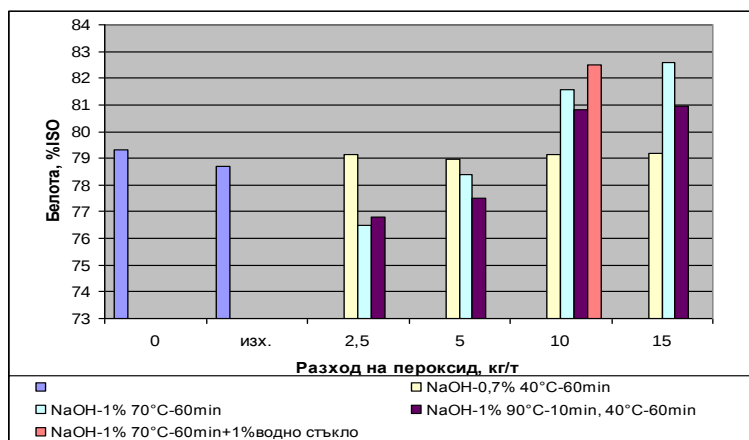
Отпадъчната хартия е най-нехомогенната суровина, използвана в производството на хартия. Това има значение при избелването. „Дуропак Тракия Папир” АД, гр. Пазарджик, България произвежда опъковъчна хартия от рециклирана вторична хартиена маса. Завода използва обезмастилена отпадъчна хартия за производството на тестлайнер с бяло покритие. За тази цел се използват основно три групи отпадъчна хартия.

Бялата хартиена маса отпадъци може да се избелва чрез редуccionни (натриев дитионит, натриев борхидрид) и окислителни (водороден пероксид, оцетна киселина) избелващи агенти. Режимите на избелване в настоящото изследване са съобразени с производствените условия на „Дуропак Тракия Папир” АД, гр. Пазарджик, България.

5.2.1.Избелване на рециклирана отпадъчна маса от бели изрезки I група

Потенциалният ефект на пероксидното избелване върху белотата на влакнестата маса от бели изрезки I група е представен на Фиг.106. Вижда се, че при ниски температури (**II режим** - 60мин. при 40°C и 4% конц. на масата) практически нямаме подобрене.

Нарастване на белотата с 1.6 % може да се постигне при висок разход на пероксид по **I режим** (10мин. при 90°C и 22% конц. на масата + 60мин. при 40°C и 4% конц. на масата). Най-ефективно е избелването по **III режим** (60мин. при 70°C и 10% конц. на масата) при високи дозировки или с добавяне на водно стъкло за стабилизиране на пероксида, тогава се постига увеличение на белотата с 3,3%. В същото време при ниски дозировки не се установява остатъчен пероксид (табл.7), влакнестата маса е с високо рН и резултатите не са добри.



Фиг.44. Влияние на условията на третиране с пероксид върху белотата на влакнестия материал от бели изрезки I група

Няколко фактора влияят на избелването с водороден прекис като алкалност, температура, време на задържане, последователност и стабилност на водородния прекис. Избелването с водороден прекис се извършва в алкална среда. Важно е количеството алкали да бъде оптимално, ако количеството алкали е високо това може да доведе до потъмняване на масата, а при условие, че е твърде ниско, може да доведе до неефективно избелване.

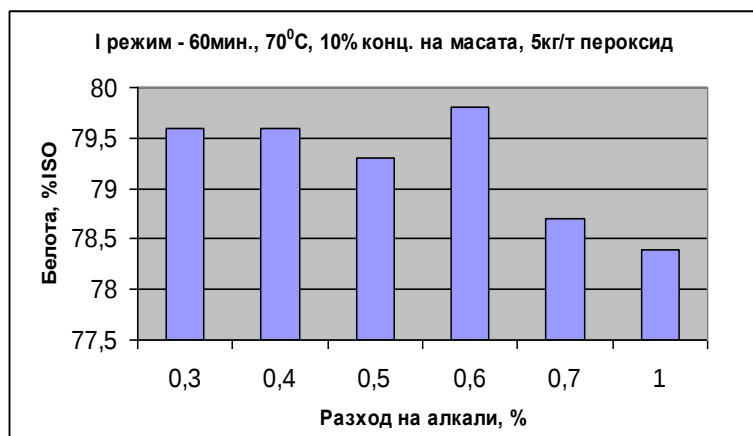
Способността на избелване с водороден пероксид и други пероксидни съединения са ограничени поради бързо разпадане на веществата. Всъщност, дори и следи от двувалентни катиони на преходни метали като желязо, манган и мед катализират разлагането на водороден прекис и други пероксидни съединения като пероцетната киселина.

