

Najlepsze Dostępne Techniki (BAT)

\

Branża celulozowo-papiernicza



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Sfinansowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej pochodzących z opłat rejestracyjnych na zamówienie Ministra Środowiska

Ministerstwo Środowiska
Warszawa, marzec 2007 r.

Autorzy:

dr inż. Małgorzata Michniewicz

mgr inż. Michał Janiga

1. Wprowadzenie

Przemysł celulozowo-papierniczy staje się nowoczesną i ekologiczną gałęzią gospodarki przerabiającą w ciągu roku ogromne ilości biomasy lignocelulozowej. Implementacja do praktyki przemysłowej nowych technik wpływa na podniesienie rentowności produkcji oraz zapewnia jej dostosowanie do wymagań ekologicznych. Przykładem technik, które w szybkim tempie zdobywają popularność są techniki wykorzystujące naturalną zdolność do katalizowania reakcji biochemicznych¹⁾. Ta grupa technik wykorzystuje substancje zwane enzymami, które są związkami chemicznymi pochodzenia naturalnego. Enzymy są pewnymi rodzajami białek występującymi w organizmach żywych. Ich rola sprowadza się do katalizowania reakcji biochemicznych - stanowią grupę tzw. biokatalizatorów.

Badania nad praktycznym zastosowaniem biokatalizatorów enzymowych w przemyśle celulozowo-papierniczym zyskały na znaczeniu od 1980²⁾. Około roku 1990²⁾ pełnym sukcesem zakończyło się pierwsze wdrożenie techniki w jednym z zakładów produkujących masę pierwotną.

Dotychczasowe doświadczenia w stosowaniu enzymów wskazują na ich przydatność w procesach bielenia masy pierwotnej, odbarwiania makulatury, przygotowaniu masy, produkcji papieru, utrzymywaniu obiegu wodnych w odpowiedniej czystości, oczyszczaniu ścieków. Nie wyklucza się również innych zastosowań enzymów.

2. Enzymy

Enzymy¹⁾ (zwane są także inaczej fermentami) to rodzaj białek występujących naturalnie w organizmach żywych, których działanie sprowadza się do katalizowania reakcji biochemicznych. Katalizowanie reakcji przez białkowe katalizatory polega na przyspieszeniu szybkości jej przebiegu (zajścia). Enzymy stanowią największą grupę tzw. biokatalizatorów.

Budowa i działanie

Enzym jest białkiem złożonym składającym się z:

- części białkowej nazywanej apoenzymem,
- części niebiałkowej nazywanej koenzymem lub grupą prostetyczną enzymu (w zależności od rodzaju wiązania łączącego ją z apoenzymem). Grupa prostetyczna jest trwale związana z enzymem.

Enzym składający się z obu wymienionych części określany jest mianem holoenzymu (apoenzym + koenzym = holoenzym lub apoferment + koferment = holoferment).

Specyficzność

Działanie enzymów charakteryzuje się specyficznością - katalizuje tylko określony substrat lub określony typ reakcji chemicznej.

¹⁾ Enzym: <http://pl.wikipedia.org/wiki/Enzym>

²⁾ Pratima Bajpai „Application of Enzymes in the Pulp and Paper Industry”, *Biotechnol. Prog.*, 15 (2), 147 -157, 1999. 10.1021/bp990013k S8756-7938(99)00013-2 Web Release Date: March 13, 1999. <http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/bipret/1999/15/i02/abs/bp990013k.html>

Model „klucza i zamka”

W 1894 roku Emil Fischer zasugerował, że zarówno miejsce aktywne enzymu jak i substrat posiadają specyficzne, komplementarne względem siebie kształty. Model ten często przyrównuje się do „klucza i zamka”. Enzym łączy się z substratem tworząc nietrwały kompleks enzym-substrat. Model ten tłumaczy specyficzność enzymu względem substratu, jednak nie wyjaśnia w jaki sposób stabilizowany jest stan przejściowy.

