



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109610217 A

(43)申请公布日 2019.04.12

(21)申请号 201910039414.8

D21C 9/08(2006.01)

(22)申请日 2016.10.19

(62)分案原申请数据

201610912319.0 2016.10.19

(71)申请人 瑞辰星生物技术(广州)有限公司

地址 510530 广东省广州市广州高新技术产业开发区科学城开源大道11号B5栋1-2楼

(72)发明人 王祥槐 谢焱 张光林

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 曾银凤 万志香

(51)Int.Cl.

D21C 5/02(2006.01)

D21C 9/00(2006.01)

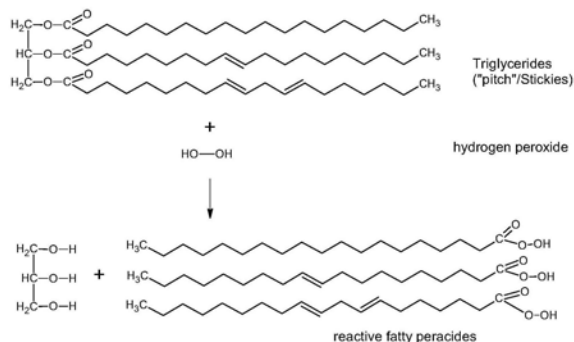
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物

(57)摘要

本发明公开了一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物,所述组合物的有效成分包括:i)具有过氧水解功能的生物酶;ii)过氧化氢和/或能够产生过氧化氢的前驱物;所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.1-200。本发明所述组合物可显著控制制浆造纸生产中胶粘物问题,特别是粘性物质的沉积,减少胶粘物对造纸可能带来的负面影响和危害,提高了造纸生产的效率和产品质量,降低能耗,为造纸企业节约了生产成本,提高了经济利润,且适用范围广。



1. 一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物,其特征在于,所述组合物的有效成分包括以下组分:

i) 具有过氧水解功能的生物酶,所述生物酶为过氧水解酶;

ii) 过氧化氢和/或能够产生过氧化氢的前驱物;

所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.1-200。

2. 根据权利要求1所述的一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物,其特征在于,i)中所述过氧水解酶为羧酸酯水解酶、硫酯水解酶、磷酸单酯水解酶、磷酸二酯水解酶、硫醚水解酶或多肽水解酶中的至少一种;及/或

ii)中所述能够产生过氧化氢的前驱物为能通过化学反应或酶学反应产生过氧化氢的化合物;所述酶学反应是能通过氧化酶催化的氧化酶底物和氧气或空气产生过氧化氢的反应。

3. 根据权利要求2所述的一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物,其特征在于,所述氧化酶为葡萄糖氧化酶、单胺氧化酶、黄原酸氧化酶、尿酸氧化酶、草酸氧化酶、半乳酸氧化酶、纤维素氧化酶、多酚氧化酶、脂肪醇氧化酶或脂肪醛氧化酶中的至少一种。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物,其特征在于,所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.1-30。

5. 根据权利要求4所述的一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物,其特征在于,所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.1-10。

制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物

[0001] 本申请为申请号为2016109123190、申请日为2016年10月19日、发明名称为“制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物及造纸方法”的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明属于制浆造纸技术领域,特别涉及一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物。

背景技术

[0003] 在纸张制造工业中,一个日益关注的领域是废纸的回收和二次利用;然而,从废纸或从用于处理废纸的工艺物流中去除杂质是能够再利用废纸的关键。在造纸过程中,有机污染物的沉积(又叫沉淀)对纸产品质量和造纸生产效率都十分不利,这一问题最主要的两个具体原因为树脂沉积和胶粘物沉积。其中,树脂沉积物的主要成分是天然存在于木材中并在制浆和造纸过程中释放出来的;从物理学角度来说,“树脂沉积物”通常由浆料中粘合剂材料(天然或人造的)的微观粒子形成而累积在造纸纸张或制浆设备上。而“胶粘物沉淀”通常是来源于再生纤维的浆料中的微粒,其主要化学结构特征是合成的胶水(adhesives)和热熔胶(hot melts)等粘合剂,包括但不限于:热熔融物、压敏性粘合剂(PSA)、乳胶和粘合剂。

[0004] 在过去,树脂和胶粘物的沉积现象在不同系统中具有各自典型的体现,这是由于当时造纸几乎只使用原生纤维或只使用再生纤维。为了控制这些彼此独立的问题,通常会有截然不同的处理化学品和应对策略。但是,近年来的趋势是在所有系统中都逐渐使用再生纤维,因此在发生“树脂沉积”的同时也会发生“胶粘物沉积”,造成胶粘物与树脂共同沉积的有机污染物沉积问题。

[0005] 这些沉积物很容易在储浆池壁、造纸机箱、U-形箱、造纸机导线、湿压机毛毡、烘缸毛毡、干燥罐和压光机组件中找到。有机污染物沉积不但会存留在系统的金属表面上,还会存留于塑料和合成表面上,对造纸生产造成不好的影响。例如在机器、毛毡、U-形箱箱和流浆箱部件上,不利于制浆或造纸,甚至影响运转效率,降低生产能力等。如果有机污染物沉积在造纸系统中的加工设备上,沉积在稠度调节器和其它探测器械上的有机污染物会造成这些部件无法正常使用,导致系统操作困难。此外,有机物沉积会造成纸面孔洞、污物和其它纸病,这些缺陷会使纸的质量下降,并无法用于后续工序,例如涂布、印染力日工或印刷。

[0006] 虽然可以对造纸机进行停机清洁,但是我们并不希望发生这种停机清洁,因为这会造成生产率的相应损失,而且当这些沉积物折断并混入纸张中时,这些污染物的存在又会更一步造成纸张质量的劣化。用于去除/控制胶粘物/污染物的机械方法包括分散、筛分和清洁。用分散将杂质粉碎成越来越小的微粒,直到它们在最终产物中是看不见的。令人遗憾地,当产物卷绕时,即使“看不见的”杂质的存在未能除去相邻层的互粘,并且这些杂质仍可显著地削弱产物的总外观。筛子和离心净浆器也可用于从纤维流中除去胶粘物、树脂和渣物,他们基于杂质和筛网的孔或狭槽的尺寸和形状差异,将纤维从杂质中分离。然而,筛

