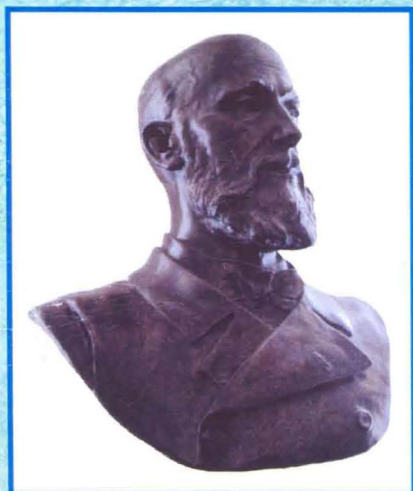


Бутлеровские сообщения

ISSN 2074-0212



2015. Том 42. №4-6

НФБ

Научный фонд имени А.М. Бутлерова является организацией, которая самостоятельно или опосредованно через партнёрство с другими организациями и фирмами занимается опытно-конструкторской, производственной, патентной, маркетинговой и другой наукоёмкой предпринимательской деятельностью с целью получения прибыли, направляемой на некоммерческое грантовое и инвестиционное финансирование научных исследований участников НФБ

Данный том представляет рецензированные статьи по материалам докладов на БН-2015

BSF

International Edition in English:
Butlerov Communications



ISSN 2074-0948

Влияние смесей амфифильных соединений и ферментных препаратов на смолистость волокнистых полуфабрикатов

© Копнина⁺ Регина Анатольевна, Демьянцева* Елена Юрьевна,

Карпов Илья Алексеевич и Андранович Ольга Сергеевна

Кафедра физической и коллоидной химии. Институт технологии. Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров. Ул. Ивана Черных, 4. г. Санкт-Петербург, 198095. Россия. Тел.: (904) 638-37-57. E-mail: zz1234567@yandex.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: неионогенные поверхностно-активные вещества, ферменты липазы, волокнистые полуфабрикаты, обессмоливание, целлюлоза.

Аннотация

Представлены результаты исследования влияния неионогенных ПАВ (нПАВ), коммерческих ферментов липазы и их смесей на содержание смолистых в различных волокнистых полуфабрикатах. Подобраны оптимальные обессмоливающие композиции, изучены их некоторые коллоидно-химические характеристики и приведены результаты обессмоливающего действия выбранных препаратов. Установлено, что среди исследованных индивидуальных нПАВ большей поверхностной активностью обладает синтанол ДС-10. Предложены смеси исследуемых веществ, обладающие эффектом синергизма. Определено их влияние на остаточную смолистость различных волокнистых полуфабрикатов.

Введение

Смоляные затруднения в течение многих лет являются существенной проблемой целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП). Они проявляются весьма разнообразно и, прежде всего, наиболее ярко при производстве бумаги появлением смоляного сора и отложений на оборудовании. Несмотря на существующие организационные мероприятия для предотвращения отложений смолы, основным наиболее экономичным, радикальным и технологически простым методом борьбы с ними остается введение поверхностно-активных веществ [1].

Однако в последнее время все шире используются биотехнологические приёмы воздействия на смолистые отложения. Применение ферментов подчас настолько эффективно, что позволяет отказаться от громоздких технологий с высокими давлениями и температурами, заменив их простыми процессами, осуществляемыми при температурах ниже 60-80 °С и нормальном давлении. Их преимущество в экологической безопасности, толерантности к обрабатываемым поверхностям и малом расходе [2]. Однако ферменты – относительно неустойчивые вещества, которые при неблагоприятных условиях денатурируются и инактивируются.

В связи с этим, целью данного исследования является разработка оптимальной композиции для обессмоливания волокнистых полуфабрикатов на основе многофункционального комплекса энзим – ПАВ, а также оценка эффективности совместного применения ферментов и поверхностно-активных веществ.