Model indukowanego dopasowania

W 1958 roku Daniel Koshland zmodyfikował model „klucza i zamka”. Enzymy są strukturami giętkimi, w związku z czym możliwa jest modyfikacja kształtu enzymu w wyniku interakcji z substratem. Łańcuchy boczne aminokwasów tworzące miejsce aktywne enzymu mogą przemieszczać się w jego obrębie dopasowując się do kształtu specyficznego substratu. W przeciwieństwie do modelu „klucza i zamka”, ten model wyjaśnia specyficzność enzymów oraz sposób stabilizacji stanu przejściowego - nazywa się to modelem „rękawiczki i ręki”.

Klasyfikacja

Klasy enzymów wg klasyfikacji międzynarodowej:

Klasa 1: oksydoreduktazy - przenoszą ładunki (elektrony i jony H_3O^+ - protony) z cząsteczki substratu na cząsteczkę akceptora: $AH_2 + B \rightarrow A + BH_2$;

Klasa 2: transferazy - przenoszą daną grupę funkcyjną (tiulową, aminową, itp.) z cząsteczki jednej substancji na cząsteczkę innej substancji: $AB + C \rightarrow A + BC$;

Klasa 3: hydrolazy - powodują rozpad substratu pod wpływem wody (hydroliza); do grupy tej należy wiele enzymów trawiennych: $AB + H_2O \rightarrow A + B$;

Klasa 4: liazy - powodują rozpad substratu bez hydrolizy: $AB \rightarrow A + B$;

Klasa 5: izomerazy - zmieniają wzajemne położenie grup chemicznych bez rozkładu szkieletu związku: $AB \rightarrow BA$;

Klasa 6: ligazy - powodują syntezę różnych cząsteczek; powstają wiązania chemiczne:
 $A + B \rightarrow AB$;

Klasyfikacja enzymów przydziela im numer EC (ang. enzyme code) czyli kod danego enzymu.

Działanie enzymu opiera się na przyłączeniu odpowiedniego substratu do centrum aktywnego, które zbudowane jest z konkretnej (zależnej od reakcji, którą ma katalizować) sekwencji aminokwasów. Następuje to w specyficznych warunkach, tj.:

- w temperaturze ok. 37 - 40°C,
- przy odpowiednim pH,
- przy braku inhibitorów (np. soli metali ciężkich),
- w obecności aktywatorów.

Enzymy nie tracą swoich właściwości w reakcjach przeprowadzanych in vitro. Podobnie jak inne katalizatory, nie zużywają się w wyniku uczestniczenia w reakcji. Przyjmuje się, że jeden enzym jest zdolny do katalizowania tylko jednego typu reakcji „jeden enzym - jedna reakcja” (znane są jednak enzymy katalizujące kilka reakcji).

3. Zastosowanie

Przydatność enzymów jako katalizatorów reakcji biorozkładu²⁾ została potwierdzona przed rokiem 1980, jednak od tego roku zaobserwowano gwałtowny rozwój technik wykorzystujących właściwości katalityczne tej grupy związków organicznych. Początkowo stosowanie enzymów ograniczone było do modyfikacji technik wytwarzania mas pierwotnych. W roku 1999²⁾ została wdrożona na skalę przemysłową pierwsza technika opierająca się na zastosowaniu enzymów do rozkładu ksylozy w procesie wstępnego bielenia masy celulozowej siarczanowej. Wraz z postępem badań nad zastosowaniem enzymów powstawały inne techniki pozwalające na ich wykorzystanie w procesach przygotowania masy papierniczej, odbarwiania masy makulaturowej (deinkingu), oczyszczania ścieków.

W dalszym ciągu prowadzone są badania nad innymi możliwościami wykorzystania enzymów.

Uważa się, że w niedalekiej przyszłości szerokie, przemysłowe zastosowanie znajdą aplikacje enzymatyczne takie jak np. usuwanie drzazg i osadów, moczenie włókna roślinnego i selektywne usunięcie ksylanu²⁾.