Високата температура (над 90°C), ускорява разлагането. От друга страна, високата температура е положителен фактор, тъй като ускорява потреблението на водороден окис използвайки по-малко избелващ агент и осигурява по-добра белота в много кратък период от време.

Табл.7. Съдържание на остатъчен пероксид в зависимост от режима на избелване, разхода на пероксид и NaOH

Разход	I режим	II режим	III режим	III режим
H ₂ O ₂ , кг/т	90°C - 10 мин.; 40°C - 60 мин.+ 1% NaOH	40°C - 60 мин.+ 0,7% NaOH	70°C - 60 мин.+ 1% NaOH	70°C - 60 мин.+ 1% NaOH+1% водно стъкло
Остатъчен пероксид, % спрямо вложения				
2,5	3,3	19,5	0	—
5	9,9	14	1,2	—
10	8,2	37	4,1	26,3
15	21,9	43,8	9,4	—

Влиянието на разхода на алкали върху белотата при преокисното избелване е представено на Фиг.45. Вижда се, че при предозиране на основа се влошава белотата, което трябва да се има в предвид при оптимизиране на избелването.

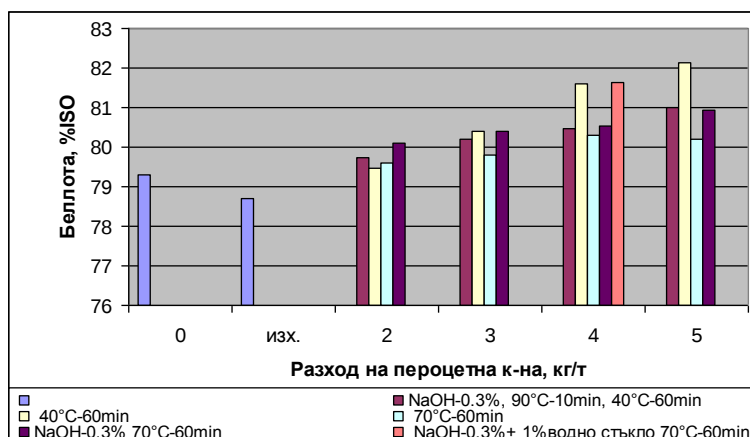


Фиг.45. Влияние на разхода на алкали върху белотата при третиране с пероксид на влакнест материал от бели изрезки I група

Най-висока белота при избелване с пероцетна киселина се постига по **II режим** (60 мин. при 40°C и 4% конц. на масата), като нарастването е с 2.8% при разход 5 кг/т.

Пероцетната киселина се оказва по-чувствителна на високи температури от пероксида, поради което по **I режим** (10мин. при 90°C и 22% конц. на масата + 60мин. при 40°C и 4% конц. на масата) и по **III режим** (60 мин. при 70°C и 10% конц. на масата) може да се постигне до 1.7% увеличение на белотата. С добавяне на натриев силикат (водно стъкло) за стабилизиране на пероксидите може допълнително да се

подобри белотата с 1%. Остатъчният пероксид (табл.8) е основно от съдържащия се в търговския продукт пероксид, за чиято реакция е необходима алкална среда.



Фиг.46. Влияние на условията на третиране с пероцетна киселина върху белотата на влакнестия материал от бели изрезки I група

Редукционното избелване се извършва при неутрално рН. Редуктивно избелване може да се отрази на някои видове мастила.

