

Kémiai változások a papíriszapban a hosszú idejű tárolás során*

Franc Cernec – Janja Zule – Adolf Može

Institut za Celulozo in Papir, Bogišičeva 8, 1000 Ljubljana, Szlovénia

Summary

Waste sludges generated in the paper industry may be used due to their chemical composition as raw materials for brick production. Brick manufacture is limited only to the warmer months of the year while sludges are produced continuously on different effluent treatment devices, so they have to be stored till further processing. For this reason it is essential that they do not undergo any significant chemical decomposition during storage time.

In our experiment the sludge from a tissue papermill was tested for its stability. It was stored for several weeks both in winter and summer period in a 2 m high pile in an open but covered place. Different leachable organic and inorganic compounds indicating possible ongoing deterioration processes as well as pH value, redox potential, temperature, humidity and dry matter content were evaluated weekly in water extracts of homogenized sludge samples. According to the test results the material may be considered as chemically stable as there was practically no emission of odorous and toxic compounds such as H₂S, NH₃ and butyric acid despite prolonged storage times and elevated environmental temperatures.

Összefoglalás

A papíriparban hulladékként keletkező iszapok kémiai összetételüknél fogva felhasználhatók a téglagyártás nyersanyagaként.

A téglagyártás az év melegebb hónapjaira korlátozódik, az iszap viszont folyamatosan keletkezik a különböző szennyvízkezelő berendezésekben, így az iszapot a további feldolgozásig tárolni kell. Ezért lényeges, hogy a tárolási idő alatt az iszap ne menjen át jelentős kémiai bomlásra.

A kísérleti munka során egy tissue papírgyárból származó iszap stabilitását vizsgálták. Több héten át tárolták mind téli, mind nyári időszakban 2 m magas halomban szabadtéri, de fedéllel ellátott helyen.

Hetente végeztek méréseket a homogenizált iszapminták vizes kivonatából, figyelték az oldható szerves és szervesetlen anyagok mennyiségét, amelyek jelzik, ha esetleg bomlási folyamatok mennek végbe; mérték a pH értéket, a redoxi potenciált, a hőmérsékletet, a nedvességtartalmat és a szárazanyag-tartalmat.

A kísérleti eredmények alapján az anyag kémiaileg stabilnak tekinthető, mivel gyakorlatilag nem volt megfigyelhető szagos vagy mérgező vegyületek, pl. H₂S, NH₃, vajsav kibocsátása, a hosszas tárolási idők és a nagy környezeti hőmérséklet ellenére sem.

Bevezetés

A papíriparban nagy mennyiségű szennyiszap keletkezik az elfolyó vizek különböző mechanikai, vegyi és biológiai kezelésének eredményeként. Az iszap mennyisége és kémiai összetétele függ a gyártott papír fajtájától, a fajlagos frissvíz-fogyasztástól és az alkalmazott szennyvízkezelési módszertől. Általában a szilárd hulladékok mennyisége a gyártott papír 3-9%-ának felel meg.

A papírhulladékok feldolgozásakor keletkező papíriszap fő összetevői általában farostok és cellulózrostok, különféle szintetikus szerves anyagok, valamint töltőanyagok és pigmentek, pl. kaolin, talkum és kalciumkarbonát.

A szerves és szervesetlen anyagok aránya változó, a nyomópapírok és kartonok gyártásánál általában a szervesetlen összetevők dominálnak, míg a csomagolópapír gyártásánál a nagyobb szervesanyag-tartalmú iszapok a jellemzőek.

*Elhangzott a Fehérmíves Napokon, Sopron, 2004. aug. 27-én

Az esetek többségében az iszap nedvességtartalma 30-40%, ezért a további feldolgozás előtt az iszapot néhány % nedvességtartalomra kell vízteleníteni.

Az utóbbi években hatalmas mennyiségben helyeztek el papíriszapot hulladéklerakókban, ami gyakran ökológiai problémákat okoz. A hulladéknak számító papíriszapok hasznosítása energianyerésre, vagy átalakításuk hasznos termékekké sokkal megfelelőbb gazdaságosági és környezetvédelmi szempontból.

A nagy rosttartalmú iszapok alkalmasak a papírgyáron belüli újrahasonosításra, vagy elégethetők energianyerés céljából.

A nagy szervesanyag-tartalmú iszapok felhasználhatók különböző mezőgazdasági célokra, míg a nagy szervesanyag-tartalmú iszapok építőanyagok és cement gyártásához használhatók. Az egyéb hasznosítási lehetőségek közé tartozik a komposztálás, talajtakaró papírok gyártása, szigetelő és tűzálló anyagok előállítás, üzemanyaggá való átalakítás, műtrágyák hordozóanyagoként való felhasználás.

Az is lehetséges, hogy közvetlenül az iszaptól, vagy annak elégetése után a hamuból visszanyerjék a töltőanyagokat. Nyilvánvaló, hogy a végső hasznosítási mód függ a hulladékanyagok fiziko-kémiai és mikrobiológiai jellemzőitől. A következő paraméterek alkalmazhatók a jellemzéshez: szárazanyag-tartalom, izzítási maradék, rosthosszúság-eloszlás, vízfelvevő képesség, viszkozitás, összenyomhatóság, kémiai összetétel, mikrobiológiai szennyezettség, vízbe kioldódó vegyületek, stb.

A különböző papírgyárak a felgyülemlett szilárd hulladékokat technológiai lehetőségeiknek és szükségleteiknek megfelelően kezelik. Az általános hozzáállás az, hogy a papíriszapot ne hulladékként kezeljük, hanem másodlagos nyersanyagként [1,2,3]. Jól ismert, hogy a papíripari szilárd hulladékok hatékonyan hasznosíthatók az építőiparban és a cementgyártásban. Az erre való alkalmasság függ a jelenlévő szervesanyagok mennyiségétől és típusától. A hamuból nyert szilikátok és a kalcium karbonát ugyanúgy viselkednek, mint a cementgyártás egyes nyersanyagai, így alkalmasak azok helyettesítésére. A gyártási folyamat során a szilárd hulladék

szervesanyag-tartalma elég, míg szervesetlen maradéka beépül a termékbe, pl. a cement klinkerbe.