Produkcja pierwotnej masy włóknistej^{3) 4) 5) 6) 7) 8)}

Enzymy wprowadzane do masy pierwotnej selektywnie hydrolizują ksylany zanieczyszczające masę. Głównym zastosowaniem tej techniki jest wstępne enzymatyczne bielenie masy siarczanowej. Według Iogen Corporation⁸⁾ około 10% światowej produkcji siarczanowej masy bielonej wytwarza się z udziałem enzymów. Stosowane w procesie roztwarzania wodorotlenek i siarczki sodu powodują rozluźnienie struktury materiału - surowca drzewnego i zwiększają ekstrakcję ligniny, ułatwiają kontakt biokatalizatora z ksylanami. Z kolei enzym przyspiesza rozkład ksylanu. Enzymy znajdują również zastosowanie w produkcji masy CTMP⁶⁾.

Biokatalizatory (enzymy) działają skutecznie w szerokim zakresie pH od 4,5 do 9,5 i temperatur od 20°C do 80°C.

Korzyści wynikające z zastosowania enzymów w procesie bielenia masy włóknistej są następujące:

- zmniejszenie zużycia chemikaliów warzelnych, co jednocześnie powoduje wzrost białości masy,
- zwiększenie wydajności procesów roztwarzania i bielenia,
- zmniejszenie ilości zużywanych środków bielących,
- wzrost wytrzymałości masy przy utrzymaniu jej odpowiedniej białości,
- poprawa elastyczności włókien,
- skrócenie czasu bielenia,
- zmniejszenie zużycia energii podczas rafinowania i zmniejszenie oddziaływania między włóknami dzięki fibrylacji jednocześnie zapobiegające uszkodzeniom włókna.

³⁾ <http://www.pulpandpaper-technology.com/contractors/chemicals/dyadic> - Dyadic International

⁴⁾ <http://strategis.ic.gc.ca/epic/site/ind-dev.nsf/en/de00017e.html> - Canada's Business and Consumer Site

⁵⁾ Kenealy, William R.; Jeffries, Thomas W. „Enzyme processes for pulp and paper : a review of recent developments”, ACS symposium series ; 845: Pages 210-239, 2003

⁶⁾ Thomas W. Jeffris „Enzymatic Treatments of Pulps: Opportunities for the Enzyme Industry in Pulp and Paper Manufacture”, 2001 - <http://www2.biotech.wisc.edu/jeffries/wolnak/wolnak.html>

⁷⁾ Pursula Tina „Biotechnology In the pulp and paper industry - current state and future needs” Symbio seminar, Helsinki, 2006

⁸⁾ Iogen Corporation, “Iogen in the News 2005”, http://www.iogen.ca/news_events/iogen_news/2005_06_30.html

Odbarwianie masy makulaturowej (deinking) ^{4) 5) 6) 7)}

Zastosowanie enzymów w procesie odbarwiania masy włóknistej z makulatury (deinkingu) przynosi zwiększenie efektywności jej oczyszczania. Biokatalizator kontaktując się ze składnikami masy przyspiesza m.in. usuwanie zawartych w niej zanieczyszczeń kleistych (stickies), uwalnianie barwników i farb, skrobi oraz tzw. włókna zerowego. Nie bez znaczenia jest również oddziaływanie enzymów na strukturę włókna celulozowego przejawiające się w poprawie własności użytkowych papieru.

Optymalne działanie biokatalizatorów w tym procesie to temperatura od 25 do 80°C i pH od 4,0 do 8,0.