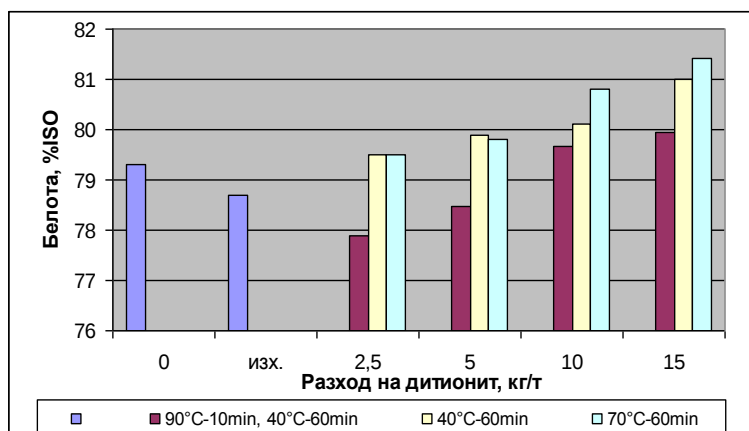
До момента оцетна киселина не се използва за избелване на отпадъчна хартия, поради високата цена.

Табл. 8. Съдържание на общ остатъчен пероксид в зависимост от режима на избелване, разхода на пероцетна киселина и NaOH

Разход	I режим	II режим	III режим	III режим	III режим
Пероцетна киселина, кг/т	90°C-10 мин. 40°C-60 мин. +0.3% NaOH	40°C-60 мин. без алкали	70°C-60 мин. без алкали	70°C-60 мин. +0.3% NaOH	70°C-60 мин. +0.3% NaOH +1% водно стъкло
	Общ остатъчен пероксид, % спрямо вложения				
2	28,7	10,3	24,4	30,7	—
3	24,6	41	19,5	29,6	—
4	24,1	23,6	20,7	29,6	22,1
5	24,6	39,4	20,7	27,5	—

Ефектът на редукционното избелващо средство $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ върху белотата на влакнестата маса от бели изрезки I група е представен на Фиг.47. Установи се, че може да се постигне нарастване на белотата с максимум 2,1% при дозировка 15 кг/т по III

режим (60мин. при 70°C и 10% конц. на масата) и с 1,7% по **II режим** (60 мин. при 40°C и 4% конц. на масата). Избелването не се влияе от добавянето на натриев силикат (водно стъкло), а при по-ниски разходи на дитионит ефектът е незначителен.

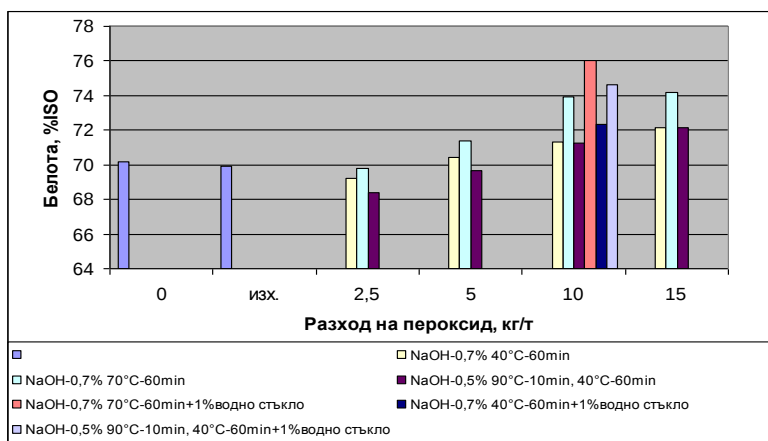


Фиг.47. Влияние на условията на третиране с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ върху белотата на влакнестия материал от бели изрезки I група

5.2.2. Избелване на рециклирана отпадъчна маса от бели изрезки IV група

Потенциалният ефект на пероксидното избелване върху белотата на влакнестата маса от бели изрезки IV група е представен на Фиг.90. Вижда се, че при ниски температури (**II режим** - 60мин. при 40°C и 4% конц. на масата) може да се постигне до 2% нарастване на белотата. Ниските температури не са подходящи за прекисно избелване и на практика той не се консумира. По **I режим** (10мин. при 90°C и 22% конц. на масата + 60 мин. при 40°C и 4% конц. на масата) може да се постигне нарастване на белотата с 2% и съответно с 4,5% при добавяне на натриев силикат (водно стъкло) и оптимизиране на разхода на алкали.

Най-ефективно е избелването по **III режим** (60 мин. при 70°C и 10% конц. на масата), при което се повишава белотата до 4%, а след добавяне на натриев силикат (водно стъкло) за стабилизиране на пероксида с 5,85% при разход на пероксида 10 кг/т. В същото време се установява остатъчен пероксид (Табл. 9), което от една страна е показател за по-голямата чистота на влакнестия материал от IV група, а от друга е предпоставка за допълнително оптимизиране на процеса на избелване.