子不能除去小于筛孔或可足够变形以通过筛孔的杂质,这限制了筛子从杂质中分离纤维的效果。基于杂质和纤维的不同的比重,离心净浆器将纤维从杂质中分离。然而,当杂质和纤维的相对密度相似时,分离效果不好。

[0007] 粘性描述了杂质的粘合性能,通过减少杂质的粘性,可以明显减少在工艺过程中杂质粘附到造纸机金属丝及其他表面的倾向。以前减少杂质粘性的方法包括工艺物流的化学和机械处理。一些方法集中在使用可再浆化或可再生的粘合剂上。更多普遍的方法包括使用化学添加剂以改变杂质或使杂质去粘性。通常,所述化学添加剂包括硅酸盐矿物如滑石和膨润土,这些矿物和表面活性剂粘附在杂质的表面,因此改变了粘性材料的表面性质,从而减少粘性。然而,这些方法在脱粘性过程中使用矿物存在众多缺点,包括用量大、当暴露于剪应力时的效率损失,以及对其他操作和产物质量可能有负面影响等。

[0008] 美国专利US3,992,249公布了使用含25-85%疏水性基团的阴离子型乙烯聚合物控制有机物沉积,其中疏水性基团包括苯乙烯、甲基苯乙烯、长链脂肪烷基等,阴离子基团包括丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯磺酸等。非离子聚合物防粘剂作为控制树脂和胶粘物沉积的物质是本领域公知的,其被用于控制在制浆和造纸系统中的树脂和胶粘物的沉积。例如,美国专利US 4,871,424和US 4,886,575分别提出用乙烯醇-醋酸乙烯共聚物可以控制制浆和造纸系统中的树脂和胶粘物沉积。在常规技术中,常使用DeTac(美国Hercules Inc.产品)来控制有机物沉积,但其存在的问题是效果差并且适用范围窄,特别是对于脂肪酸皂类树脂沉积基本无效果。

[0009] 欧洲专利EP 0568229 A1中介绍用疏水改性的非离子缔合型聚合物,例如疏水改性的羧乙基纤维素醚(HMHEC),能防止制浆和造纸系统中有机污染物从纸浆中沉积。美国专利US 5,723,021和US 7,166,192公开了非离子型聚合物的乙烯醇-醋酸乙烯共聚物和HMHEC与阳离子型聚合物的组合。最近,美国专利US 8,048,268公开了用疏水改性氨基增稠剂(hydrophobically modified ethoxylated aminoplast thickener)控制有机物沉积问题。但是,这些方法均不能真正完全有效解决有机物沉积的问题,存在效果不佳的缺陷。

[0010] 此外,已知酶可以有效地作为制浆和造纸系统中的污染物控制剂。其原理是:脂肪酶和酯酶是蛋白质催化剂,它们可以促进树脂组分中的甘油酯的水解,也可以与胶粘物反应,以使其粘性降低、消除和/或抑制沉积。如美国专利US 5,176,796阐述了在用含机械纸浆制造纸张的过程中,利用脂肪酶将树脂的主要成分,即非极性甘油三酯,水解为水溶性甘油和极性脂肪酸。美国专利US 5,507,952、US 5,356,800、US 6,471,826 B2、US专利出版物20061 0048908号和国际专利出版物W0 02/095127 A2中报道了利用脂肪分解酶来水解含醋酸乙烯的聚合物,以减小污染物的粘性,所述污染物聚乙烯醇是典型的再生纸中的胶粘物污染物成分。

[0011] 但是,单独使用酶并不是控制制浆和造纸应用中有机污染物的最佳方法。例如,众所周知的一个问题就是,使用脂肪酶分解树脂而生成的脂肪酸会和水中的金属离子反应生成的难溶性脂肪皂,导致沉积,而且在树脂含量较高时,甚至比未经脂肪酶处理的树脂沉积更严重。脂肪皂化后的熔点比未转化前树脂的熔点更高,粘性更大,不溶于一般的有机溶剂,因此更难控制。为此,美国专利US 5,256,252和US 5,667,634中阐述了一种在制浆和造纸过程中控制树脂沉积的方法,其包括组合使用脂肪酶和阳离子型聚合物,以降低纤维素浆料水相中的脂肪酸浓度。美国专利US 6,471,826 B2中公开了类似的方法,该方法组合使

用至少一种酯酶和阳离子型聚合物来控制再生纸中的有机污染物。美国专利申请出版物2004/0194903 A1中公开了一种用于减少或防止污染物沉积的方法,该方法包括利用一种或多种酶和非酶的液体毛布调理剂,所述调理剂由一种或多种表面活性剂和/或一种或多种阴离子型或阳离子型分散剂或聚合物构成。

[0012] 美国专利申请出版物2006/0048908 A1中公开了一种提高对造纸过程中的粘合剂和粘性污染物的去除或控制的方法,其包括组合使用一种或多种酶与一种或多种吸收剂或吸附剂。所述吸收剂或吸附剂选自天然或合成的无机和有机颗粒,其包括交联的阳离子、阴离子或非离子有机微粒。

[0013] 但是,现有生物酶处理有机污染物和降低粘性的技术由于生物酶的选择性,其有效性之局限于某一种或某一类粘性材料。而造纸浆料中的粘性物质的种类多,其组成变化大,因此,目前的生物酶对胶粘物控制的效果不理想。

[0014] 总之,到目前为止,还没有一种真正完全有效解决有机物沉积问题的方法。而造纸工业非常渴望得到一种经济有效的技术来解决有机物沉积这个困扰造纸生产多年的问题。

发明内容

[0015] 基于此,本发明提供一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物。

[0016] 解决上述技术问题的具体技术方案如下:

[0017] 一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物,所述组合物的有效成分包括以下组分:

[0018] i) 具有过氧水解功能的生物酶,所述生物酶为过水解酶(perhydrolases);

[0019] ii) 过氧化氢和/或能够产生过氧化氢的前驱物(hydrogen peroxide precursors);

[0020] 所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.1-200。

[0021] 在其中一些实施例中,i)中所述过水解酶为一种或多种过水解酶,所述过水解酶包括:作用于酯键的羧酸酯水解酶、硫酸酯水解酶、磷酸单酯水解酶或磷酸二酯水解酶,作用于醚键的硫酸酯水解酶和作用于肽键的多肽水解酶。

[0022] 在其中一些实施例中,所述多肽水解酶为 α -氨基-酰基-肽水解酶、肽基-氨基酸水解酶、酰基-氨基酸水解酶、二肽基水解酶或肽基-肽水解酶中的至少一种。

