



INSTYTUT BIOPOLIMERÓW I WŁÓKIEN CHEMICZNYCH

INSTITUTE OF BIOPOLYMERS AND CHEMICAL FIBRES

ul. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź, e-mail: ibwch@ibwch.lodz.pl, <http://www.ibwch.lodz.pl>,
tel sekret. +42 6376744, fax sekret. +42 6376214 tel centr. +42 6376510, fax centr.+42 6376501



Laboratorium Ochrony Środowiska
tel. 042 6380351, e-mail: michniewicz@ibwch.lodz.pl, nls@ibwch.lodz.pl

Umowa/Zlecenie Nr:
2/BAT/2012 z dnia 03.08.2012r.

Zleceniodawca:
Ministerstwo Środowiska
ul. Wawelska 52/54
00-922 Warszawa

Kierownik tematu:
dr inż. Małgorzata Michniewicz

SPRAWOZDANIE

z pracy: „Analiza stanu techniki w zakresie
Najlepszych Dostępnych Technik dla branży celulozowo-papierniczej”

Etap: I/2012

Nowe rozwiązania dla procesów formowania i odwadniania wstęgi papieru



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



dr inż. Danuta Ciechańska
Dyrektor

Łódź, wrzesień 2012

Autorzy pracy:

dr inż. Małgorzata Michniewicz

mgr inż. Michał Janiga

Spis treści

	Strona
1. Wprowadzenie	2
2. Formowanie i odwadnianie wstęgi papieru	2
3. Nowe rozwiązania formowania i odwadniania wstęgi papieru	3
3.1. Sita SSB i EDC	3
3.2. Filce	5
4. Podsumowanie	6
5. Wpływ nowych technik na środowisko	8
6. Wykaz źródeł informacji	8

Załączniki: Źródła informacji

Praca pt.: *Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Techniek dla branży celulozowo-papierniczej*, realizowana na zlecenie Skarbu Państwa – Ministra Środowiska, stosownie do umowy nr 2/BAT/2012, jest kontynuacją pracy na ten sam temat wykonywanej w latach 2006 ÷ 2011 w związku z obowiązkiem krajów członkowskich UE systematycznego śledzenia kierunków rozwoju technik i technologii w poszczególnych sektorach przemysłu. Obowiązek taki wynika z Artykułu 19 dyrektywy o emisjach przemysłowych (IED) 2010/75/UE z 24 listopada 2010r. (zintegrowane zapobieganie i ograniczanie zanieczyszczeń – IPPC).

1. Wprowadzenie

Wytwarzanie papieru jest procesem złożonym składającym się z wielu etapów rozpoczynającym się przygotowaniem surowca następnie jego obróbką, formowaniem oraz odwadnianiem wstęgi i kończącym się dodatkowym uszlachetnieniem i suszeniem produktu.

Ważnymi etapami produkcji papieru, decydującymi o jego walorach użytkowych, efektywności wykorzystania surowców, oddziaływaniu bezpośrednim i pośrednim produkcji na środowisko są:

- formowanie pilśni papierniczej na sicie maszyny oraz
- odwadnianie wstęgi w części prasowej.

Właściwy dobór technik i warunków prowadzenia tych operacji wpływa na poprawę ekonomicznych i ekologicznych aspektów produkcji poprzez zmniejszenie zużycia energii (ograniczenie emisji zanieczyszczeń i kosztów energii) oraz zmniejszenie ilości zrywów wstęgi przy jednoczesnym zwiększeniu wydajności^{1),2)}.

2. Formowanie i odwadnianie wstęgi papieru

Formowanie wstęgi na sicie maszyny papierniczej jest jednym z najistotniejszych etapów procesu produkcji papieru. W operacji tej zostaje ustalona struktura wstęgi decydująca o własnościach wytwarzanego papieru (jego jakości) oraz efektywności dalszych etapów proces produkcyjnego - decydują one o efektywności całego procesu wytwarzania²⁾. Formowanie, połączone z wstępnym odwadnianiem prowadzi się w początkowej części maszyny papierniczej tzw. części sitowej³⁾. Sam proces prowadzony jest z wykorzystaniem sit papierniczych skojarzonych z systemem odwadniania mechanicznego i/lub próżniowego. W tej części maszyny masa papiernicza, będąca wodną zawiesiną włókien celulozowych wzbogaconą dodatkiem środków pomocniczych, wylewana jest na sito, na którym zostaje uformowana wstęga pilśni włóknistej. Własności sita papierniczego, na tym etapie produkcji papieru, mają duże znaczenie z uwagi na końcowe właściwości produktu, np. jego przezroczę, porowatość, wypełnienie, zatrzymanie frakcji drobnej włókien. Własności sita mają również wpływ na kolejne procesy produkcji tj. odwadnianie w części prasowej i następnie suszenie papieru z uwagi na stopień odwodnienia wstęgi kierowanej do pras. Dwa ostatnio wymienione procesy (odwadnianie i suszenie wstęgi papieru) są wysoce energochłonne i mają decydujący wpływ na efektywność energetyczną produkcji papieru.