Экспериментальная часть

Для составления обессмоливающей смеси были выбраны неионогенные поверхностно-активные вещества синтаמיד-5 и синтанол ДС-10, а также коммерческие ферментные препараты *Vuzyme 2567* и *Optimize Plus 745* (ООО «Банмарк»).

Синтаמיד-5 – это смесь полиоксипропилированных эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот. Основу синтанола ДС-10 составляет смесь полиоксипропиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов.

Vuzyme 2567 – это ферментный препарат для борьбы со смолой, основанный на патентованной

стабильной форме липазы. *Optimize Plus 745* является ферментным препаратом, предназначенным для контроля клейких частиц, содержащим эстеразы.

Обессмоливающее действие выбранных препаратов изучали на различных образцах волокнистых полуфабрикатов: сульфатная хвойная, сульфатная лиственная целлюлоза, еловая химико-термомеханическая масса (ХТММ) – International paper Светогорский ЦБК; композиция производства газетной бумаги составом: 11.5% хвойной беленной целлюлозы, 29% ТММ, 3% оборотный брак, 56.5% древесная масса – ОАО "Волга".

Определение критической концентрации мицеллообразования и поверхностной активности индивидуальных нПАВ, а также смесей и композиций с ферментами определяли тензиометрически [3]. Определение проводили при 293 К в термостатируемой ячейке.

Дозировка неионогенных ПАВ и ферментов составляла 1000 г и 500 г на тонну абсолютно сухой целлюлозы соответственно, что согласовывается с их рекомендуемым промышленным расходом.

Содержание смолистых веществ в волокнистых полуфабрикатах до и после обработки обессмоливающими химикатами определяли экстрагированием дихлорэтаном в аппарате Сокслета в течение 4 часов с последующим высушиванием и определением экстрактивных веществ гравиметрическим методом [4].

Результаты и их обсуждение

Обессмоливание поверхностно-активными веществами является сложным и много-стадийным коллоидно-химическим процессом. Диспергирующие и стабилизирующие свойства ПАВ, ответственные за растворимость смолы, зависят от природы ПАВ, поверхностной активности и способности их к мицеллообразованию [5]. По полученным в работе изотермам поверхностного натяжения были определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ) выбранных нПАВ и рассчитаны поверхностные активности G по формуле:

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} (-d\sigma/dc).$$

Установлено, что лучшей мицеллообразующей способностью и наибольшей поверхностной активностью обладает синтанол ДС-10 (ККМ = 0.0063 % масс., $G = 606$ мДж·м/кг) по сравнению с синтамином-5 (ККМ = 0.016 масс. %, $G = 271$ мДж·м/кг). В связи с этим вероятно наиболее эффективным обессмоливающим агентом будет синтанол ДС-10.

Перспективным направлением интенсификации различных технологических процессов является применение ПАВ в виде смесей, компоненты которых взаимно активируют друг друга (явление синергизма). Для бинарных смесей указанных нПАВ были определены такие же показатели, что и для индивидуальных веществ. Зависимости ККМ и G от состава смеси нПАВ представлены на рис. 1. Как видно из данных зависимостей, выбранные смеси обладают как антагонистическим, так и синергетическим эффектом.

Наибольший синергетический эффект наблюдается в смеси синтамином-5/синтанол ДС-10 в процентном соотношении 30:70, ККМ данной смеси соответствует 0.0015 % масс.

Поскольку обессмоливающее действие начинается только после появления в растворе мицеллярных структур ПАВ [6], уменьшение ККМ способствует снижению расхода добавляемых веществ, что представляет интерес как с технологической, так и с экономической точек зрения. Обращает на себя внимание взаимная активация не только по мицеллообразующим свойствам, но и по поверхностной активности, что также крайне важно для усиления диспергирующих и стабили-