A téglagyártás esetében a nyersanyag 10-17 %-át képezheti a papíriszap, amelynek rosttartalma javítja a téglák flexibilitását, így azok kevésbé hajlamosak a repedésre. A téglagyártás szezonális, és az év melegebb hónapjaira korlátozódik, a szilárd hulladék azonban az egész év során folyamatosan keletkezik. Ezért a további felhasználásig a papíriszapot tárolni kell. Fontos, hogy a tárolási idő alatt az összegyűlt iszap stabil maradjon, azaz ne menjen végbe olyan mértékű elbomlás, amelytől az iszap alkalmazhatlanul válik téglagyártási nyersanyagnak [4,5,6,7].

A kutatás célja az volt, hogy megállapítsák, romlik-e jelentősen egy tissue papír gyártásából származó papíriszap minősége többhetes szabadban, fedél alatt végzett tárolás során nyári, illetve téli időszakokban, és hogy az esetleges kémiai változások ellenére alkalmas-e még téglagyártásra.

Kísérleti rész

A frissen keletkezett hulladék iszapot a tissue papírgyárból egy kisebb kommunális hulladéklerakóba szállították, csak egy tetővel és 3 fallal védve. Először az ún. téli kísérletre került sor, amely január végétől március közepéig tartott, összesen 8 héten át. A második kísérlet a nyári volt, amely 5 hétig tartott júliusban és augusztusban. Egy kiegészítő kísérletre is sor került novemberben, így a teljes kísérleti idő 18 hét volt.

Mintavétel

Az iszaptól mintákat vettek a kémiai vizsgálatokhoz, először a halmok kialakításakor, azután pedig 7 naponként, a kísérlet végéig. Az anyagból véletlenszerűen vettek mintát, egyidejűleg a felületről és 50 cm-es mélységből, egy dugattyús fémcső segítségével.

A mintavételezés idején rendszeresen feljegyezték a környezet hőmérsékletét, valamint az iszaphalom tetejétől 5 cm és 50 cm mélységben mért hőmérsékletet.

Kémiai vizsgálatok

Az iszapminták homogenizálását követően meghatározták azok szárazanyag-tartalmát, valamint a szervetlen és szerves összetevők mennyiségét, a szabványos mérési módszereknek megfelelően.

Vizes kivonatokat készítettek azért, hogy ezekből meghatározzák a vízbe kioldódó szervetlen kénionokat és az illó szerves savakat, amelyek jelzik a mikrobiológiai bomlást.

5%-os ionmentesített vizes szuszpenziót 1,5 órán át keverték és átszűrték szűrőpapíron (kék szalagos).

A kivonatból az alábbi paramétereket határozták meg:

- pH érték
- redoxi potenciál
- szulfát, szulfid, tioszulfát, szulfid, klorid, oxalát, nitrát, foszfát és karbonát
- hangya-, ecet-, propion-, vaj-, tej- és glikolsav

A szervetlen ionok és a kis molekulatömegű szerves savak koncentrációját Metrohm 761 Compact IC ion kromatográfion mérték az alábbi kísérleti körülmények között:

anionok elemzése

kolonna: Metrosep Anion Dual 2; eluens: 2,0 mmol NaHCO_3 /1,8 mmol Na_2CO_3 , 15% (v/v) acetone; áramlási sebesség: 0,8 ml/perc; inhibitor oldat: 50 mmol H_2SO_4 ; befecskendezett mennyiség: 20 μl ; detektor: vezetőképességi detektor.

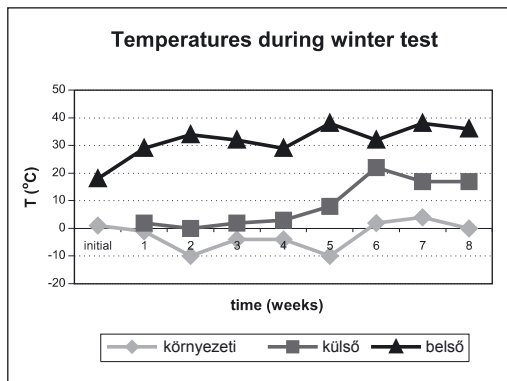
szerves savak elemzése

kolonna: Metrosep Organic acids; eluens: 0,5 mmol HClO_4 ; áramlási sebesség: 0,5 ml/perc; inhibitor oldat: 10 mmol LiCl ; befecskendezett mennyiség: 20 μl ; detektor: vezetőképességi detektor.

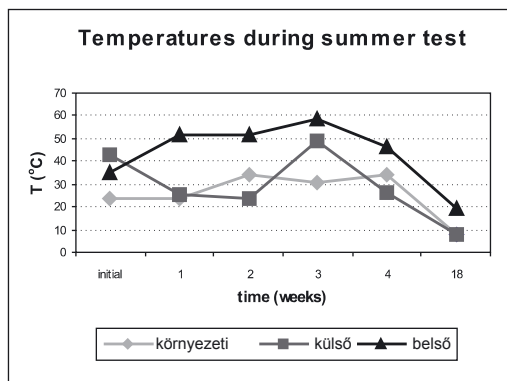
Az egyes vegyületek koncentrációját a megfelelő standard oldatok kalibrációs görbéiből számították ki. Az eredményeket az abszolút száraz iszap 1 grammjára számítva mg-ban adták meg.

Eredmények és értékelésük

Az 1. és 2. ábrákon vannak feltüntetve a mért környezeti hőmérséklet, valamint az iszaphalmok belső és külső hőmérséklete.



1. ábra. A hőmérsékletek a téli kísérlet során (hetenként)



2. ábra. A hőmérsékletek a nyári kísérlet során (hetenként)

A téli kísérlete során a levegő hőmérséklete az utolsó 3 hét kivételével mindig 0°C alatt volt. Ebben az időszakban az iszaphalom külső hőmérséklete is folyamatosan nőtt, a kísérleti időszak végére 17°C-ot ért el. A halom belső hőmérséklete a kezdeti 18°C-ról 29-38°C-ra nőtt. A nagyobb hőmérsékletet az okozta, hogy a halomban a szerves összetevők enyhe mikrobiológiai bomlása ment végbe (1. ábra).

A nyári kísérletek során a levegő hőmérséklete általában 30°C fölött volt.

Az utolsó mérést novemberben végezték, amikor az érték 8°C volt. A halom külső hőmérsékletének értéke 24 és 49°C között változott,

ami a forró nyári időjárásnak tudható be. A halom belső hőmérsékletének maximuma 59°C volt, és novemberben 19°C-ra csökkent. A halom belsejében mért nagyobb hőmérsékleteket, akárcsak a téli kísérletek esetében, a fokozott mikrobiológiai tevékenység okozta (**2.ábra**).