Efektywne odwadnianie na prasie wstęgi papieru^{1),4)}, uformowanej w części sitowej maszyny papierniczej, wiąże się z koniecznością odprowadzenia możliwie jak największej ilości zawartej w niej wody. Usunięcie na tym etapie maksymalnej ilości wody poprawia efektywność ekonomiczną i ekologiczną produkcji. Poprawę efektywności osiąga się dzięki

¹⁾ Kübel Ch., Dziurzyński T.: „Oszczędność energii w części prasowej dzięki filcom Exxact”, materiały konferencyjne, PROGRESS'2011, Łódź, (2011).

²⁾ Bauman O., Ernst S., Dziurzyński T.: „Optymalizacja formowania wstęgi dzięki regulacji odwadniania przez sita formujące EDC”, materiały konferencyjne, PROGRESS'2011, Łódź, (2011).

³⁾ Przybysz K.: „Technologia celulozy i papieru. Technologia papieru”, PWN, (1983).

⁴⁾ Praca zbiorowa pod redakcją E. Szwarecztajna: „Konsolidacja i wykończenie wstęgi papieru”, WNT, Warszawa (1983).

zmniejszeniu zużycia energii niezbędnej do końcowego wysuszenia wstęgi papieru (zwiększenie suchości wstęgi po części prasowej o 1% obniża jednostkowe zużycie pary w części suszącej o 4÷5%)⁴⁾. Mniejsze zużycie energii wiąże się bezpośrednio ze zmniejszeniem emisji do atmosfery zanieczyszczeń związanych z jej wyprodukowaniem. Efektywne odwadnianie w części mokrej maszyny papierniczej daje również zmniejszenie zużycia wody świeżej, która musiałaby być uzupełniona w miejsce wody odparowanej w operacji suszenia.

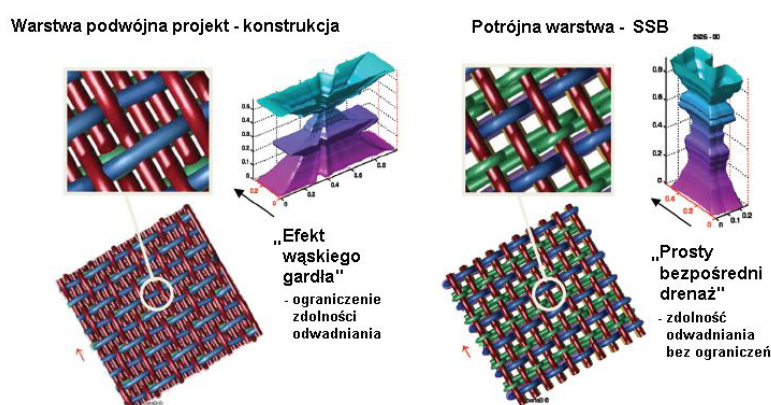
W części prasowej maszyny woda zawarta we wstędze papieru zostaje odcisnięta w różnorodnych układach pras: mechanicznych, ssących, itp.⁴⁾. Wspólną częścią wszystkich systemów pras jest prowadzenie wstęgi papieru na filcu. Filc pochłania wodę umożliwiając równocześnie jej odprowadzenie. W klasycznych układach pras odprowadzanie wody odbywa się za pomocą tzw. skrzynek ssących (próżniowych). Jakość pracy części prasowej decyduje o własnościach mechanicznych papieru. Zachodzi w niej zagęszczanie struktury papieru, wyrównanie jego powierzchni i zwiększenie wytrzymałości.

Sita i filce czyli tzw. odzież maszyny papierniczej są żywotną częścią procesu wytwarzania papieru^{5),6)}.