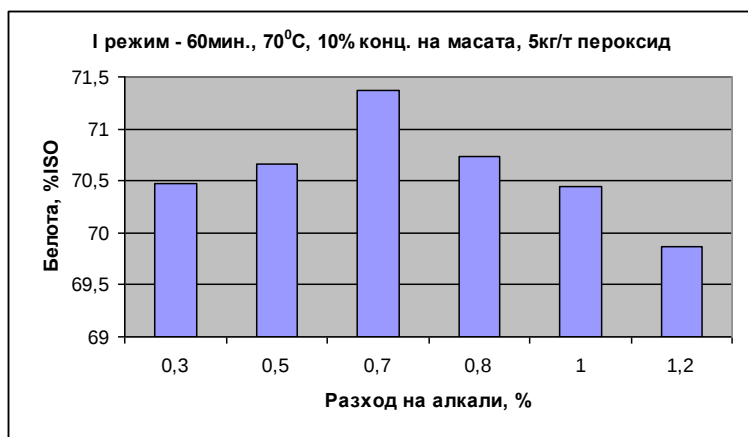


Фиг.48. Влияние на условията на третиране с пероксид върху белотата на влакнест материал от бели изрезки IV група

Табл. 9. Съдържание на остатъчен пероксид в зависимост от режима на избелване и разхода на пероксид и NaOH (IV група отп. хартия)

Разход	I режим	II режим	III режим
H ₂ O ₂ , кг/т	90°C-10 мин.; 40°C-60 мин.+0.5% NaOH	40°C-60 мин. + 0.7% NaOH	70°C-60 мин. +0.7% NaOH
	Остатъчен пероксид, % спрямо вложения		
2,5	45,8	50,3	29
5	50,7	68,8	35,6
10	66,2	75,5	46,2
15	68,7	77	36,2
10+1% водно стъкло	70	80	48

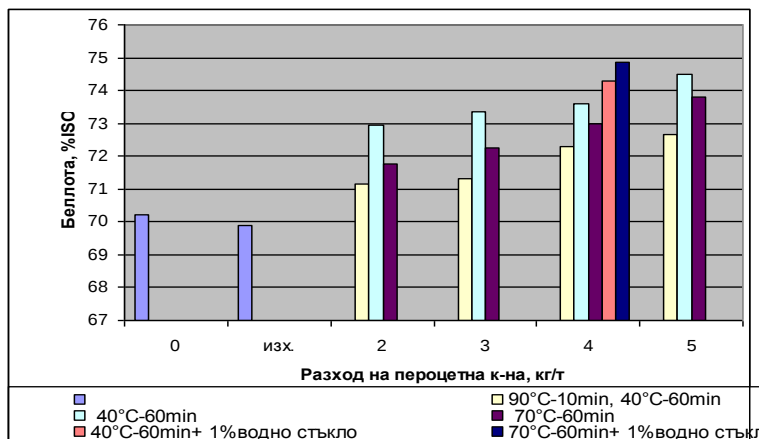
При избелване с пероксид е необходимо добавянето на алкали, но оптималната дозировка зависи от разхода на пероксид и вида на влакнестия материал. При недостиг на алкали значително се забавя процесът на избелване, а при предозиране се влошава белотата поради образуване на хромофорни групи (Фиг.49).



Фиг.49. Влияние на разхода на алкали върху белотата при третиране с пероксид на влакнест материал от бели изрезки IV група

Най-висока белота при избелване с пероцетна киселина се постига по **II режим** (60 мин. при 40°C и 4% конц. на масата), като нарастването е с 4,3% при разход 5 кг/т. Отново ефектът е по-голям от този установен за I група.

Пероцетната киселина се оказва по-чувствителна на високи температури от пероксида, поради което по **I режим** (10мин. при 90°C и 26% конц. на масата + 60 мин. при 40°C и 4% конц. на масата) и по **III режим** (60мин. при 70°C и 10% конц. на масата) не се наблюдава допълнително подобрене на белотата. С добавяне на натриев силикат (водно стъкло) за стабилизиране на пероксидите може допълнително да се подобри белотата с 1,85% по **III режим**. Остатъчният пероксид (Табл.10) е основно от съдържащия се в търговския продукт пероксид.