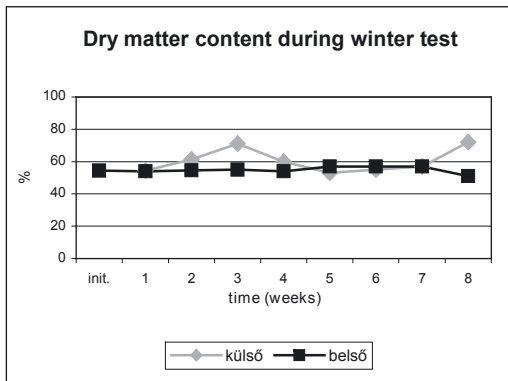
Az átlagos szárazanyag-tartalom a halom tetején 60%, a halom belsejében 55% volt a téli kísérletekben (**3.ábra**). A szárazanyag 71%-a szervetlen vegyületekből (kaolin, karbonát), 29%-a szerves anyagokból állt. Összetétele a kísérlet során nem változott. A mérési eredményeket a **3. és 4. ábra** mutatja be.

A nyári kísérletben nőtt a szárazanyag-tartalom a halom felszínén és belsejében, a nagyobb környezeti hőmérséklet miatt. A téli kísérlettől eltérően itt nőtt a szárazanyagban a szervetlen vegyületek aránya, míg a szerves-

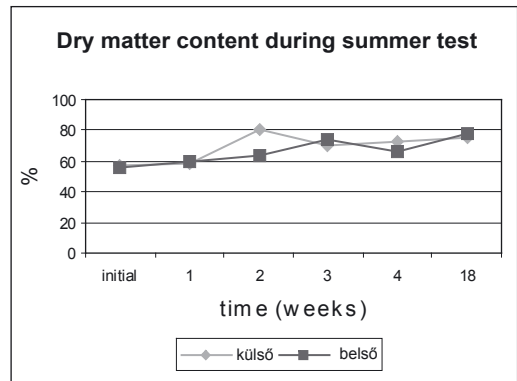
anyag aránya csökkent, ami arra utal, hogy intenzívebb lett a mikrobiológiai tevékenység. Az egyes mérési eredmények az **5. és 6. ábrán** láthatók.

A vizes kivonatokból mért redoxi potenciál és pH értékek azt mutatják, hogy a rendszer stabil. A pH érték semleges, vagy enyhén lúgos (7,1-8,0 közötti értékek), a redoxi potenciál pozitív, télen nagyobb (80-165 mV), nyáron kisebb (43-125 mV). Szinte semmi különbség nem volt a halom külső és belső részéből vett minták értékei között. Az eredmények arra utalnak, hogy nem ment végbe lényeges biológiai bomlás.

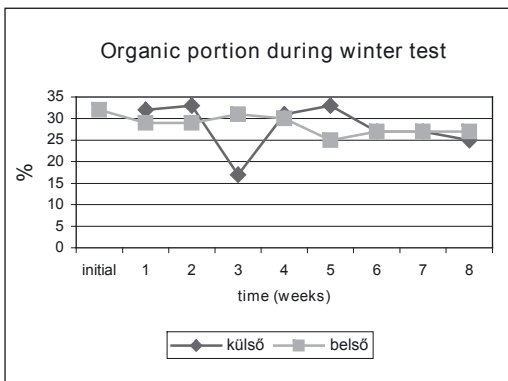
A szervetlen anionok koncentrációja kicsi volt, a legnagyobb koncentrációban a karbonát, szulfát és klorid ionok fordultak elő, míg a nitrát, foszfát és oxalát koncentráció egy esetben sem érte el a 0,05 mg/g értéket.



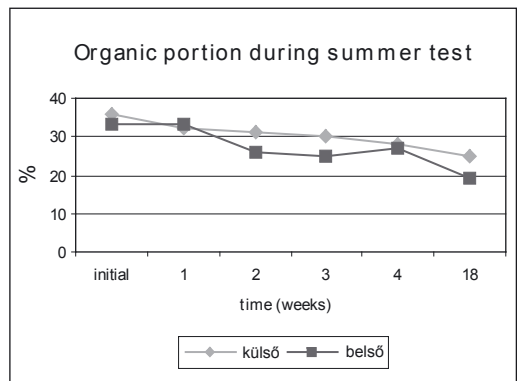
3. ábra Szárazanyag-tartalom (téli kísérlet, heti mérések)



5. ábra. Szárazanyag-tartalom (nyári kísérlet, heti mérések)



4. ábra Szervesanyag aránya (téli kísérlet, heti mérések)



6. ábra. A szervesanyag aránya (nyári kísérlet, heti mérések)

Kénvegyületek, úgmint szulfít, tioszulfát és szulfid nem voltak kimutathatók, ami azt jelenti, hogy nem volt érzékelhető olyan anaerob bomlás, ami erősen mérgező H_2S kibocsátásához vezet.

A klorid- és szulfát- meghatározások eredményeit a 7., 8., 9. és 10. ábrák mutatják be.

Az összes érték 1 mg/g alatt volt.

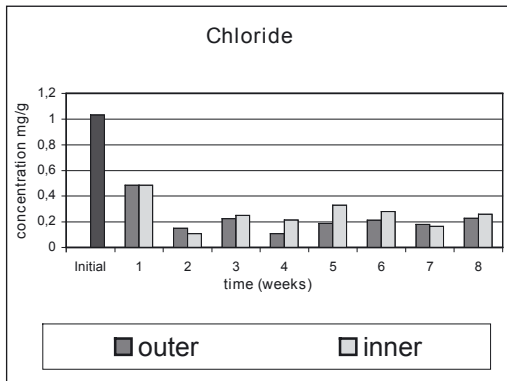
A karbonátértékek nagyobbak voltak, általában 0,8 és 3,7 mg/g között változtak. Ez a három anion a különböző papírgyártási nyersanyagokból származik, és általában megtalálható a technológiai vizekben oldva, a ppm (1 milliomodnyi) koncentráció tartományban.