3. Nowe rozwiązania formowania i odwadniania wstęgi papieru

3.1. Sita SSB i EDC

Technika sit SSB (Sheet Support Binder)^{7),8),9)}, wykonanych z tworzyw sztucznych, rozwija się dynamicznie od ponad 10 lat. Początkowo były to sita jednowarstwowe, następnie dwuwarstwowe wykonane z tworzywa syntetycznego. Obecnie technologia sit SSB oferuje je w odmianie trójwarstwowej o bezpośrednim drenażu - rys. 1.



⁵⁾ Toland J.: "What's forming in the world of fabrics?", PPI magazine, RISI (2005).

⁶⁾ Mattijssen J.: "Improved sheet quality without negative side effects", Voith Paper, 29, (2009).

⁷⁾ Baumann O.: "The development of engineered forming fabric drainage channels is the first significant change in the sector for a decade", Pulp & Paper International, (2010).

⁸⁾ Hender B.: "Efficiency improvements through the use of warp exchange technology", Tappi/Pima PaperCon'08 Conference, May 4-7 2008, Dallas, TX

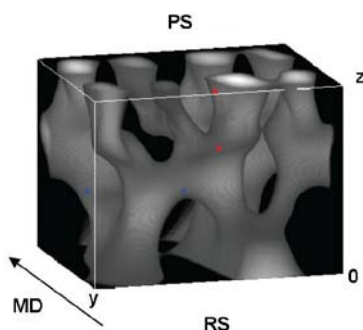
⁹⁾ Materiały informacyjne firmy Voith Engineered Reliability, http://voith.com/en/1296_e_brochure_multiformic-engl-2011-07_low.pdf, vp frs 1045 en vwit 06/2011 (2011).

Rys. 1. Sita SSB dwu- i trójwarstwowe - profile drenażu

Zaletą tego rodzaju sit jest poprawa retencji masy na sicie papierniczym, poprawa właściwości papieru w tym „wygładzenie” jego powierzchni od strony sitowej, zminimalizowanie odciskania wzoru sita po stronie sitowej papieru. Zastosowanie sit typu SBB pozwoliło na bardziej efektywną eksploatację maszyny papierniczej.

Wprowadzenie nowego rodzaju sit o tzw. zmodyfikowanych kanałach odwadniających - sita EDC (Engineered Drainage Channels)⁷⁾¹⁰⁾ - rys. 2, umożliwiło zoptymalizowanie początkowej fazy formowania wstęgi:

- dobra struktura papieru - poprawa jego przezrocza - dzięki kontroli odwadniania,
- retencja włókna krótkiego i wypełniaczy,
- otwarta struktura ułatwiła usunięcie wody przez wszystkie elementy odwadniające przy niższym podciśnieniu.



Rys. 2. Sito o zmodyfikowanych kanałach odwadniających (EDC)

Wymagania jakie powinny spełniać sita dla zapewnienia optymalnej pracy części formującej są następujące:

- większość włókien wprowadzanych na sito z wlewu maszyny jest zorientowane w kierunku biegu sita (MD), kanał odwadniający sita w miejscu styku z masą powinien zostać uformowany w kierunku poprzecznym do biegu maszyny (CMD);
- zdolność odwadniania i retencji frakcji drobnej zależy od wielkości otworu w miejscu styku z masą papierniczą – powierzchnia styku powinna być możliwie duża;
- optymalizacja przepływu wymaga zmniejszenia powierzchni otworu po przeciwnej stronie sita;
- w celu umożliwienia szybkiego usunięcia wody długość kanału w kierunku Z sita (grubość) musi być możliwie mała;
- w celu zapewnienia stałej sprawności sita, przez cały czas jego użytkowania, należy zagwarantować jego w miarę stałą grubość.

Przy zastosowaniu sit EDC, podczas formowania wstęgi, duże ilości wody mogą przenikać przez tkaninę formującą (sito) przy stosunkowo niskich prędkościach przepływu, zapewniając właściwą retencję surowca (frakcji drobnej);

¹⁰⁾ Bauman O.: “Engineered forming fabric drainage channel. Is there a New forming fabric revolution coming?”, Manuscript Tappi PaperCon, Atlanta (2010).