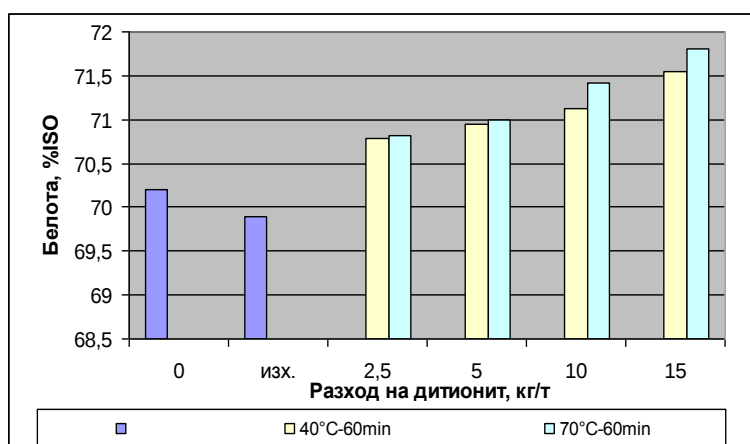
Фиг.50. Влияние на условията на третиране с пероцетна киселина върху белотата на влакнест материал от бели изрезки IV група

Алкализирането на масата преди избелване с пероцетна киселина не показва ефект върху белотата, поради което тези резултати не са включени в данните представени на Фиг.50. и в Табл. 10.

Табл.10. Съдържание на общ остатъчен пероксид в зависимост от режима на избелване и разхода на пероцетна киселина (IV група отп. хартия)

Разход	I режим	II режим	III режим	III режим	III режим
пероцетна киселина, кг/т	90°C-10 мин. 40°C-60 мин.	40°C-60 мин.	70°C-60 мин.	70°C-60 мин.+1% водно стъкло	70°C-60 мин.+1% водно стъкло
Общ остатъчен пероксид, % спрямо вложения					
2	32,7	44	27,2	—	—
3	43	43,3	25,7	—	—
4	34,8	42	26,4	44	26
5	33,5	42	27,2	—	—

Ефектът на редуционното избелващо средство $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ върху белотата на влакнестата маса от бели изрезки IV група е представен на Фиг.51. Установи се, че може да се постигне нарастване на белотата с максимум 1,6% при дозировка 15 кг/т по **III режим** (60мин. при 70°C и 10% конц. на масата) и с 1,35% по **II режим** (60мин. при 40°C и 4% конц. на масата). Избелването не се влияе от добавянето на натриев силикат (водно стъкло), а при по-ниски разходи на дитионит ефектът е незначителен.



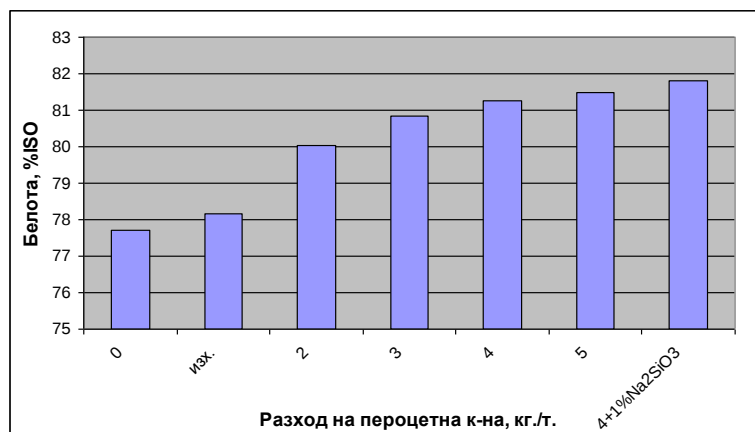
Фиг.51. Влияние на условията на третиране с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ върху белотата на влакнест материал от бели изрезки IV група

5.2.3. Избелване на смесена маса от бели изрезки

Изследванията са проведени със смесена маса от бели изрезки в съотношение 25% от група I, 25% от група II и 50% от група IV. Резултатите от избелването с пероцетна киселина по **IV режим** - 90мин. при 25°C и 4% концентрация на масата е

представено на Фиг.52. Установява се, че въпреки ниската температура може да се постигне максимален ефект от 4,1% увеличение на белотата.