A kibocsátott illó szerves savak összes mennyisége kisebb volt a téli kísérlet során, amikor soha nem volt több 1,4 mg/g-nál. A legnagyobb értéket a kísérlet elején, az első és a második

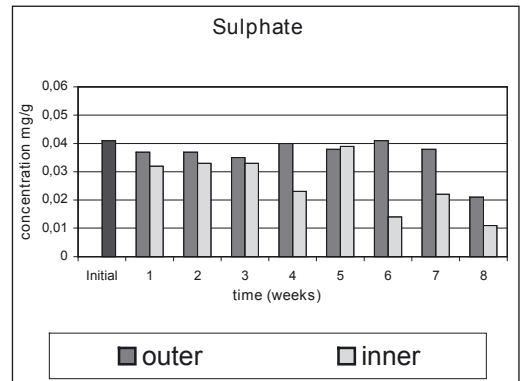
héten mérték. Ezután a koncentrációk lassan állandósultak. Ecetsavat és tejsavat mutattak ki nagyobb mennyiségben, vajsav nem keletkezett, így nem volt kellemetlen szagkibocsátás (11. ábra).

A nyári kísérletben nagyobbak voltak az egyes koncentrációk, amire számítani is lehetett, mivel a meleg időjárás felgyorsította a mikrobiológiai tevékenységet. A legnagyobb értéket az első hét után mérték, ez 7,8 mg/g összes kibocsátott szerves savnak felelt meg.

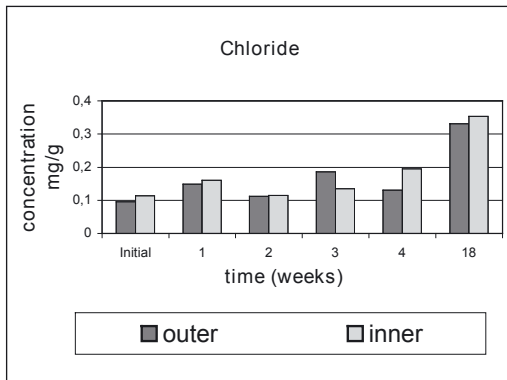
Ezen belül ecet-, tej- és propionsavból volt a legtöbb. A kísérlet vége felé a koncentrációk jelentősen csökkentek, 0,1 mg/g körüli végső értéket érve el. Fontos, hogy a kibocsátott vajsav mennyisége mindig kevesebb volt mint 0,2 mg/g, így nem okozott kellemetlen szagot (12. ábra).



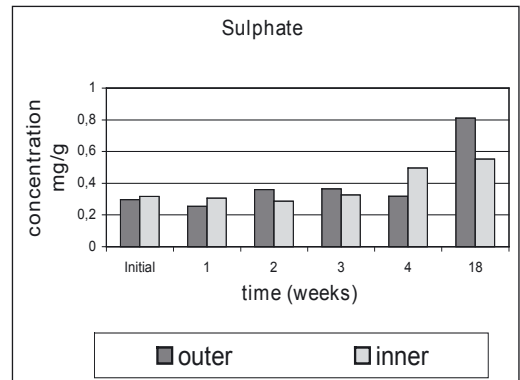
7. ábra. Klorid-koncentráció a külső és a belső térben (téli kísérlet, hetenkénti mérés)



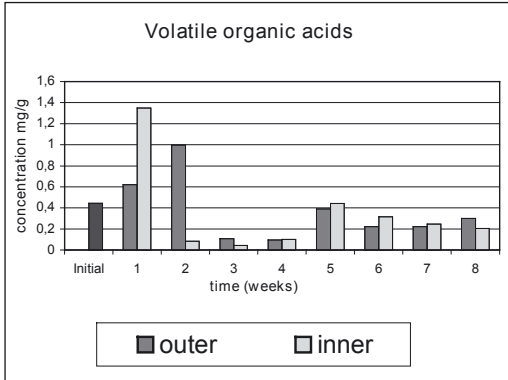
9. ábra. Szulfát-koncentráció a külső és a belső térben (téli kísérlet, hetenkénti mérés)



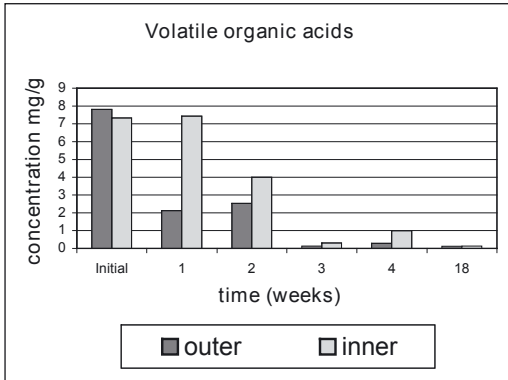
8. ábra Klorid-koncentráció a külső és a belső térben (nyári kísérlet, hetenkénti mérés)



10. ábra Szulfát-koncentráció a külső és a belső térben (nyári kísérlet, hetenkénti mérés)



11. ábra. Az összes kibocsátott illó szerves sav a külső és a belső térben (téli kísérlet, hetenkénti mérés)



12. ábra. Az összes kibocsátott illó szerves sav a külső és a belső térben (nyári kísérlet, hetenkénti mérés)

Az iszapminták vezékvonatainak kémiai összetétele alapján megállapítható, hogy az iszap halomban nem mentek végbe jelentős kémiai és mikrobiológiai változások sem a téli, sem a nyári kísérlet során.

Következtetés

A papírgyártásból származó hulladék iszap nem ment át jelentős bomlási folyamaton a néhány hetes téli és nyári tárolás során. Bár a bomlási folyamat nyáron kifejezettebb volt a jóval magasabb hőmérséklet miatt, nem ment végbe kellemetlen szagú vagy mérgező gázok kibocsátása a környezetbe. A keletkezett illó szerves savak koncentrációja túl kicsi volt ahhoz, hogy rossz szagot okozzon. A legtöbb gondot a vajsav okozhatná, amely csak nyomokban volt kimutat-

ható a nyári kísérletben. Mérgező H_2S kibocsátása nem volt észlelhető. A szerves anyagok, úgymint a cellulózrostok lebomlása miatt az iszap szerves-anyag tartalma fokozatosan csökkent. A nagy molekulatömegű szervesanyagok lebomlottak illó zsírsavakká.

A kísérleti eredményekből jól látható, hogy a papírgyártási hulladékiiszap agyaggal együtt felhasználható a téglagyártáshoz.