[0023] 在其中一些实施例中,i)中所述过水解酶为醋酸酯类水解酶和肽基-肽水解酶。

[0024] 在其中一些实施例中,ii)中所述能够产生过氧化氢的前驱物为能通过化学反应或酶学反应产生过氧化氢的化合物;所述酶学反应是能通过氧化酶催化的氧化酶底物和氧气或空气产生过氧化氢的反应。

[0025] 在其中一些实施例中,所述氧化酶为葡萄糖氧化酶、单胺氧化酶、黄原酸氧化酶、尿酸氧化酶、草酸氧化酶、半乳酸氧化酶、纤维素氧化酶、多酚氧化酶、脂肪醇氧化酶或脂肪醛氧化酶中的至少一种。

[0026] 在其中一些实施例中,所述氧化酶为葡萄糖氧化酶、单胺氧化酶或酚氧化酶中的至少一种。

[0027] 在其中一些实施例中,所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.1-30。

[0028] 在其中一些实施例中,所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.1-20。

- [0029] 在其中一些实施例中,所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.1-10。
- [0030] 在其中一些实施例中,所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.1-5。
- [0031] 在其中一些实施例中,所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:0.5-5。
- [0032] 在其中一些实施例中,所述组合物中i)和ii)的重量份比为1:1-2。
- [0033] 本发明的另一目的在于提供一种用上述组合物控制有机污染物沉积的造纸方法,包括如下步骤:
- [0034] (1)形成含水的纤维素造纸浆料A;
- [0035] (2)将上述组合物添加到步骤(1)所述的纤维素造纸浆料A中进行反应,得造纸浆料B;
- [0036] (3)将步骤(2)所述的造纸浆料B送上网,滤水,固体组分形成纸页;
- [0037] (4)将步骤(3)得到的纸页经过压榨和干燥,得到纸产品。
- [0038] 在其中一些实施例中,步骤(2)中所述组合物的添加量为每吨干浆料0.01-20kg。
- [0039] 在其中一些实施例中,步骤(2)中所述组合物的添加量为每吨干浆料0.10-11kg。
- [0040] 在其中一些实施例中,步骤(2)中所述组合物的添加量为每吨干浆料0.4-5.5kg。
- [0041] 在其中一些实施例中步骤(2)所述反应的温度为10-80℃,时间为5-600min,pH为3-10。
- [0042] 在其中一些实施例中,步骤(2)所述反应的温度为20-80℃,时间为20-300min。
- [0043] 在其中一些实施例中,步骤(2)所述反应的温度为45-65℃,时间为50-150min。
- [0044] 本发明的另一目的在于提供上述组合物在制浆造纸生产中控制有机污染物沉积中的应用。
- [0045] 本发明所述的一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的组合物及造纸方法具有以下优点和有益效果:
- [0046] 本发明经发明人的大量实验,得出由特定比例的过氧水解酶和过氧化氢和/或能够产生过氧化氢的前驱物组成的组合物,可显著控制制浆造纸生产中有有机污染物沉积,特别是粘性物质的沉积,并确定了该组合物中各组分最佳配比,及该组合物在制浆造纸生产中的最佳添加量,采用该组合物处理纸浆原料,由于其可与纸浆中的有机污染物(尤其是粘性物质,包括油墨)发生氧化水解反应,从而改变了纸浆中有有机污染物的理化性质,降低有机污染物的粘性,使得这类物质在制浆过程中更易被分离和去除,从而预防、减少、去除、甚至消除纸浆造纸系统中有机污染物(尤其是粘性物质)沉积问题,减少有机污染物对造纸可能带来的负面影响和危害,提高了造纸生产的效率和产品质量,尤其是降低了断纸率,且降低能耗,为造纸企业节约了生产成本,提高了经济利润;另外,本发明所述组合物还具有适用范围广的优点。

附图说明

- [0047] 图1为本发明所述组合物在制浆造纸生产中控制有机污染物沉积中的反应原理示意图;
- [0048] 图2为实施例1中空白组ONP/OMG生产新闻纸有机污染物(胶粘物)的表面沉积结果图;
- [0049] 图3为实施例1中对照组1(左图)和对照组2(右图)胶粘物的表面沉积结果图;

- [0050] 图4为实施例1中实验组2胶粘物的表面沉积结果图；
- [0051] 图5为实施例1中实验组3胶粘物的表面沉积结果图；
- [0052] 图6为实施例1中实验组8胶粘物的表面沉积结果图；
- [0053] 图7为实施例2中试验前和实验后烘缸刮刀表面的胶粘物沉积的形态结果图；其中,A为实验前,B为实验后；
- [0054] 图8为实施例2中试验前和试验后胶粘物沉积量的对比结果图。

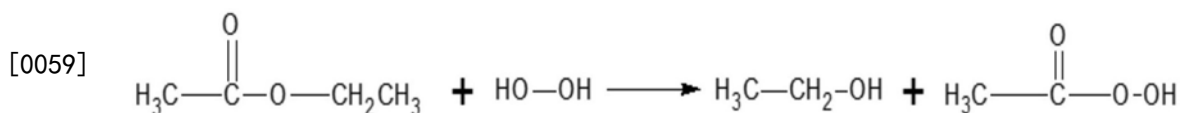
具体实施方式

[0055] 本发明中,术语“过水解酶”或“过氧水解酶”(英文:perhydrolases)是指,能够催化其选择的过氧水解酶底物进行水解,同时能够与过氧化氢反应,导致形成足够量的过乙酸或其它有机过酸的生物酶;本发明的过水解酶产生非常高的过水解与水解的比值,这些酶因其较高的过水解与水解的比值,而特别适于用在非常宽的使用条件和用途中。本发明的过水解酶被表征为具有独特的一级序列、三级结构或者四级结构,其具体描述在已经公开的文献中,如中国发明专利申请CN103333870A,美国专利US7960151,美国专利7927854,美国专利7384787,美国专利7754460有详叙。