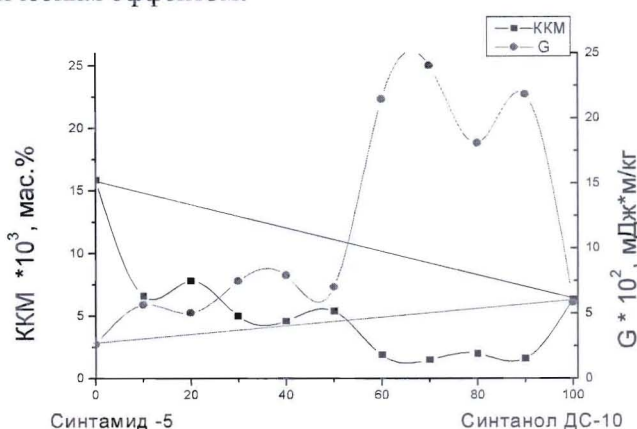


Рис. 1. Зависимость ККМ (1) и G (2) от процентного содержания компонентов смеси синтамида-5 и синтанола ДС-10

Полная исследовательская публикация Копнина Р.А., Демьянцева Е.Ю., Карпов И.А. и Андранович О.С. рующих свойств ПАВ. Таким образом, данная смесь может быть рекомендована как основа обессмоливающей композиции волокнистых полуфабрикатов.

Для повышения эффективности данной композиции в смесь были введены биологически-активные вещества – ферменты. Так как фермент – липаза растворим только в водной среде и не растворим в жирах, то реакция гидролиза может идти только на поверхности раздела фаз вода – масло. Максимально увеличить эту поверхность помогают ПАВ, которые в основном размещаются на границах раздела фаз благодаря особенности строения их молекул [7]. В результате возникающее снижение поверхностного натяжения растворов способствует интенсификации липолиза. Эти положения получили экспериментальное подтверждение в настоящем исследовании обессмоливания различных волокнистых полуфабрикатов.

На основании данных по поверхностному натяжению исследованных растворов, для обработки волокнистых полуфабрикатов были выбраны синергетические смеси нПАВ с энзимами: смесь нПАВ+Optimize Plus745 (70:30) и смесь нПАВ+Buzyme 2567 (80:20).

В таблице и рис. 2 приведены данные по степени обессмоливания различных волокнистых полуфабрикатов выбранными индивидуальными веществами и композиционными составами на их основе.

Таблица. Степень обессмоливания волокнистых полуфабрикатов амфифильными соединениями и их смесями с энзимами, %

Вид обработки	СФА хв Светогорск	СФА листв Светогорск	ХТММ
Синтамид-5	51	18	33
Синтанол ДС-10	32	38	38
Смесь нПАВ	56	68	54
Смесь нПАВ+ Buzyme 2567	59	35	21
Смесь нПАВ+OptimizePlus 745	63	46	17

Как видно из результатов исследования, обессмоливающий эффект различных добавок зависит в первую очередь от вида древесного сырья, способа переработки и наименее зависит от технологического режима производства.

Препараты ферментов оказывают лучшее обессмоливающее действие на целлюлозу хвойных пород, в отличие от лиственных, что связано с различной морфологией, капиллярно-пористой структурой волокон и сорбционной способностью фермента.

При действии фермента липазы лучшее обессмоливание достигается при обработке композита по сравнению с целлюлозой. Это связано с тем, что содержащиеся в нем смолы и жиры, находятся на поверхности волокна в отличие от находящихся внутри смол сульфатной и сульфитной целлюлоз [8]. Содержащиеся в ферментном препарате липазы и эстеразы способствуют гидролизу жиров экстрактивных веществ целлюлозы и древесной массы, а также диспергированию клеевых частиц присутствующих в оборотном браке. Таким образом, полученные данные согласуются с выводами о том, что при ферментативном обессмоливании волокнистых полуфабрикатов основным фактором, определяющим эффективность действия липазы, является доступность смолы [8].

В случае еловой ХТММ не наблюдается явного обессмоливающего действия ферментов липазы, поскольку полуфабрикат содержит небольшое количество жиров и образцы взяты после отбелки.