Korzyści wynikające z zastosowania enzymów w procesie de-inkingu masy makulaturowej są następujące:

- poprawa jakości papieru poprzez wzrost białości i jasności,
- zmniejszenie zawartości zanieczyszczeń atramentowych (ink) oraz cząstek tonerów,
- redukcja zawartości zanieczyszczeń kleistych (stickies),
- podwyższenie miękkości i objętości bibuły tissue oraz zwiększenie ich wytrzymałości,
- poprawa odwadnialności masy papierniczej,
- poprawa jakości wody obiegowej,
- zmniejszenie kosztów chemikaliów poprzez wyeliminowanie NaOH, H₂O₂, dyspergatorów i skrobi,
- zmniejszenie zużycia energii rafinowania,
- zmniejszenie zużycie pary na maszynie papierniczej,
- zwiększenie prędkości maszyny papierniczej i wielkości produkcji (wydajność),
- redukcja BZT i ChZT w ściekach poddawanych oczyszczaniu biologicznemu (m.in. wzrasta iloraz BZT/ChZT co jest korzystniejsze z punktu widzenia biologicznego oczyszczania ścieków).

Przygotowanie masy papierniczej i produkcja papieru ^{4) 5) 6) 7) 8)}

Zastosowanie enzymów w produkcji papieru sprowadza się do ich wprowadzenia do obiegu wodno-masowego. Biokatalizatory stosowane są głównie w operacjach przygotowania masy papierniczej (jej wewnętrzne biooczyszczanie) pozyskiwanej z włókien wtórnych (makulatury). Praktycznie nie wskazano ograniczeń zastosowania enzymów w produkcji papieru. Wskazuje się jednak na szczególną celowość wykorzystania enzymów w produkcji papieru makulaturowego, który powinien posiadać szczególną wytrzymałość na ściskanie (sztywność pierścieniowa).

Warunki optymalnego działania enzymów: temperatura od 25 do 80°C i pH od 4,0 do 8,0.

Korzyści wynikające z zastosowania enzymów w procesie przygotowania masy włóknistej obejmują:

- zmniejszenie zużycie energii rafinacji,
- zwiększenie wydajności rafinacji przez wyeliminowanie powstawania zatorów (zaklejanie),
- poprawę wytrzymałości papieru przy mniejszej gramaturze,
- czystsze wody obiegowe,
- zmniejszenie zużycia chemicznych środków wspomagających,
- zmniejszenie zużycia ciepła w sekcji suszącej maszyny papierniczej,
- zwiększenie prędkości i wydajności maszyny papierniczej,
- usunięcie substancji kleistych (stickies) i podobnych zanieczyszczeń.

Oczyszczanie ścieków^{4) 5) 6) 7)}

Enzymy zastosowane w omówionych wyżej procesach produkcyjnych np. odbarwiania masy makulaturowej dają poprawę jakości ścieków i wzrost ich podatności na biodegradację. Enzymy wprowadzają do ścieków substancje przydatne w procesie tlenowego i beztlenowego oczyszczania. Poprawa efektów oczyszczania jest wynikiem zmniejszenia ChZT cząsteczkowego oraz zwiększenia współczynnika BZT/ChZT, który jest wskaźnikiem biodegradowalności ścieków.

Uzyskuje się wzrost usuwalności BZT i ChZT w procesie oczyszczania biologicznego a tym samym wzrost stopnia oczyszczenia ścieków.

Ponadto enzymy mogą być zastosowane w samym procesie biologicznego oczyszczania ścieków. W przedmiocie tym prowadzi się intensywne prace badawcze i rozwojowe. Istnieje również pewna liczba zastosowań praktycznych jakkolwiek na razie jest ona dość ograniczona ze względu na koszty eksploatacyjne.

Zastosowania przyszłościowe^{4) 5) 9)}

Zastosowanie enzymów w procesach produkcji masy i papieru, będące obecnie w fazie badań naukowych, które będzie miało na celu zmniejszenie zużycia energii to:

- enzymatyczne korowanie,
- enzymatyczne roztwarzanie,
- enzymatyczne mielenie.

Powyższe badania pozostają obecnie na etapie prac badawczo - rozwojowych.

Jako techniki przyszłości do zastosowań w wytwarzaniu masy i papieru, z użyciem enzymów, rozpatrywane są również:

- enzymatyczne roztwarzanie,
- usuwanie drzazg i osadów,
- moczenie włókna roślinnego (głównie lnianego) i selektywne usuwanie ksylanu.