[0056] 除了以上文献描述的过水解酶之外,多种水解酶可用于本发明中的过氧水解酶,包括但不限于作用于酯键的羧酸酯水解酶(EC 3.1.1.6)、硫酸酯水解酶(EC 3.1.2)、磷酸单酯水解酶(EC 3.1.3)和磷酸二酯水解酶(EC 3.1.4);作用于醚键的硫醚水解酶(EC 3.3.1);作用于肽键的 α -氨基-酰基-肽水解酶(EC 3.4.x)、肽基-氨基酸水解酶(EC 3.4.11)、酰基-氨基酸水解酶(EC 3.4.21)、二肽基水解酶和肽基-肽水解酶(EC 3.4.x);所有这些酶有高的过水解与水解比值。在它们之中,优选的是醋酸酯类水解酶和肽基-肽水解酶。合适的水解酶包括:(1)属于肽基-肽水解酶类的蛋白酶(例如,胃蛋白酶、胃蛋白酶B、凝乳酶(rennin)、胰蛋白酶、胰凝乳蛋白酶A、胰凝乳蛋白酶B、弹性蛋白酶、肠激酶、组织蛋白酶C、木瓜蛋白酶、木瓜凝乳蛋白酶、无花果蛋白酶(ficin)、凝血酶、纤维蛋白溶酶、肾素、枯草杆菌蛋白酶、由霉菌肽酶A、胶原酶、梭状芽胞杆菌肽酶B、激肽释放酶、胃蛋白酶、组织蛋白酶D、菠萝蛋白酶(bromelin)、角蛋白酶、胰凝乳蛋白酶C、胃蛋白酶C、由霉菌肽酶B、尿激酶、羧肽酶A和B和氨肽酶);(2)羧酸酯水解酶,包含羧基酯酶、脂酶、果胶酯酶和叶绿素酶;和(3)具有高过水解对水解比值的酶。在它们之中特别有效的是脂酶,以及显示出高的过水解对水解比值的酯酶,以及进行蛋白质工程改造的酯酶、角质酶和脂酶。

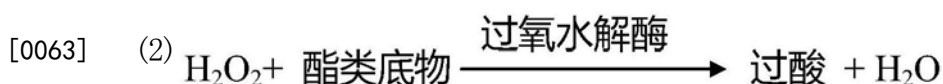
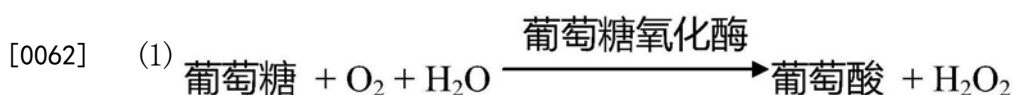
[0057] 术语“杂合过水解酶(hybrid perhydrolases)”和“融合过水解酶(fusion perhydrolases)”是指,从至少两个不同的蛋白或“亲代”蛋白经工程改造得到的蛋白质。在优选实施方案中,这些亲代蛋白质彼此同源。例如,在一些实施方案中,优选的杂合过水解酶或融合蛋白含有一种蛋白的N末端和该蛋白同源物的C末端。在一些优选实施方案中,这两个末端被合并为对应于全长的活性蛋白质。

[0058] 术语“过水解”或“过水解反应”(英文:perhydrolysis)是指过氧化氢与某些特定的化学物质进行氧化反应并产生过氧化物质,例如,乙酸乙酯与过氧化氢的过水解反应可以如下表达:



[0060] 术语“过酸(peracid)”是指具有以下化学结构的有机酸 RCOO_2H , 式中R是脂肪链或芳香链, 例如过乙酸(peracetic acid), 过油酸(per oleic acid)。

[0061] 术语“过氧水解酶底物”是指, 在造纸原料和生产工艺中所有含脂肪族和芳香族羧酸/醇的酯类化合物和过氧化氢, 所述的底物在过氧水解酶的催化下, 同时发生水解和过氧化反应, 产生过酸或过氧酸; 在得到此反应效果(即通过酶促过水解产生过酸)的关键成分酶、酶底物和过氧化氢。在一些优选实施方案中, 酶底物选自下列一种或多种的酯类材料: 甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸、十八烷酸和油酸; 所述的过氧化氢可以直接批量加入, 或持续地“原位产生”; 所述的“原位产生”是指, 在生产工艺中加入的过氧化氢(H_2O_2)的前驱物, 其形式是自动化学分解产生过氧化氢的过碳酸盐或过棚酸盐; 或者通过生物酶催化的氧化酶产生过氧化氢, 所述氧化酶的例子包含葡萄糖氧化酶, 其通过催化葡萄糖和氧气反应产生过氧化氢,

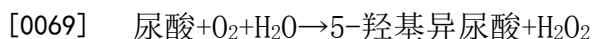


[0064] 术语“氧化酶”是指, 具有通过使用氧气作为电子受体催化氧化酶底物氧化并把氧气还原成为过氧化氢的生物酶, 包括但不限于如下的生物酶种类: 葡萄糖氧化酶(glucose oxidase EC 1.1.3.4), 单胺氧化酶(monoamine oxidase), 黄原酸氧化酶(xanthine oxidase), 尿酸氧化酶(urate oxidase), 草酸氧化酶(oxalate oxidase), 半乳糖氧化酶(galactose oxidase), 纤维素氧化酶(polysaccharide monooxygenase), 多酚氧化酶(polyphenol oxidase), 脂肪醇氧化酶(alcohol oxidase) 和脂肪醛氧化酶(aldehyde oxidase)。

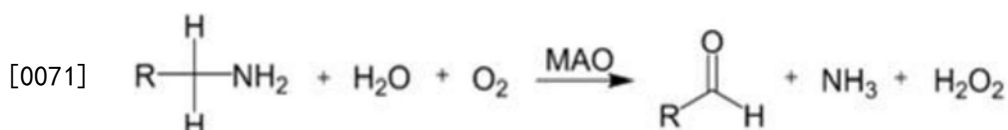
[0065] 所述“黄原酸氧化酶”(I.U.B.:1.1.3.22)是指, 具有催化如下黄原酸氧化反应的生物酶, 包括



[0068] 术语“尿酸氧化酶”(EC 1.7.3.3)是指, 一种催化尿酸氧化为5-羟基异尿酸的酶:

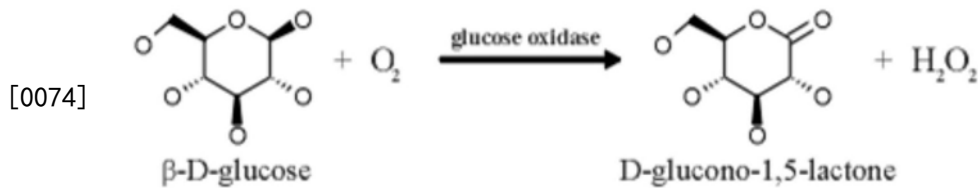
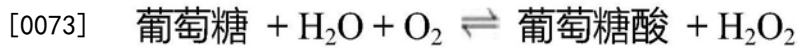