Praktyczne zastosowanie sit EDC na różnych maszynach papierniczych, które produkują różne asortymenty papieru potwierdziły przydatność tego produktu. Wynik prób były następujące²⁾:

- former szczelinowy:
 - uzyskano oszczędność energii w oddziale przygotowania masy z surowca niższej jakości zachowując dobrą jakość produktu,
 - uzyskano wzrost prędkości maszyny i wzrost wydajności - max. do 4%,
 - przy produkcji papieru gazetowego uzyskano wzrost wydajności dzięki wyższej suchości wstęgi odprowadzanej z części sitowej,
- former hybrydowy:
 - uzyskano wzrost prędkości i wydajności maksymalnie o 9% (w zależności od produkowanego papieru), uzyskano poprawę jakości papieru,
- maszyna płaskositowa:
 - uzyskano oszczędności wynikające z ponad 3% wzrostu retencji TiO₂.

3.2. Filce

Sprawność części prasowej maszyny papierniczej ma zasadniczy wpływ na jej wydajność i koszty produkcji. Z kolei uzyskanie maksymalnej sprawności prasy jest możliwe dzięki odpowiednio zastosowanym i wyregulowanym filcom¹⁾.

W klasycznej części prasowej maszyny papierniczej około 75% całkowitej energii zużywają pompy próżniowe. Próżnia jest wytwarzana na użytek walca prasowego, wałków oraz skrzynek ssących. Ilość energii zużywanej przez napędy jest mniej znacząca w porównaniu z częścią formującą i stanowi pozostałe 25%. Nowatorskim rozwiązaniem jest opracowanie i zastosowanie filców prasowych, które działają skutecznie bez skrzynek ssących, umożliwiając w ten sposób znaczne oszczędności energii. Aby osiągnąć te nowe warunki pracy konieczne jest zastosowanie żłobkowanego walca prasowego o odpowiedniej pustej przestrzeni oraz odpowiednich filców prasowych, zdolnych do odprowadzenia całej wody ze strefy prasowania, o konstrukcji ukierunkowanej na maksymalne odwodnienie przez docisk. Dodatkowymi, korzystnymi efektami tego „nowego sposobu użytkowania maszyny papierniczej” jest eliminacja oporów tarcia na skrzynekach ssących co daje dalsze zmniejszenie zużycia energii przez napędy oraz wzrost żywotności filcu aż o 20%.

Firma Xerium Technologies^{1),11)} opracowała pierwsze na rynku filce prasowe SBB, stosując krosna wielowałkowe i dwie różne nitki osnowy. Technologia sprawdzona w części formującej jest teraz dostępna dla części prasowej. Konstrukcja nowoczesnych filców została wprowadzona na rynek w styczniu 2008r pod nazwą ”Exxact”. W porównaniu z istniejącymi na rynku filcami prasowymi stwarza nową jakość, której cechy i zalety przedstawiono w poniższym zestawieniu.

¹¹⁾ Materiały reklamowe firmy HUYCK.WANGNER Xerium Technologies Inc. <http://xerium.com/HuyckWangner/news/HuyckWangnerStoweWoodwardPooledExpertise.ASP>, <http://www.xerium.com/huyckwangner/news/NewClothingWithIntegratedEnergy-SavingFeatures.aspx>

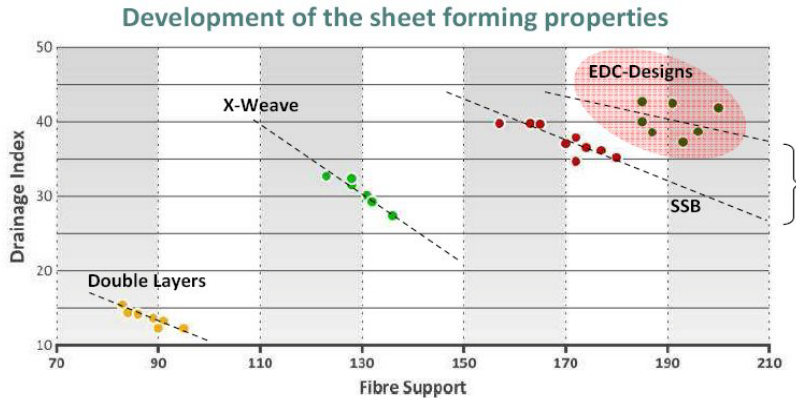
Właściwości filców Exxact	Korzyści wynikające z zastosowania
Mała początkowa objętość swobodna i szybkie nasycenie	Szybkie uruchomienie
Bardzo krótkie kanały odwadniające	Efektywne odwodnienie przez docisk
Precyzyjnie tkana konstrukcja ze zdefiniowanymi kanałami odwadniającymi	Równomierne profile
Wyjątkowo gładka powierzchnia od strony wstęgi papieru	Dobra drukowość papieru
Większa dynamika w strefie prasowania	Większa elastyczność ruchowa