Дори при ниска дозировка от 2 кг/т се постига увеличение на белотата с 2,35%. Вероятно ниската температура ограничава максимално страничните реакции с пероцетната киселина и по този начин се подобрява ефективността на избелването. Остатъчният пероксид (Табл.11) отново основно е от съдържащия се в търговския продукт пероксид, който при ниски температури не реагира.

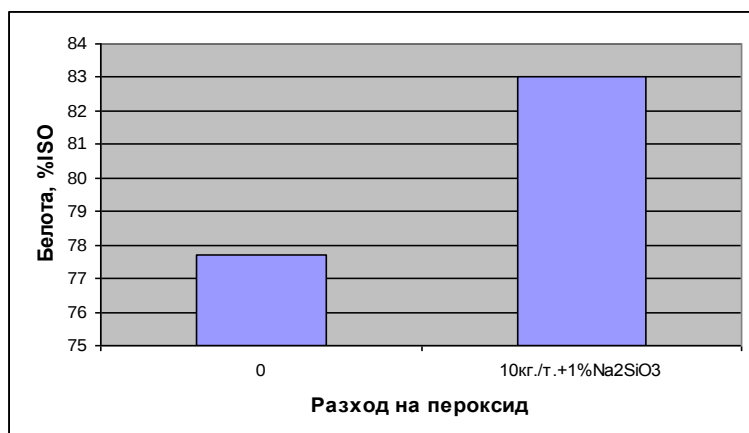


Фиг.52. Влияние на третирането с пероцетна киселина върху белотата на влакнест материал от смесени бели изрезки

Табл.11. Съдържание на общ остатъчен пероксид в зависимост от режима на избелване и разхода на пероцетна к-на (смесена отп. хартия)

Разход на пероцетна киселина, кг/т	IV режим - 90 мин., 25°C, 4% концентрация
	Остатъчен пероксид, % спрямо вложения
2	49
3	52
4	46
5	47
4+1% водно стъкло	48

За сравнение е проведено избелване с 10 кг/т пероксид по **III режим** (60 мин. при 70°C и 10% конц. на масата) (Фиг.53.). При тези условия се постига повишение на белотата с 5,3%, резултат съпоставим с предходните изследвания за бели изрезки IV група.



Фиг.53. Влияние на третирането с пероксид върху белотата на влакнест материал от смес бели изрезки

След избелване с пероксид се установи повишение на физикомеханичните показатели на влакнестата маса с до 10% (Табл.12). Този резултат вероятно се дължи на по-доброто разпускане на отпадъчната хартия в лабораторни условия. В същото време беше наблюдавано забавено отводняване.

Табл.12. Физикомеханични показатели на влакнест материал от смес бели изрезки след избелване с пероксид по **III режим** (60 мин. при 70°C и 10% конц. на масата)

Проба	Дължина на скъсване, m	Индекс на раздиране, mN.m ² /g	Индекс на спукване, kPa.m ² /g
Без пероксид	2880	6.45	0.93
10кг/т H ₂ O ₂ , 0.7% NaOH, 1% Na ₂ SiO ₃	3130	6.95	1.02

Заклучения

В резултат от проведените изследвания могат да се направят следните заключения:

1. Проведените изследвания за третиране на избелена целулоза от широколистна дървесина с целулазен ензимен продукт показват възможност за значително ускоряване и подобряване на ефективността на процеса на размилане.

Използването на ензимния продукт FiberCare® В е свързан с известно намаление на дължината на влакната, което води до съответно изменение на показателя раздиране и при двата вида целулоза. В същото време при оптимална дозировка на ензим корелацията дължина на скъсване - индекс на раздиране при бразилската целулоза не се променя.

За българската широколистна целулоза е установена оптимална дозировка на целулаза 0,0125%, докато за евкалиптовата това количество е 0,05%, а наблюдаваното различие може да се обясни със специфичната морфология на влакната.

Третирането с целулаза води до забележимо намаляване на обема на влакната на широколистна целулоза доставена от Свилоцел ЕАД в сравнение с бразилската евкалиптовата целулоза. Наблюдава се и увеличаване на финната фракция, като този ефект е по-слабо изразен при евкалиптова целулоза. Действието на целулазния ензимен продукт при оптимални дозировки не води до изтъняване на клетъчните стени и при двата вида целулоза.