[0070] 术语“单胺氧化酶(缩写MAO)”(EC 1.4.3.4)是指, 具有催化单胺类物质氧化脱氨反应的酶; 所述单胺类物质是一类含有“芳环- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ”的化合物。单胺氧化酶所催化的, 是单胺被氧化脱氨, 生成过氧化氢、氨和相应醛的反应。反应通式可以写为:

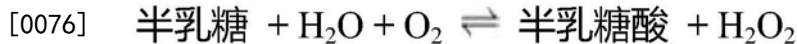


[0072] 术语“葡萄糖氧化酶”(I.U.B.:1.1.3.4)是指, 具有催化葡萄糖和氧气的如下氧化

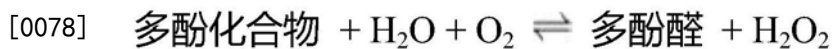
还原反应的生物酶:



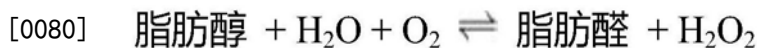
[0075] 术语“半乳糖氧化酶”(I.U.B.:1.1.3.9)是指,具有催化半乳糖和氧气的如下氧化还原反应的生物酶:



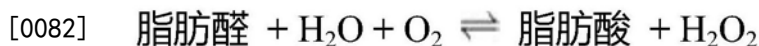
[0077] 术语“多酚氧化酶”又称酪胺酸(I.U.B.:1.14.18.1)是指,具有催化酪胺酸和氧气的如下氧化还原反应的生物酶:



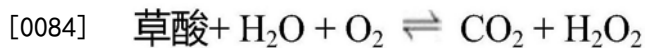
[0079] 术语“脂肪醇氧化酶”(EC 1.1.3.13)又称酒精氧化酶是指,具有催化酒精等脂肪醇和氧气的如下氧化还原反应的生物酶:



[0081] 术语“脂肪醛氧化酶”(EC 1.1.3.13)是指,具有催化脂肪醛和氧气的如下氧化还原反应的生物酶:



[0083] 术语“草酸氧化酶”(EC 1.2.3.4)是指,具有催化草酸和氧气的如下氧化还原反应的生物酶:



[0085] 术语“纤维氧化酶(Cellulose Oxidative Enzymes)”是指聚糖氧合酶(polysaccharide monooxygenase,PMO),所述“聚糖氧合酶”是指是一族分子量在20-50Kba、含有铜(II)的小分子金属酶(metalloenzyme),能与纤维表面进行加氧或者去氢的氧化反应,从而改变纤维表面化学性质的生物酶。聚糖氧合酶的其他名称包括聚葡萄糖加氧酶或者称聚葡萄糖单加氧酶(polysaccharide monooxygenase,PMO),裂解性聚糖氧合酶(lytic polysaccharide monooxygenase,LPMO),以及糖苷水化酶61族(glycosyl hydrolase 61,GH61)。

[0086] 术语“纤维氧化酶组合物”是指该组合物含有如下两种组分,一个组分是聚糖氧合酶(polysaccharide monooxygenase),和另外一个组分是能保持或者增加对纤维氧化酶活性的辅助物,其中该辅助物可以是以下化合物的一个或多个化合物,(1)纤维氧化酶的反应底物氧气或者氧气释放化合物(oxygen precursors)、(2)反应产物的清除剂(radical scavengers)、和(3)对纤维氧化酶具有促进作用的蛋白质。

[0087] 术语“纤维氧化酶的反应底物”是指除了纤维以外,聚糖氧化酶发生反应所必需的电子受体—氧气;该反应底物可以通过如下方式提供:氧气、空气或者氧气释放化合物,本发明中的氧气释放化合物是指过氧化物或者臭氧,其中过氧化物包括过氧化氢、过氧化钠、过氧化钙、过氧化钾。

[0088] 术语“纤维素水解酶”是指所有的通过水解反应来降解纤维素的生物酶,目前常常把纤维素水解酶和纤维素酶、纤维水解酶和纤维酶等术语交替使用。根据纤维素酶降解底物时不同的作用方式可将其分成3类:

[0089] (1) 内切纤维素酶又称之为内切葡聚糖酶 (Endoglucanase, EG; EC 3.2.1.4);

[0090] (2) 外切纤维素酶又称之为纤维二糖水解酶 (Cellobiohydrolase, CBH; EC 3.2.1.91);

[0091] (3) β -葡萄糖苷酶 (β -glucosidase, BGL; EC 3.2.1.21)。

[0092] (a) 内切纤维素酶 (又称内切葡聚糖酶, endo-1,4- β -D-glucanase, EC 3.2.1.4), 该类酶主要作用于纤维素内部的非结晶区, 随机水解 β -1,4-糖苷键, 将长链纤维素分子截短, 产生大量非还原性末端的小分子纤维素, 其分子量大小约为23-146KD;

[0093] (b) 外切纤维素酶 (又称外切葡聚糖酶, exo-1,4- β -D-glucanase, EC 3.2.1.91), 该类酶作用于纤维素线状分子末端, 水解 β -1,4-D-14糖苷键, 依次切下一个纤维二糖分子, 故又称为纤维二糖水解酶 (cellobiohydrolase, CBH) 分子量约38-118KD。

[0094] (c) 纤维二糖酶 (又称 β -葡萄糖苷酶, β -1,4-glucosidase, EC 3.2.1.21), 简称BG。这类酶一般将纤维二糖或可溶性的纤维糊精水解成葡萄糖分子, 其分子量约为76KD。

[0095] 术语“纤维素酶的酶活性 (CMCase)”是指, 纤维素酶组分在它们将纤维素降解成葡萄糖、纤维二糖和二糖的能力方面的葡聚糖的酶活性。纤维素酶的活性一般用羧甲基纤维素的溶液粘度的降低来确定。

[0096] 本发明所涉及的过氧水解酶的组分可以是以其单个酶组分的产品分别加入造纸过程中, 也可以将两组分分别加入不同的位置或者是混合成一个产品配方加入造纸过程中同一个位置, 以达到最佳的效果。