Jednym z przykładów wykorzystania filców typu Exxact przy zmniejszonej próżni w skrzynkach ssących jest maszyna do produkcji papieru LWC o prędkości 1500 m/min (ścier + masa celulozowa; 57-90 g/m²), w której zestaw tych filców pracował jako filc odbierający na I prasie przez okres 44 dni. Dzięki znacznie lepszemu odwodnieniu w strefie docisku uzyskano zwiększenie prędkości maszyny o 30-50 m/min.

W innym przykładzie (Fluting, 1050 m/min), dzięki zastosowaniu filców Exxact uzyskano: zmniejszenie zużycia energii o 380 kW w wyniku usunięcia 2 pomp z pierścieniem wodnym, zmniejszenie obciążenia napędu o 2% przy pełnej prędkości maszyny oraz wzrost suchości wstęgi papieru po części prasowej do 53%.

4. Podsumowanie

Wyniki badań wykonanych w ramach opracowania technik formowania i odwadniania z wykorzystaniem sit SSB i EDC wskazują, że zdolność odwadniająca nie jest jedynym parametrem (choć niezwykle ważnym) decydującym o jakości papieru i wydajności maszyny¹⁾. Dla obszaru formowania i odwadniania wstęgi ważny jest właściwy dobór właściwej techniki odwadniania odpowiedniej dla charakterystycznych wymagań produktu i zbilansowania wszystkich czynników mających wpływ na optymalne formowanie wstęgi. Zastosowanie nowej generacji sit stwarza możliwość sterowania maszyną papierniczą bez pogarszania jakości papieru. Nowe sita pokonują istniejące ograniczenia i pozwalają na optymalizowanie procesu produkcyjnego - rys. 3.



- The special warp structure give the benefit of higher FSI without restricting the drainage capacity (or at the same FSI +30% higher drainage index)
- Less drainage pressure, lower vacuum loads, wider operational window

Rys. 3. Zdolność formowania wstęgi w zależności od rodzaju zastosowanego sita

Wprowadzenie nowych konstrukcji sit (zwłaszcza EDC) może przynieść następujące korzyści:

- Skuteczne wstępne formowanie wstęgi umożliwiające uzyskanie optymalnego przezrocza i możliwie najniższej porowatości:
 - wyższy wskaźnik podparcia włókien (FSI) w porównaniu ze wszystkimi konwencjonalnymi sitami SSB,
 - większa powierzchnia otwarta po stronie stykającej się z papierem,
 - optymalna regulacja odwadniania dzięki specjalnie ukształtowanemu kanałowi odwadniającemu.
- Retencja:
 - wyższa retencja mechaniczna (włókien) dzięki zwiększonej liczbie nitek wątku po stronie stykającej się z papierem (FSI),
 - poprawa retencji dynamicznej (frakcja drobna i wypełniacze) wynikająca ze zmniejszenia maksymalnej prędkości przepływu wody w strefie formowania wstęgi.
- Profil jakości:
 - większa sztywność niż porównywalne sita SSB; optymalny profil poprzeczny.

Około 75% energii w części prasowej maszyny papierniczej zużywają pompy próżniowe. Dzięki nowej konstrukcji filców prasowych Exxact możliwa jest praca maszyny papierniczej bez skrzynek ssących, co stwarza możliwości znacznych oszczędności energii i maksymalizacji wydajności maszyny. Nowa technika budowy i działania części prasowej maszyny papierniczej znajduje się w fazie początkowej ale posiada duży potencjał rozwojowy. Efekty dotychczasowych wdrożeń zapowiadają rewolucyjne zmiany w konstrukcji i działaniu części prasowej, prowadzące do znacznego ograniczenia zużycia energii przy jednoczesnym wzroście wydajności (prędkości) maszyny papierniczej.