Как и ожидалось, лучшим обессмоливающим действием из выбранных ПАВ обладает синтанол ДС-10, имеющий более высокую поверхностную активность, а также смесь нПАВ.

Полученные в настоящей работе данные по обессмоливанию сульфатной лиственной целлюлозы и ХТММ не подтверждают показанного ранее [8] инактивирующего действия

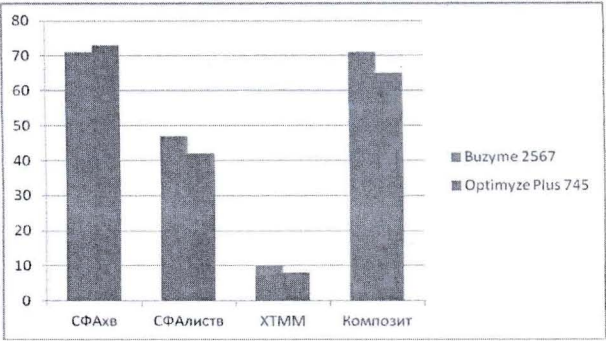


Рис. 2. Степень обессмоливания волокнистых полуфабрикатов ферментами, %

ВЛИЯНИЕ СМЕСЕЙ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ... _____ 158-161
амфифильных соединений на ферменты. Совместное применение амфифильных соединений и
энзимов позволяет повысить обессмоливающую способность композиции за счёт хороших
эмульгирующих и стабилизирующих свойств ПАВ, а также ферментативного гидролиза.

Заключение

Исследованные в данной работе амфифильные соединения, ферменты и их композиции, показавшие хорошие результаты по снижению смолистости различных волокнистых полуфабрикатов, могут быть рекомендованы предприятиям лесопромышленного комплекса в качестве обессмоливающих агентов.

Выводы

1. На основании изученных коллоидно-химических характеристик неионогенных амфифильных соединений (ПАВ) и липазы/эстеразы содержащих ферменты, определены их оптимальные синергетические композиции.
2. Установлено, что коммерческие препараты ферментов оказывают лучшее обессмоливающее действие на сульфатную целлюлозу хвойных пород по сравнению с лиственной. Показано, что исследованные химические поверхностно-активные вещества не оказывают инактивирующего действия на энзимы.

Литература

- [1] Ковтун Т. Н., Хакимова Ф. Х., Ермаков С. Г. Применение поверхностно-активных веществ для обессмоливания целлюлозы. *Лесной журнал*. 2004. №2. С.49-54.
- [2] Peter B. Skals, Anders Krabek, Per H. Nielsen, Henrik Wenzel. Environmental assessment of enzyme assisted processing in pulp and paper industry. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2008. Vol.13. No.2. P.124-132
- [3] Абрамзон А.А. Методы определения поверхностного натяжения. *Журн.приклад.химии*. 1999. Т.72. №6. С.924-928.
- [4] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М.: «Экология». 1991. 320с.
- [5] Шпензер Н.П., Ковалева И.Н., Талмуд С.Л. Пути рационального выбора смесей ПАВ для обессмоливающих добавок, применяемых в процессе сульфитной варки целлюлозы Текст. *ЖПХ*. 1983. №9. С.2131-2135.
- [6] Лысогорская Н.П. Научные основы обессмоливания целлюлозы поверхностно – активными веществами.: *Автореф. дисс. ... доктор химических наук*: 05.21.03. Санкт – Петербург. 2004. 30с.
- [7] Петрунина Л.С. Разработка физико-химических основ и технологии удаления жировых загрязнений с текстильных материалов: *Автореф. дисс. ... кандидата технических наук*: 05.19.02. Москва. 2009. 16с.
- [8] Емельянова М.В. Ферментативное обессмоливание целлюлозы и механической массы: *Автореф. дисс. ... кандидата технических наук*: 05.21.03. Архангельск. 2007. 19с.