[0097] 本发明所涉及的使用过氧水解酶的目的和效果是利用过氧水解酶对浆料中粘性材料直接水解反应的同时, 所产生的过乙酸对粘性材料进一步的强氧化反应, 改变粘性材料的物理化学性质, 从而达到降低粘性物质在造纸浆料中的含量, 减少粘性 (具体反应原理示意图参见图1)。由于过乙酸或过氧酸对所有粘性材料都可能进行强的氧化反应, 因此, 与传统的羧酸酯水解酶只针对酯类粘性材料相比, 本发明的方法有广谱性, 避免了羧酸酯水解酶的单一性问题。

[0098] 本发明所述单位“kg/T”是指每吨绝干浆中添加物料的千克数。

[0099] 以下将结合具体实施例对本发明做进一步说明。

[0100] 实施例1

[0101] 一种制浆造纸生产中控制有机污染物沉积的造纸方法, 该方法主要用于以回收废旧报纸生产新闻纸的过程中对有机污染物 (即下述的胶粘物) 的控制。

[0102] 一、材料

[0103] 脱墨废旧报纸浆 (ONP) 的浆料从广东一家新闻纸生产纸厂得到。常规的胶粘物控制剂采用美国Ashland公司的注册商标产品 **DeTac®**, 做参考对比。除了对比的 StickyAway (聚乙烯醇乙酸酯水解酶, polyvinyl alcohol acetate-esterase) 由美国Novozymes公司提供外, 过水解酶及其它氧化酶和水解酶等生物酶产品均由瑞辰星生物技术 (广州) 有限公司提供, 后面的数字为公司内部酶种编码。双氧水 (浓度为30%W/V) 和过乙酸由广东中成化工股份有限公司提供。

[0104] 二、具体方法

[0105] 使用面粉混合器(KitchenAid®)模拟制浆造纸生产中的工序中的纸浆混合和烘干流程,测定在不同条件下胶粘物在混合缸和搅拌叶瓣表面的沉积量,然后比较各种组分对有机物沉积的影响。

[0106] 沉积试验的条件为:干纤维素浆料100克(干浆重),加水将浆料调节到10%的含水纤维素造纸浆料,采用不同的过水解酶组合物(如表1所示)与纤维素造纸浆料反应,反应温度为65℃,反应时间为120分钟,搅拌强度中等。

[0107] 沉积试验结束,测定不同条件下胶粘物在混合缸和搅拌叶瓣表面的沉积量,具体如下表1所示。

[0108] 三、结果

[0109] 结果参见表1、图2-图6,从表1可看出,本实施例所用的过水解酶组合物实验组1-8对控制胶粘物沉积的效果比对照组1-3具有更好的效果,特别是当选用合适的组合时,其表现的效果是最佳的,可显著减少胶粘物沉积量;图2为空白组的胶粘物沉积结果,图3为对照组1(左图)和对照组2(右图)的胶粘物沉积结果,图4和图5为实验组2和3的典型结果,图6为实验组8的典型结果。从上述图表中可看出:过水解酶组合物显著减少胶粘物沉积量。

[0110] 表1不同条件下过水解酶组合对胶粘物的沉积情况对比

[0111]

组别	生物酶或产品1	生物酶或产品2	处理pH	组分用量或比例 kg/T(o.d)	搅拌瓣表面沉积 (%)	容器表面沉积 (%)
空白组	N/A	N/A	7-7.5	0+0	100	100
对照组1	DeTac	N/A	7-7.5	2.0+0	75-80	85-90
对照组2	StickyAway	N/A	7-7.5	0.05+0	50-70	50-60
对照组3	过乙酸	N/A	7-7.5	10+0	30-70	20-60
实验组1	过水解酶3116	H ₂ O ₂	7-7.5	0.05+5	15-20	10-35
实验组2	过水解酶3116	H ₂ O ₂	7-7.5	0.05+10	25-30	10-25
实验组3	过水解酶3116	H ₂ O ₂	9.5-10	0.05+10	5-15	0-15
实验组4	过水解酶3116	葡萄糖氧化酶 1134	5.5-6.5	0.05+0.35	15-25	5-15
实验组5	过水解酶3116	葡萄糖氧化酶 1134	5.5-6.5	0.15+0.25	10-35	15-25
实验组6	过水解酶3116	单胺氧化酶 1434	5.5-6.5	0.25+0.5	0-5	5-10
实验组	过水解酶3421	单胺氧化酶 1434	5.5-6.5	0.5+0.5	0-5	5-10

[0112]

组7						
实验组8	过水解酶 3421	多酚氧化酶/ 漆酶 1032	3.5-4.0	0.05+1.0	5-10	15-20

[0113] 注:1. “搅拌瓣表面”为被胶粘物覆盖的面积除以搅拌瓣总表面积比值;

[0114] 2. “容器表面沉积”为被胶粘物覆盖的面积除以容器内表面总面积比值;

[0115] 3. “过水解酶3116”属于醋酸酯酯酶(EC3.1.1.6)类;

[0116] 4. “过水解酶3421”属于蛋白酶(EC4.2.x)类。

[0117] 实施例2

[0118] 华东某大型包装纸生产企业生产瓦楞纸和箱板纸。近年来,回收OCC废纸的胶粘物日趋严重。该公司曾经试过多种的胶粘物控制产品,都未得到满意的效果。根据该纸厂生产的原料、胶粘物组成和工艺条件,在实验室测试了多个过水解酶的组合物配方,最后选定一个最佳的组合物(实施例1中的实验组4,即以下所述的洁净酶™)上机试验,并与基于StickyAway的产品(美国巴克曼公司产品,商标名为Maxizyme)的胶粘物控制酶进行了为期近二个月的直接对比。结果如表2和图7-8所示。

[0119] 表2的结果表明,在相同的使用成本下,基于过水解酶的洁净酶™比基于StickyAway酯酶(Maxizyme)的效果好得多。例如,在试验洁净酶™之前,胶粘物引发的断纸时间在前烘段十分严重,并随着毛毯的使用时间增加而增加(见表2中时间段为实验前所示的数据);加上洁净酶™之后,断纸逐步减少,使用三周之后,断纸时间从洁净酶™试验之前的日均153分钟下降到了36分钟(见表2中时间段为洁净酶™所示的数据)。相反,停用洁净酶™之后,虽然添加国外公司的胶粘物控制酶(Maxizyme)产品,但断纸时间却持续增加,如下表所示(见表2中时间段为对比的实验数据)。