5. Wpływ nowych technik na środowisko

Nowe rozwiązania, mające znaczący wpływ na efektywność formowania i odwadniania wstęgi papieru, posiadają też istotne aspekty środowiskowe, polegające na ograniczeniu emisji zanieczyszczeń i poprawie efektywności zużycia zasobów. Można wymienić następujące korzyści, związane z zastosowaniem przedstawionych nowych technik:

- Zmniejszenie zużycia energii cieplnej używanej do odparowania wody przenoszonej do części suszącej dzięki lepszemu jej odprowadzeniu w części mokrej maszyny papierniczej.
- Poprawa wykorzystania surowca włóknistego wynikająca ze zmniejszenia częstotliwość zrywów wstęgi papieru oraz poprawy retencji frakcji drobnej.
- Zmniejszenie ilości zużywanej energii elektrycznej wynikające z lepszego odwadniania wstęgi i możliwości zredukowania układów próżniowych,
- Zmniejszenie zużycia wody świeżej dzięki „odzyskaniu” części wody zawartej w formowanej wstędze papieru oraz zmniejszeniu częstotliwości zrywów,
- Zmniejszenie ilości zanieczyszczeń odprowadzanych do oczyszczalni,
- Zmniejszenie emisji zanieczyszczeń do powietrza, wynikającej z mniejszego zużycia energii cieplnej i elektrycznej.

6. Wykaz źródeł informacji

1. Kübel Ch., Dziurzyński T.: „Oszczędność energii w części prasowej dzięki filcom Exxact”, materiały konferencyjne, PROGRESS’2011, Łódź (2011).
2. Bauman O., Ernst S., Dziurzyński T.: „Optymalizacja formowania wstęgi dzięki regulacji odwadniania przez sita formujące EDC”, materiały konferencyjne, PROGRESS’2011, Łódź (2011).
3. Przybysz K.: „Technologia celulozy i papieru. Technologia papieru”, PWN, (1983).
4. Praca zbiorowa pod redakcją E. Szwarcsztajna: „Konsolidacja i wykończenie wstęgi papieru”, WNT, Warszawa (1983).
5. Toland J.: “What’s forming in the world of fabrics?”, PPI magazine, RISI (2005).
6. Mattijssen J.: “Improved sheet quality without negative side effects”, Voith Paper, 29, (2009).
7. Baumann O.: “The development of engineered forming fabric drainage channels is the first significant change in the sector for a decade”, Pulp & Paper International, (2010).
8. Hender B.: “Efficiency improvements through the use of warp exchange technology”, Tappi/Pima PaperCon’08 Conference, May 4-7 2008, Dallas, TX
9. Materiały informacyjne firmy Voith Engineered Reliability, http://voith.com/en/1296_e_brochure_multiform-ic-engl-2011-07_low.pdf, vp frs 1045 en vwit 06/2011 (2011).
10. Bauman O.: “Engineered forming fabric drainage channel. Is there a New forming fabric revolution coming?”, Manuscript Tappi PaperCon, Atlanta (2010).
11. Materiały reklamowe firmy HUYCK.WANGNER Xerium Technologies Inc., <http://xerium.com/HuyckWangner/news/HuyckWangnerStoweWoodwardPooledExpertise.ASP>, <http://www.xerium.com/huyckwangner/news/NewClothingWithIntegratedEnergy-SavingFeatures.aspx>



INSTYTUT BIOPOLIMERÓW I WŁÓKIEN CHEMICZNYCH

INSTITUTE OF BIOPOLYMERS AND CHEMICAL FIBRES



ul. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź, e-mail: ibwch@ibwch.lodz.pl, <http://www.ibwch.lodz.pl>,
tel. sekret. +42 6376744, fax sekret. +42 6376214 tel. centr. +42 6376510, fax centr.+42 6376501

Laboratorium Ochrony Środowiska

tel. 042 6380351, e-mail: michniewicz@ibwch.lodz.pl, nls@ibwch.lodz.pl

Umowa/Zlecenie Nr:
2/BAT/2012 z dnia 03.08.2012r.