Hivatkozások

1. *M. Kamon et al.*, Unsaturated hydraulic characteristics for compacted sludges as landfill cover, 5th international workshop on the use of paper industry sludges in environmental geotechnology and construction, Manila, 23-24 May 2001, 38-48

2. *W. J. Frederick et al.*, Energy and materials recovery from recycled paper sludge, Tappi J. 79 (1996) 6, 123-131

3. *H. K. Moo-Young et al.*, The future of paper industry waste management, 3th International workshop on the use of paper industry sludge in environmental geotechnology and construction, Espoo, 1-4 June 1999, 62-84

4. *J. Hinshelwood et al.*, Paper sludge landfill stability and sludge stabilization, 2002 International environmental conference and exhibition, Montreal, 6-10 April 2002, Session 25

5. *A. N' Dayegamiye et al.*, Paper mill sludges (biosolids) application in agriculture: agronomic and environmental impacts, 2002 International environmental conference and exhibition, Montreal, 6-10 April 2002, Session 44

6. *D. O. Tenorio*, Generation and characterization of paper mill sludge, 5th international workshop on the use of paper industry sludges in environmental geotechnology and construction, Manila, 23-24 May 2001, 15-22

7. *A. Fourie*, Two examples illustrating the importance of correctly characterizing the engineering properties of paper mill sludge, 5th International workshop on the use of paper industry sludges in environmental geotechnology and construction, Manila, 23-24 May 2001, 26-34

Fordította: Károlyiné Szabó Piroska

Short time wetting and water take-up of secondary fibres reactivated with enzymes^{*}, ^{**}

Alex Hernádi, István Lele – Paper Research Institute, Budapest

Introduction

Wetting of the paper surface and the take-up of water-based printing inks are very important properties for the utilization of paper made from secondary fibres. It is well known that wetting of fibres and papers gradually decreases during repeated usage of the fibres for paper production. This phenomenon is named hornification of the fibre surface. During hornification fibre loses its ability to be wetted or at least absorption capacity in respect of liquid water is limited. The water take-up is in correlation with pore structure. During hornification pores existing in and between fibres are closed. The extend of closure of the pores depends on the condition in which paper was produced and utilized.

The more rigorous was the condition in which the paper used the more would be the hornification and such way swelling and wetting of the fibres would be more and more limited.

To restore ability of hornified fibres to swell again and to regain fibre – fibre bonding strength is very important question. It was believed that the paper surface can be reactivated among others by enzymatic treatment during which enzyme removes from the surface of fibres materials resisting to wetting and water penetration.

Experiments

Inactivation of the paper surface was performed by thermal treatment at elevated tem-

^{*}Paper was presented on the Paper Physics Seminar in Trondheim, June 21 – 24 2004.

^{**}A magyar változat a *Papírpap* 5. számának 192. oldalán jelent meg.

perature (105°C) for different time (8, 24, 72 hours) as it is using in artificial ageing test.

Two types of paper were investigated:

- commercially available printing paper (100% virgin fibre, PCC filler, synthetic sizing agent (ASA), surface treatment on size press with starch)
- a base paper for corrugated boxboard (100% secondary fibres, no filler, no sizing, only surface treatment with starch).

These two papers were thermally treated for the imitation of hornification after which enzymatic treatment was performed.

Two types of enzymes were used namely an amylase enzyme (GAMALPHA G 120) and a cellulase enzyme (PERGALASE A 40) both are hydrolyzing enzymes which can interrupt α -1-4 or β -1-4 glucosidic bonds.

After thermal treatment itself and after enzymatic action as well the following parameters were measured: surface wetting ($Cobb_{60}$), water take-up after soaking in water for different time, swelling in water, suction time of water drops by paper, water take-up in vertical position (Klemm test) and a short time water penetration through paper sheet measured on the penetration dynamic analyzer (PDA) of Műtek.

Results and discussion

The measured parameters are listed in table 1 and table 2 for thermally treated as well for enzymatically treated papers. Table 1 shows the results of measurement for packaging paper and table 2 shows the same in case of printing-writing paper.

Table 1. Interaction of packaging paper with water

No enzyme treatment

Thermal treatment, h	Cobb ₉₀	Water take-up by immersion g water/g paper				Water suction by Klemm, mm, 10 min.	Swelling,%*				Suction of water drop, s
		5 min	10 min	30 min	60 min		5 min	10 min	30 min	60 min	
0	102	0,92	0,96	1,05	1,15	9	13,6	16,2	21,0	22,1	394
8	95	0,94	0,95	1,00	1,08	4	18,5	16,1	19,5	20,1	703
24	64	0,85	0,87	0,91	0,97	2	9,7	9,9	13,3	14,0	967
72	31	0,75	0,77	0,82	0,83	1	7,7	8,3	12,3	12,7	1961

* - calculated from the changing in thickness

Enzyme treatment with cellulase**

Thermal treatment, h	Cobb ₉₀	Water take-up by immersion g water/g paper				Water suction by Klemm, mm, 10 min.	Swelling,%*				Suction of water drop, s
		5 min	10 min	30 min	60 min		5 min	10 min	30 min	60 min	
0	159	1,34	1,36	1,37	1,52	26	15,4	17,6	17,9	21,9	50
8	124	1,07	1,07	1,14	1,30	23	18,5	16,8	19,3	22,3	137
24	120	1,10	1,16	1,21	1,24	18	22,1	21,1	22,7	25,2	202
72	127	0,91	0,95	0,99	1,06	17	13,6	13,2	18,0	20,3	266

** - Pergalase A40 0,5%, 50°C, 60 min, pH 5

Enzyme treatment with amylase***

Thermal treatment, h	Cobb ₉₀	Water take-up by immersion g water/g paper				Water suction by Klemm, mm, 10 min.	Swelling,%*				Suction of water drop, s
		5 min	10 min	30 min	60 min		5 min	10 min	30 min	60 min	
0	149	1,34	1,36	1,51	1,62	28	30,8	30,8	28,8	33,5	61
8	128	1,23	1,24	1,32	1,35	22	21,6	23,6	25,0	27,1	109
24	115	1,10	1,08	1,10	1,19	20	14,5	21,2	25,4	26,5	125
72	118	0,95	0,99	1,05	1,10	19	15,1	14,4	21,1	21,9	174