[0120] 表2基于过水解酶的复合酶配方对胶粘物引起的断纸的影响

[0121]

时间段	起始	结束	车速 (米/分)	日均断纸时间(分钟)		
				总纸机	湿部	前烘
试验前	2月1日	2月6日	886.7	173	26	48
	2月7日	2月13日	890.8	164	0	77
	2月14日	2月20日	787.3	233	31	74
	2月21日	3月2日	823.9	188	91	62
洁净酶	3月3日	3月9日	871.2	210	19	78
	3月10日	3月16日	852.2	163	0	59
	3月17日	3月23日	887.0	82	0	36
	3月24日	3月31日	883.0	99	5	37
对比	4月1日	4月6日	880.7	126	7	53
	4月7日	4月13日	858.6	168	19	83
	4月14日	4月20日	847.8	193	32	68
	4月21日	4月27日	869.5	215	23	72
	4月28日	5月3日	851.2	178	27	105
	5月4日	5月10日	862.3	188	25	80
	5月11日	5月17日	861.4	152	30	46
对比后	6月3日	6月10日	829.8	138	22	57
	6月11日	6月18日	863.8	83	37	27
	6月19日	6月26日	876.5	111	19	38

[0122] 注:对比=基于StickAway的产品(Maxizyme)试验;对比后=停止StickyAway产品(Maxizyme)之后,不添加任何胶粘物控制产品。

[0123] 图7对比了试验前(不添加任何胶粘物控制产品,图A)烘缸刮刀表面的胶粘物与试验后(使用洁净酶™,图B)的烘缸刮刀表面的胶粘物沉积的形态。可见,使用过水解酶之后,不仅胶粘物沉积的量(图8)大大减少,而且粘性和形态(包括颜色)显著改变(图7)。

[0124] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0125] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