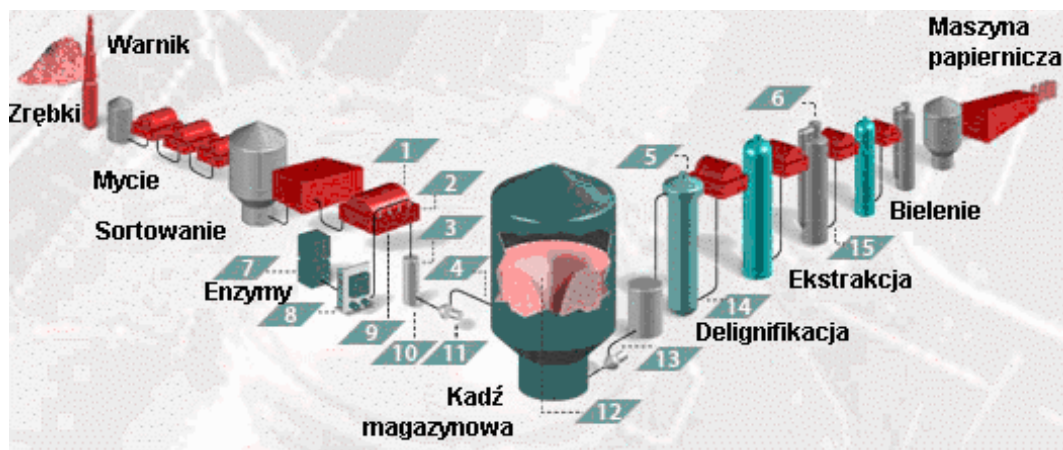
4. Przykłady zastosowań, osiągnane efekty

Światowy producent i dostawca enzymów firma Iogen Corporation¹⁰⁾ w swoich materiałach informacyjnych określa produkcję masy włóknistej, z zastosowaniem produkowanych przez własne zakłady enzymów, na poziomie 10 mln ton na rok.

Zalecane przez firmę miejsce wprowadzania enzymów zostało zilustrowane na zamieszczonym poniżej schemacie technologicznym (rys. 1).

⁹⁾ Shukla O.P., Rai U.N., Subramanyam S.V.: „Biopulping and Biobleaching: An Energy and environment Saving Technology for Indian Pulp and Paper Industry”, EnviroNews Vol. 10, No. 2, April 2004, http://isebindia.com/01_04/04-04-3.html

¹⁰⁾ Iogen Corporation “Pulp & paper enzyme”, http://www.iogen.ca/bio_products/pulp_paper/index.html



Rys. 1. Miejsce wprowadzania enzymów wg. Iogen Corporation

Propozycja zastosowań środków enzymatycznych oferowanych przemysłowi celulozowo-papierniczemu m.in. w Polsce została pozyskana od przedstawiciela handlowego firmy Buckman Laboratories¹¹⁾. Propozycję tą wraz z opisem działania przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Enzymatyczne środki w przemyśle celulozowo-papierniczym