*** - Gamalpa P120 0,5%, 50°C, 60 min, pH 5

Table 2. Interaction of printing-writing paper with water

No enzyme treatment

Thermal treatment, h	Cobb ₉₀	Water take-up by immersion g water/g paper				Water suction by Klemm, mm, 10 min.	Swelling,%*				Suction of water drop, s
		5 min	10 min	30 min	60 min		5 min	10 min	30 min	60 min	
0	23	0,85	0,66	0,70	0,67	0	22,0	23,5	28,5	30,5	6000
8	28	0,89	0,74	0,80	0,84	1	26,5	28,0	28,7	30,8	3375
24	35	0,74	0,79	0,80	0,82	1	24,8	25,3	27,5	28,3	1807
72	61	0,74	0,79	0,81	0,83	2	20,6	21,6	26,5	24,8	967

* - calculated from the changing in thickness

Enzyme treatment with cellulase**

Thermal treatment, h	Cobb ₉₀	Water take-up by immersion g water/g paper				Water suction by Klemm, mm, 10 min.	Swelling,%*				Suction of water drop, s
		5 min	10 min	30 min	60 min		5 min	10 min	30 min	60 min	
0	86	0,95	1,01	1,01	1,06	21	20,1	22,6	23,7	24,3	243
8	88	0,97	0,99	1,06	1,10	22	18,8	20,5	23,5	22,3	320
24	84	1,03	1,03	1,08	1,18	23	22,7	22,1	21,0	23,5	368
72	104	1,07	1,07	1,17	1,14	33	14,5	17,0	20,8	23,2	354

** - Pergalase A40 0,5%, 50°C, 60 min, pH 5

Enzyme treatment with amylase***

Thermal treatment, h	Cobb ₉₀	Water take-up by immersion g water/g paper				Water suction by Klemm, mm, 10 min.	Swelling,%*				Suction of water drop, s
		5 min	10 min	30 min	60 min		5 min	10 min	30 min	60 min	
0	103	1,10	1,17	1,26	1,33	31	26,9	24,2	27,2	27,2	54
8	103	1,23	1,28	1,30	1,33	37	24,4	24,0	24,0	24,5	78
24	105	1,21	1,25	1,30	1,31	36	23,8	24,0	23,7	25,0	80
72	98	1,20	1,20	1,22	1,26	39	29,9	34,4	34,9	36,9	86

*** - Gamalpa P120 0,5%, 50°C, 60 min, pH 5

Action of thermal treatment on the wetting of papers

Comparing the data in table 1 and table 2 it can be seen that the two investigated papers behave differently when they were subjected to the thermal treatment. Writing-printing paper due to the thermal treatment became more accessible to the water and all measured parameters increased except for swelling in water which decreased. This behaviour can be explained by destruction of the sizing on the paper surface which resisted to the water penetration in the original paper. Contrary to these findings packaging paper (see table 1) gradually lost its capability to be wetted: Cobb₆₀ value, water take-up by immersion, water suction in vertical position, swelling and the velocity of water drop suction decreased.

The shape of the short time wetting curves measured on the PDA instrument shows differ-

ences in wetting of original and hornified papers as it seen on **fig.1** for packaging paper and on **fig.2** for printing-writing paper. The differences in short time wetting for packaging paper due to thermal treatment are more clear than for printing-writing paper.

Action of the enzymatic treatment on the wetting properties

Looking on the data in table 1 and 2 it can be seen that due to the enzymatic treatment independently of the type of the enzyme and the sort of the paper the wetting properties in all cases have been improved very significantly. For instance Cobb₆₀ value raised by 50-80%, swelling by 100-150%, water take-up by immersion from 0,9-1,1g H₂O/g paper to 1,5-1,6g H₂O/g paper, Klemm value from 4-9 mm to 18-39 mm, velocity of the take-up of water drops by 3-5 times.

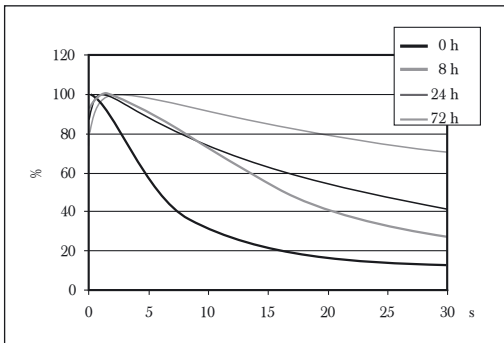


Fig. 1. Short time wetting of packaging paper thermally treated

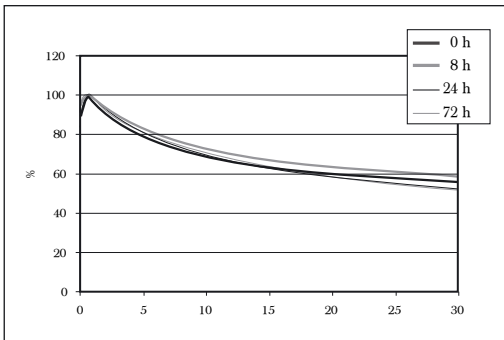


Fig. 2. Short time wetting of writing-printing paper thermally treated

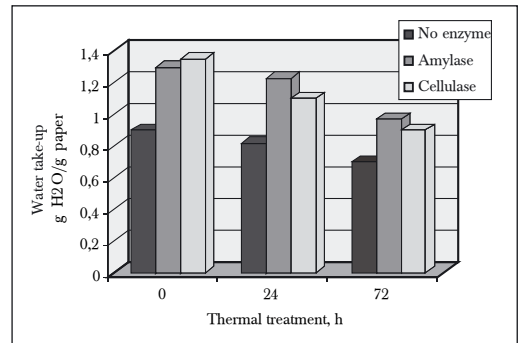


Fig. 3. Water take-up of packaging paper after 10 min. immersion

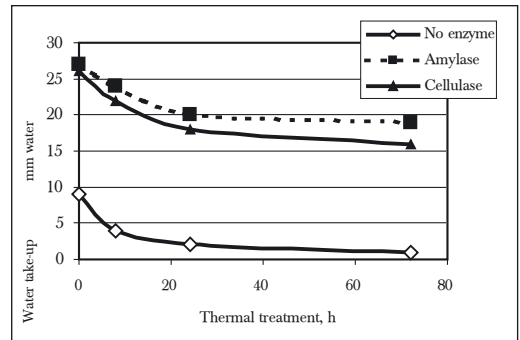


Fig. 4. Water take-up of packaging paper in Klemm device

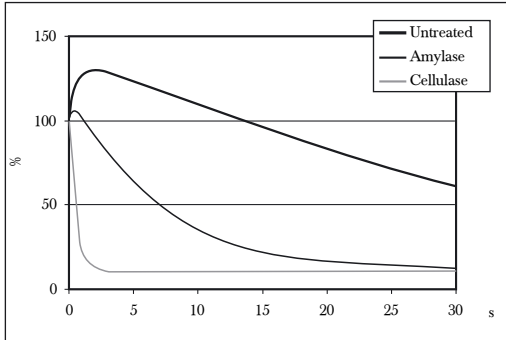


Fig. 5. Short time wetting of packaging paper enzymatically treated

The examples of the changing of measured parameters are demonstrated on **fig. 3** and **fig. 4**.