Zleceniodawca:
Ministerstwo Środowiska
ul. Wawelska 52/54
00-922 Warszawa

Kierownik tematu:
dr inż. Małgorzata Michniewicz

SPRAWOZDANIE
z pracy: „Analiza stanu techniki w zakresie
Najlepszych Dostępnych Technik dla branży celulozowo-papierniczej”

Etap: II/2012

**Przegląd technik stosowania enzymów w procesach
produkcji mas włóknistych i papieru**



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



dr inż. Danuta Ciechańska
Dyrektor

Łódź, listopad 2012

Autorzy:

dr inż. Małgorzata Michniewicz

mgr inż. Michał Janiga

Spis treści

	Strona
1. Wprowadzenie	2
2. Podstawowe informacje o enzymach	2
3. Zastosowanie enzymów w przemyśle celulozowo-papierniczym	3
3.1. Bielenie masy celulozowej z udziałem enzymu ksylanazy	4
3.2. Wytwarzanie masy termomechanicznej (TMP)	4
3.2.1. Rozwłóknianie drewna na masy TMP z udziałem enzymu celulazy	4
3.2.2. Ograniczenie trudności żywicznych przy produkcji masy TMP za pomocą enzymu lipazy	5
3.3. Odbarwianie masy makulaturowej (deinking)	6
3.4. Przygotowanie masy papierniczej i produkcja papieru	7
3.5. Oczyszczanie ścieków	7
3.6. Przewidywany rozwój stosowania enzymów	7
4. Podsumowanie - przykłady zastosowań, osiągnięte efekty	8
5. Wykaz źródeł informacji	10

Praca pt.: *Analiza stanu techniki w zakresie Najlepszych Dostępnych Technik dla branży celulozowo-papierniczej*, realizowana na zlecenie Skarbu Państwa – Ministra Środowiska, stosownie do umowy nr 2/BAT/2012, jest kontynuacją pracy na ten sam temat wykonywanej w latach 2006 ÷ 2011 w związku z obowiązkiem krajów członkowskich UE systematycznego śledzenia kierunków rozwoju technik i technologii w poszczególnych sektorach przemysłu. Obowiązek taki wynika z Artykułu 19 dyrektywy o emisjach przemysłowych (IED) 2010/75/UE z 24 listopada 2010r. (zintegrowane zapobieganie i ograniczanie zanieczyszczeń – IPPC).

1. Wprowadzenie

Przemysł celulozowo-papierniczy to coraz nowocześniejsza i bardziej proekologiczna gałąź gospodarki przetwarzająca w ciągu roku ogromne ilości biomasy lignocelulozowej. Wprowadzanie do zastosowań przemysłowych nowych technik pozwala na podniesienie rentowności produkcji oraz wpływa na jej dostosowanie do wzrastających wymagań współczesnej ochrony środowiska. Techniki stosowania enzymów [1], które wkroczyły do przemysłu papierniczego i w szybkim tempie zdobyły popularność, to techniki wykorzystujące naturalną zdolność enzymów do katalizowania reakcji biochemicznych. Substancje, zwane enzymami, są związkami chemicznymi pochodzenia naturalnego – pewnymi rodzajami białek występującymi w organizmach żywych. Stanowią grupę tzw. biokatalizatorów – ich rola sprowadza się do katalizowania reakcji biochemicznych.

Rozwój badań nad praktycznym zastosowaniem biokatalizatorów enzymowych w przemyśle celulozowo-papierniczym datuje się od roku 1980 [2]. Około roku 1990 pełnym sukcesem zakończyło się pierwsze wdrożenie techniki w jednym z zakładów produkujących bieloną masę celulozową. Dotychczas zdobyte doświadczenia w stosowaniu enzymów wskazują na ich przydatność w procesach bielenia masy pierwotnej, wytwarzania mas termomechanicznych, odbarwiania makulatury, przygotowania masy do produkcji papieru, utrzymywania obiegów wodnych w odpowiedniej czystości, oczyszczania ścieków. Nie wyklucza się również innych zastosowań enzymów.

2. Podstawowe informacje o enzymach

Enzymy [1] (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. 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.

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 enzymów w przemyśle celulozowo-papierniczym

Przydatność enzymów jako katalizatorów reakcji biorozkładu [2] została potwierdzona przed rokiem 1980, jednak od tego roku zaobserwowano gwałtowny rozwój technik wykorzystujących właściwości katalityczne tej grupy związków organicznych. W odniesieniu do zastosowań w przemyśle celulozowo-papierniczym, początkowo stosowanie enzymów ograniczone było do modyfikacji technik wytwarzania mas pierwotnych. W roku 1999 została wdrożona na skalę przemysłową pierwsza technika opierająca się na zastosowaniu enzymów do rozkładu ksylozy w procesie wstępnego bielenia masy celulozowej siarczanowej. Wraz

z postępowaniem badań nad zastosowaniem enzymów powstawały inne techniki pozwalające na ich wykorzystanie w procesach wytwarzania mas termomechanicznych, przygotowania masy papierniczej dla maszyny, 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 usuwanie ksylanu.