Lp.	Aplikacja	Efekty	Preparat
1	2	3	4
1.	<p>Produkcja bielonych mas celulozowych. Wprowadzenie enzymu xylanazy pozwala na zmniejszenie substancji towarzyszących celulozie, które w procesie bielenia, zwykle zużywają preparaty bielące. Ograniczenia przy wprowadzeniu enzymu to odpowiednie pH < 9 masy celulozowej. Wymaga warunki wprowadzenia preparatu to zakres pH od 6,5 do 8,5 oraz czas kontaktu 1 do 3 godzin, a stężenie masy od 3 do 15%. Dawka w zależności od liczby Kappa i rodzaju masy celulozowej waha się od 0,02 do 0,1%.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - oszczędność środków bielących - zwiększenie białości masy w sekwencji ECF i TCF - zmniejszenie AOX w ściekach 	Buzyme 2511
2.	<p>Zwalczanie trudności żywicznych w masie celulozowej. Wprowadzenie do masy celulozowej enzymów z grupy lipaz, pozwala na enzymatyczny rozkład substancji żywicznych, na produkty nie posiadające właściwości kleistych. Optymalne warunki stosowania jak powyżej. Dawki zależne od warunków procesu. Preparat stosowany jest również przy produkcji ścieru.</p>	Zwalczanie substancji żywicznych, środkami przyjaznymi dla środowiska	Buzyme 2517
3.	<p>Zwalczanie substancji lepkich w makulaturze. Okolo 60-80% substancji lepkich zawartych w makulaturze to związki posiadające wiązanie estrowe. Tę właśnie cechę wykorzystano do enzymatycznego rozkładu substancji kleistych z makulatury. Produkty reakcji rozkładu enzymatycznego nie posiadają właściwości kleistych. Do tego celu zastosowano odpowiednio dobrane enzymy z grupy esteraz. Warunki wprowadzenia preparatu enzymatycznego to odpowiednie pH, zwykle 6,5 do 8,5; temperatura od 30 do 70°C i czas kontaktu preparatu z masą minimum 45 minut.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - wzrost wydajności maszyny papierniczej - zmniejszenie czasu postojów - zmniejszenia liczby reklamacji - zmniejszenie częstotliwości mycia filców - zmniejszenie ilości i kosztu chemikaliów myjących 	Środki z grupy OPTIMIZE w zależności od rodzaju papieru.

¹¹⁾ Informacje firmy Buckman Laboratories GmbH, oddział w Wiedniu

Tabela 1.

1	2	3	4
4.	Enzymatyczne środki do zwalczania śluzów biologicznych w obiegach wodo-masowych maszyny papierniczej. Enzymy z grupy proteaz wykorzystywane są do zwalczania śluzów i osadów wywołanych rozwojem bakterii. Dawki środków wynoszą około 1-5 ppm. Zakres stosowania produktów enzymatycznych wyznacza odczyn: pH 5,5 do 8,5 oraz temperatura < 60°C.		Buzyme 2504; Buzyme 2443S
5.	Enzymatyczne środki myjące. Środki zawierające amylazę stosowane są do okresowego mycia urządzeń do przygotowywania skrobi i produktów skrobiopodobnych.		Buzyme 2508
6.	Enzymatyczne środki do okresowego mycia maszyny papierniczej podczas postoju. Zastosowanie enzymów umożliwia okresowe mycie maszyny papierniczej roztworami o obojętnym odczynie (pH około 7,0). Podczas tego mycia usuwane są osady pochodzenia organicznego.		Środki z grupy Buzyme

Enzymy znajdują zastosowanie w wielu obszarach działalności. Kanadyjskie Centrum Badawcze¹²⁾ wskazuje na 15 obszarów gospodarki i oczyszczania ścieków/odpadów, w których enzymy są lub mogą być stosowane. Jako pierwsze wymienia zastosowanie w produkcji masy papierniczej i papieru oraz oczyszczaniu ścieków.

Według informacji podanych przez T.W. Jeffris'a⁶⁾ zastosowanie enzymów do odbarwiania masy papierniczej z zadrukowanego papieru umożliwia oddzielenie od włókien nawet do 95% cząstek tonerów.

Zastosowanie enzymów na skalę przemysłową w firmie Olli Jokinen of Genencor International⁴⁾ umożliwiło około 7%-owy wzrost prędkości maszyny papierniczej i adekwatny do tego wzrost wydajności. Ponadto, wydłużeniu uległ czas pracy maszyny pomiędzy postojami technologicznymi, poprawiła się czystość obiegu wodnego maszyny. W okresie stosowania enzymów, wskaźnik zużycia energii odniesiony do tony papieru zmalał o 7,5%.

¹²⁾ <https://fungalgenomics.concordia.ca/home/indappl.php> - Centre for Structural and Functional Genomics
Concordia University, Montreal, Quebec, Canada