Ензимното третиране на свищовската целулоза е свързано с известно увеличаване на външния диаметър на влакната, което е съпроводено с намаляване на клетъчния обем. Това е свързано със смачкване на влакната и за по-плътна структура на хартиения лист, което от своя страна е предпоставка за подобряване на силите на свързване между влакната.

Прилагането на целулаза в процеса на размилане спомага за постигане на оптимални якостни показатели, като дължина на скъсване и е предпоставка за значително намаляване на разходите на енергия при работата на размилащите съоръжения.

2. Проведените изследвания с целулазен ензимен продукт FiberCare® В върху вторичен влакнест материал показват възможност за съществено подобряване на отводняването при минимални загуби на влакна. Целулазното действие е насочено предимно към гелообразните структури във влакната и е свързано с известно подобрене на показателя дължина на скъсване и намаление на индекса на раздиране.

Целулазната активност и съответно оптимална дозировка зависят от вида на отпадъчния материал и се влошават при наличието на пълнители и други добавки.

Установеният ефект на целулазния ензимен продукт FiberCare® В върху отводняването на вторичен влакнест материал е предпоставка за ускорено отливането и сушенето на хартиеното платно и за намаляване на консумацията на пара и за увеличаване на капацитета на хартиената машина.

3. Изследванията върху избелване на вторичен влакнест материал показват най-добър ефект върху белотата при използване на пероксид в алкална среда с добавяне на водно стъкло. Тази технология има възможност за допълнително оптимизиране чрез удължаване на реакционното време и поддържане на оптимална температура, с което може да намали разхода на пероксид.

За пръв път се установява, че пероцетната киселина е подходящ реагент за избелване на отпадъчна хартия, като процесът може да се провежда и при ниски температури. Белотата се увеличава с повече от 4,0% без необходимост от подгряване, а използването на алакали не е задължително, което значително улеснява технологията. Допълнително увеличение на белотата се постига с добавяне на водно стъкло.

Пероцетна киселина е биоцид и с нейното влагане вероятно ще отпадне необходимостта от добавяне в производството на химични вещества от този клас.

4. Ензимната хидролиза с целулаза най-точно се описва от експоненциалното кинетично уравнение, приложимо за процеси протичащи върху равномерно - нееднородни повърхности. Установено е, че кинетичният коефициент за нееднородност a , който зависи от температурата, отчита енергетичната и ентропийна нееднородност на системата ензим - целулоза.

Определената активираща енергия нараства в хода на процеса, поради увеличаване на енергетичните затруднения.

Нарастването на предекспоненциалния множител е свързано с формирането на нови активни центрове на повърхността на целулозата, в резултат на разкъсването на определени връзки.

С увеличаване на количеството ензим, и съответно на броя на взаимодействия, хидролизния процес се ускорява. Кинетичният модел на хидролиза с целулаза обяснява взаимодействието между ензим и целулоза и позволява намирането на възможности за неговото ускоряване.

Скоростта на ензимната хидролиза намалява в резултат на затруднения от енергетичен характер, които не могат да бъдат компенсирани от постоянно нарастваща контактна повърхност.

**Публикации и доклади публикувани в пълен текст с редактор
свързани с дисертационната работа**

1. I. Valchev, **P.Bikov**; Proceedings of COST Action E54 Workshop. ” Characterisation of the fine structure and properties of papermaking fibers using new technologies”. 16 - 17 Oct. / 2008. Budapest, Hungary.
2. G. Radeva, **P. Bikov**, I. Valchev; Italic 5, Science & Technology of Biomass: Advanced and Challenges, Sep. 1 – 4, 2009, Varenna, Italy.
3. **П. Биков**, И. Вълчев, Д. Тодорова; Целулоза и Хартия, България, 3 – 4 / 2010, Изследване действието на целулазен ензимен продукт върху свойствата на вторичен влакнест материал.
4. I. Valchev, V. Blyahovski, **P.Bikov**, S. Nenкова and H.Grossmann; The Final Report of COST Action E54, Fine structure of papermaking fibers / 2011. Influence of cellulase treatment on the individual structure and the papermaking properties.
5. I. Valchev, **P.Bikov**, V. Blyahovski and P. Tsekova; 16th international symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry. Proceedings Vol. 1. Tianjin, China June 8 - 10, 2011 / 677. New possibilities for Recycled paper bleaching.