The change in PDA curves due to enzymatic treatment is shown on **fig. 5** and **fig. 6**. It can be seen that enzymatic treatment can facilitate to more rapid penetration of the water through paper sheet cross section. Especially amylase acts rapidly.

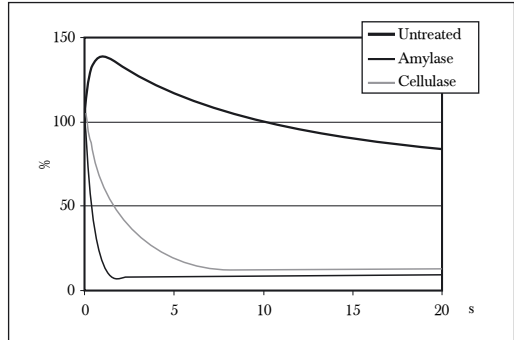


Fig. 6. Short time wetting of writing-printing paper enzymatically treated

Conclusion

Enzymatic treatment of paper used of improvement for wetting properties of secondary fibres can facilitate faster and better repulping of waste paper during papermaking.

By means of enzymatic treatment the fibre surface is cleaned as chemical aids and fines are removed from it and the possibility of fibre bonding is restored and the paper produced from these fibres will be stronger.

Hírek a tudomány világából

(A papíripari K+F aktuális eseményei)

COST E23 akció ülése Budapesten és EPPIC-összejeövetel Pozsonyban

Budapesten tartotta soron következő ülését a COST E23 „Biotechnológia a cellulóz-papíriparban” c. akció ez év április 26-27-én. Az ülésen 14 ország 32 kutatója vett részt. Az ülés helyszíne a BME Mezőgazdasági Kémia Tanszéke (MGKT), illetve a második napon a Papíripari Kutatóintézet volt. Az akció igazgatótanács ülésén (MC) áttekintették az akció helyzetét, az eddig elvégzett feladatokat, valamint döntés született az akció záró konferenciájának helyéről és idejéről.

Értékelés hangzott el a rövid tudományos tudományutak végrehajtásáról, illetve az elnöklő *Liisa Viikari* professzor asszony, az akció veze-

tője felhívta a figyelmet a további tudományutak lehetőségére. Magyar részről a BME MGKT-ének kutatói, illetve doktoránsai már eddig is éltek a rövid tudományutak lehetőségével és Svédországban, illetve Finnországban tanulmányokat folytattak a cellulóz- és papíriparban alkalmazható enzimek kutatásával kapcsolatban. A jelenlegi felhívásnak eleget téve, két fiatal kutató folytat tanulmányokat Hollandiában a papírszap enzimatikus lebontásával kapcsolatosan.

Az igazgatótanács ülése után a kutatók az akció egyes munkacsoportjában számoltak be kutatási eredményeikről.

Az enzimek előállításával kapcsolatos munkacsoportban 2 spanyol, 1 angol és 1 magyar előadás hangzott el.

F. J. Pastor a barcelonai egyetemről a *Paenibacillus* sp BP23-ból származó Cel 9B és a Cel 48C bakteriális celluláz enzimek közötti szinergetikus hatásról számolt be.

Kamondi Szilárd, Lele István, Kovács Kornél, Hernádi Sándor és Závodszy Péter Magyarországról, az MTA Enzimológiai Intézete, illetve a Papíripari Kutatóintézet részéről a *Termotoga maritima* moszatból származó xilanáz enzim klónozásáról, kinyeréséről és a szalmacellulóz fehéritésében való alkalmazásáról számoltak be.

T. Keshavarz a londoni Westmonter egyetemről a laccase enzimek használatáról adott áttekintést, míg *A. T. Martinez* a madridi egyetemről az irányított mutagenézissel vizsgált peroxidos enzimekkel végbemenő szubsztrát oxidáció mechanizmusát tanulmányozta.

Az előadásokat követő élénk vita után a résztvevők szünetet tartottak, majd ebéd után az enzimek hatásmechanizmusával foglalkozó munkacsoport számolt be kutatási eredményéről.

Miguel Gomez Spanyolországból a rostmódosításra használt cellulóz kötő domainekről beszélt a nem-hidrolitikus mechanizmus megértésével kapcsolatos eredmények vonatkozásában. Hasonló témakörben *Henry van der Valk* Hollandiából a cellulóz kötő domaineinek szerepe az enzimatikus rostkezelés során címen tartott előadást.

Peter Biely Szlovákiából az endo- β -1,4 – xilanázok kutatásának jelenlegi állapotáról számolt be, majd *Hans-Peter Call* Ausztriából a cellulózrostok fehéritése és mázolósa során alkalmazható újabb mesterséges enzimekről beszélt.

Az enzimek hatásmechanizmusával kapcsolatos munkacsoport előadását Maijen Tenlanen (Finnország) tartotta a TEMPO oxidált cellulózok *Trichoderma reesi* gombából nyert cellulózzal való kezelésekor kapott eredményekről.

Ezt követően az enzimek gyakorlati alkalmazásáról két előadás hangzott el *Alenka Ivanus* (Szlovénia), illetve *Karl Messner* (Ausztria) részéről.

A COST E23 ülés második napján a résztvevők meglátogatták a Papíripari Kutatóintézetet, illetve a Dunapack Rt. Csepeli Csomagolópapírgyárát. A Kutatóintézetben *Károlyiné Szabó Piroska* igazgató asszony ismertette az intézet főbb témáit, kapcsolatrendszerét, részvételét a nemzetközi kutatásban, majd a Dunapack Rt részéről *Dr. Hamar János* termelési igazgató mutatta be a Dunapack szervezeti felépítését, termelési profilját, üzletfilozófiáját. Ezután a résztvevők megtekintették a Csepeli Csomagolópapírgyár anyagelőkészítő rendszerét és papírgépeit.