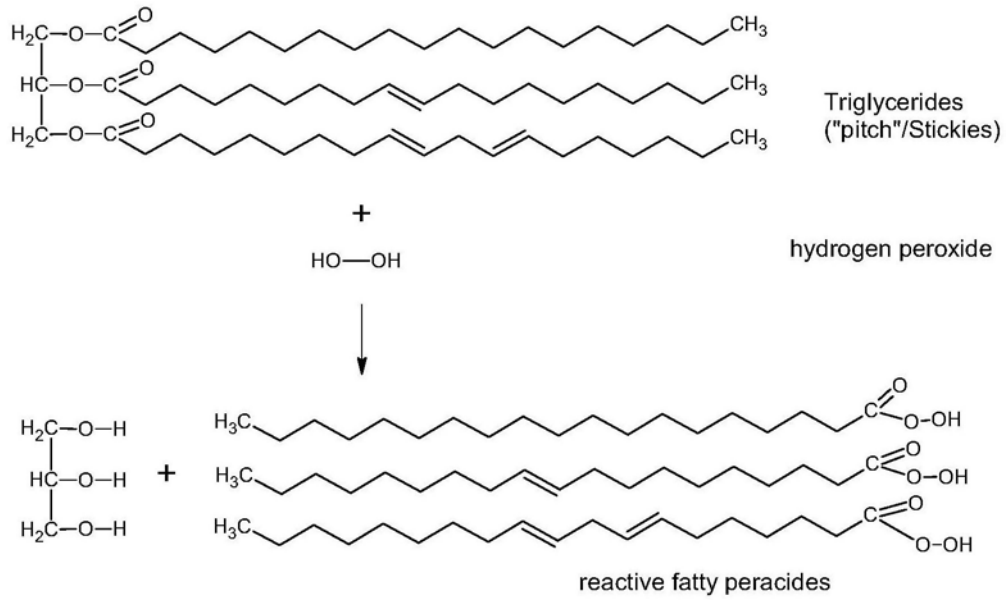


图1



图2

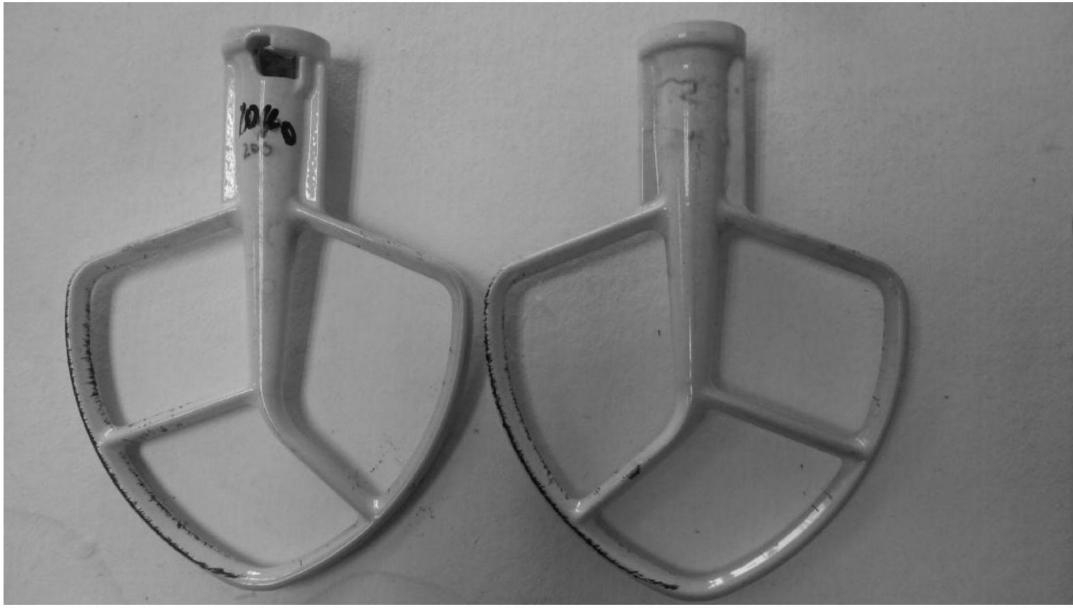


图3



图4

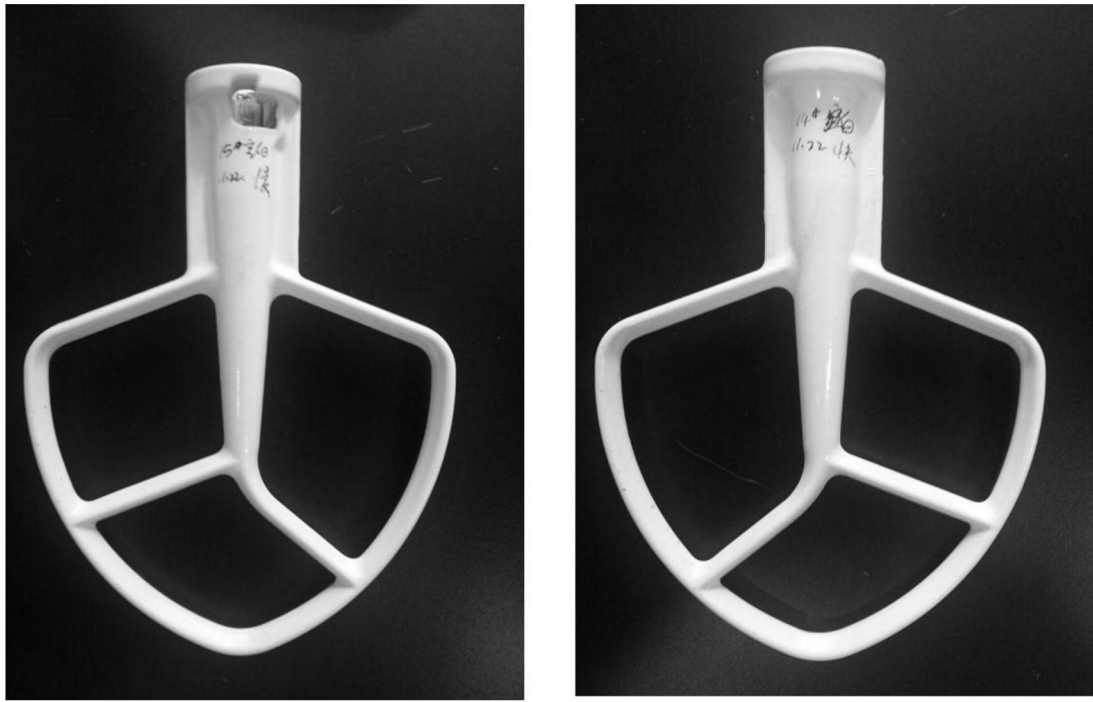


图5

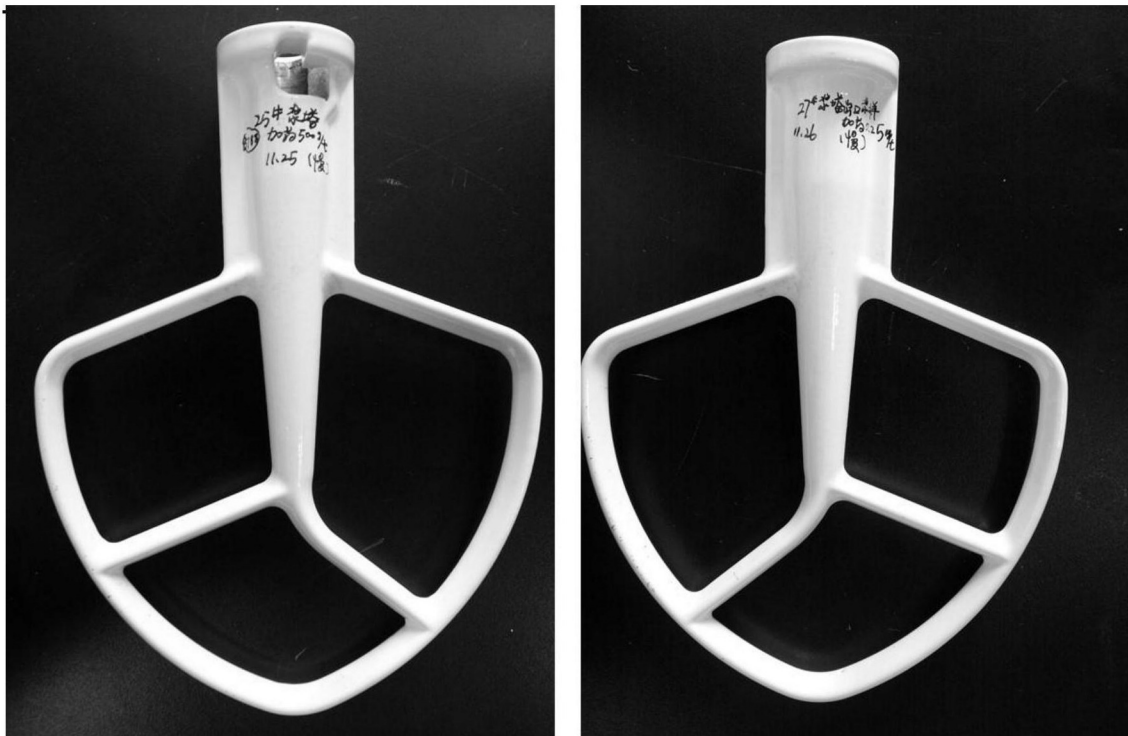


图6



A

B

图7

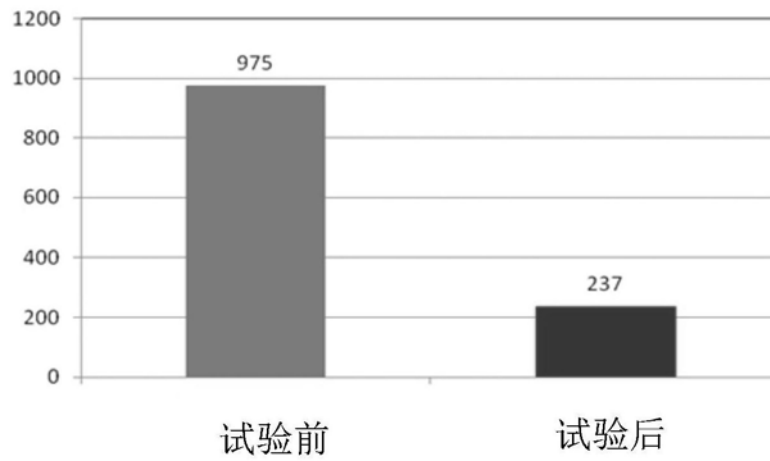


图8