A látogatók elismeréssel nyilatkoztak a kutatóintézetben, illetve a papírgyárban tapasztalatról, sok sikert kívánva a további munkához.

Az EPPIC* soron következő ülését Pozsonyban tartotta

Az európai cellulóz-papíripar további versenyképességének növelése létrehozott hálózat (EPPIC) soron következő eszmeconferenciájára 2004. május 19-21 között került sor a szlovák papíripari kutatóintézet szervezésében (VUPC) Pozsonyban. Az összejövetelen 7 országból 22 fő képviseltette magát. Az első nap a hálózat végrehajtó bizottsága ülésezett, ahol előkészítették az akció záróeseményeivel kapcsolatos teendőket, melyre ez év augusztus végén, Magyarországon került sor a Fehérműves napokkal egyidőben, Sopronban. [Papíripar XLVIII(5)174(2004)]

Az összejövetel második napján a résztvevők látogatást tettek a TENO tissue-papírgyárban Zsolnán. A papírgyár két önlevegő papírgéppel üzemel, melyek szélessége 5,5 m, gépsebességük 700-800 m/perc. Az egyik papírgép tisztán primer rostot használ, míg a másik gépen festékmentesített rostból állítják elő a papírt. A gyárhoz komplett feldolgozóüzem is tartozik. A gyár összkapacitása 70 e t/év, fő gyártmányprofilja konyhai törülköző, szalvéta, illetve toalettpapír. A gyár 100%-ban magánkézben van, tulajdonosa egy délvidékről származó magyar.

*European Pulp and Paper Industry more Competitive

Az összejövetel harmadik napján a szlovák papíripari kutatóintézetben néhány érdekes előadást hallhattak a résztvevők a jelenleg futó kutatási témákról.

Gabriella Szeifeva a VUPC munkatársa néhány nem konvencionális egynyári növény (disznóparaj, csicsóka, hegyispenót) lehetséges cellulóz forráskénti felhasználásáról számolt be, összefüggésben az EU 6 keretprogramjában indítandó, az UMIST (Anglia Manchester) által koordinált projekttel. Megállapította, hogy a búzaszalmával összehasonlítva az újabb nyersanyagból előállított rostcellulóz kémiai-mechanikai tulajdonságai kedvezőtlenebbek, kivéve a csicsókát. Ebből a nyersanyagból megfelelő rostanyag állítható elő, amennyiben a bélsugársejtek eltávolítása megoldódik.

Stanley Dorosamy – TNO (Hollandia) nagyon érdekes előadást tartott a kutatás-fejlesztési trendekről a nemzetközi papíripart figyelembe véve. Váázolta a rövid- a közép- és a hosszútávú stratégiai kutatás ismérveit, összehasonlítva az USA és az EU kutatási politikáját.

Elena Bobu az Iasi egyetemről (Románia) egy amino – poliszaharid – a kitozán alkalmazásáról számolt be a papírok szilárdságának növelésére. Megállapította, hogy a kitozán mint biodegradálható adalékanyag sikerrel helyettesítheti a szintetikus polimereket. A kitozán kationos jellegénél fogva hasonlóan viselkedik, mint a kationos keményítő. Széleskörű használatának egyelőre magas ára szab határt.

Ezután *Dan Gavrilescu* szintén az Iasi egyetemről (Románia) a hullámpapírlémezek és a kész dobozok szilárdsági paramétereit közötti összefüggésekről tartott előadást. A vizsgált anyagok a Dunapack romániai gyárában (Rompac) alkalmazott hullámpapírlémezek és dobozok voltak.

Ezután *Hernádi Sándor* és *Lele István* a Papíripari Kutatóintézet (Magyarország) munkatársai számoltak be egy új igéretes módszerről, az elfolyó vizek oldott kémiai oxigén igényének (KOI) gyors meghatározásáról. A módszer lényege, hogy a vízben oldott oxigénfogyasztó anyagok mennyisége,

azok ultraibolya sugárzást elnyelő képessége alapján meghatározható. Különböző előkészítési technikákat alkalmazva, több mint három és fél hónapig tartó mintavétel alapján megállapítható, hogy a vizsgált vízminták UV abszorpciója és KOI igénye között lineáris kapcsolat áll fenn, a regressziós egyenes szórás koefficiense $r^2=0,925-0,880$ között van. A módszer segítségével a minták KOI értéke 1-2 perc alatt meghatározható, szemben a jelenleg alkalmazott bikromátos módszer 2-3 órás mérési idejével. A módszer egyetlen hátránya, hogy a mérések rutinszerű végzése előtt minden egyes vízfajta esetében kalibrációs görbe készítése szükséges.

A fenti előadás teljes terjedelemben a Papíriparban közlésre került [Papíripar XLVIII(4)142(2004)].

Ezután *Janja Zule* az IPC munkatársa (Szlovénia) a papírszap kémiai stabilitásával és szag kibocsátásának meghatározásával foglalkozott, különös tekintettel a papírszap talajfeltöltésre és vízzáró réteggént való alkalmazására. [Id.: jelen lapszámunk 218. oldalán].

Megállapította, hogy a papírszap megfelelő kezelés esetén alkalmas a talaj feltöltésre, abból káros anyagok nem szivárognak ki a környező talajba.

A cellulóz- és papíripari elektromos energia előállítás optimalizálásával kapcsolatos esettanulmányt ismertette *Luis Matos* Portugáliából. Összehasonlította a cellulózgyári regeneráló kazán, a kéreg- és iszapégető kazán, valamint a hagyományos olaj- illetve gázkazán műszaki-gazdasági paramétereit és javaslatot tett azok optimális kapcsolására.

Az utolsó előadásra *Jari Lappolainen*-t (Finnország) hívták meg, aki a papírgyártási folyamatok szimulációs technológiájával kapcsolatos tapasztalatokról és kihívásokról számolt be érdekesítő módon.

Ezután az akció vezetője *Badieritaki Paraskevi* (Görögország) az ülést bezárta, köszönetet mondva Stefan Bohacsek igazgató úrnak (VUPC, Szlovákia) a kitűnő szervezését és vendéglátását.

Hernádi Sándor