3.1. Bielenie masy celulozowej z udziałem enzymu ksylanazy

Enzymy wprowadzane do masy celulozowej niebielonej selektywnie hydrolizują ksylany zanieczyszczające masę [3-6]. Głównym zastosowaniem tej techniki jest wstępne enzymatyczne bielenie masy siarczanowej. Źródła literaturowe [3,5] podają, że około 10% światowej produkcji siarczanowej masy bielonej wytwarza się z udziałem enzymów. Stosowane w procesie roztwarzania wodorotlenek i siarczek sodu powodują rozluźnienie struktury materiału - surowca drzewnego i zwiększają ekstrakcję ligniny, ułatwiają kontakt biokatalizatora z ksylanami. Z kolei enzym przyspiesza rozkład ksylanu..

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:

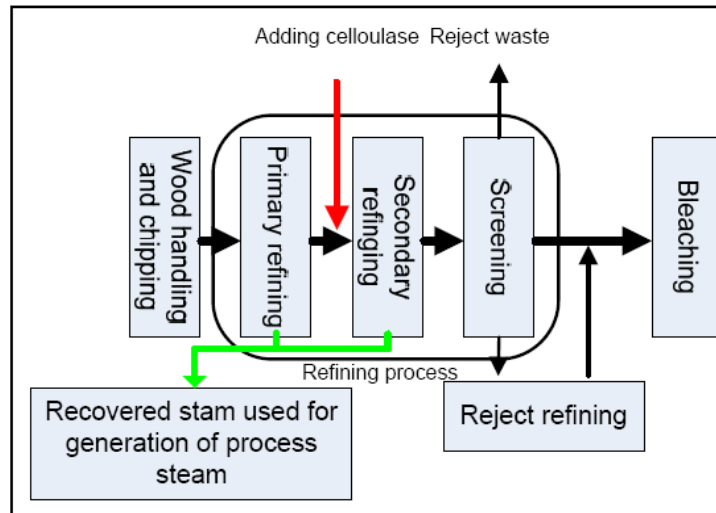
- zmniejszenie zużycia chemikaliów warzelnych, przy jednoczesnym wzroście białości masy,
- zwiększenie wydajności procesów roztwarzania i bielenia,
- zmniejszenie ilości zużywanych środków bielących,
- wzrost wytrzymałości masy przy utrzymaniu jej odpowiedniej białości,
- poprawa elastyczności włókien,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

3.2. Wytwarzanie masy termomechanicznej (TMP)

3.2.1. Rozwłóknianie drewna na masy TMP z udziałem enzymu celulazy

Klasyczny proces rozwłókniania drewna na masy termomechaniczne w rafinerze zużywa bardzo duże ilości energii, głównie na pracę silników elektrycznych. Dodatek enzymu celulazy do zrębków drzewnych pomiędzy pierwszym i drugim stopniem rafinacji powoduje zmiękczenie i rozluźnienie spoistości włókien i w konsekwencji skraca czas konieczny do uzyskania odpowiedniego stopnia rozwłóknienia w rafinerze wtórnym [3]. Działanie enzymatyczne daje również redukcję czasu mielenia i rozwłókniania sęków w rafinerze (młynie) odrzutów, stosowanym w późniejszym etapie procesu.

Na rys. 1 pokazano w jaki sposób enzym celulaza może być dodawany w procesie rafinacji, w którym zrębki drzewne są rozwłókniane na masę termomechaniczną (TMP).



Rys. 1. Schemat układu rafinerów z pokazaniem miejsca dozowania enzymu [3]

Dodanie enzymu celulazy do wstępnie rozwłóknionej masy drzewnej (po pierwszym rafinerze) powoduje hydrolizę hemicelulozy oraz poprawia odwadnialność włókien celulozowych [3]. Badania i próby pilotowe pokazały obiecujące wyniki w zakresie skrócenia czasu mielenia we wtórnym rafinerze oraz rafinerze (młynie) odrzutu. Pozwala to na obniżenie zużycia energii w odniesieniu do tony produkowanej masy na poziomie od 5% do 25% [3]. Zastosowanie enzymów w rafinerze odrzutu jest już testowane w skali przemysłowej.

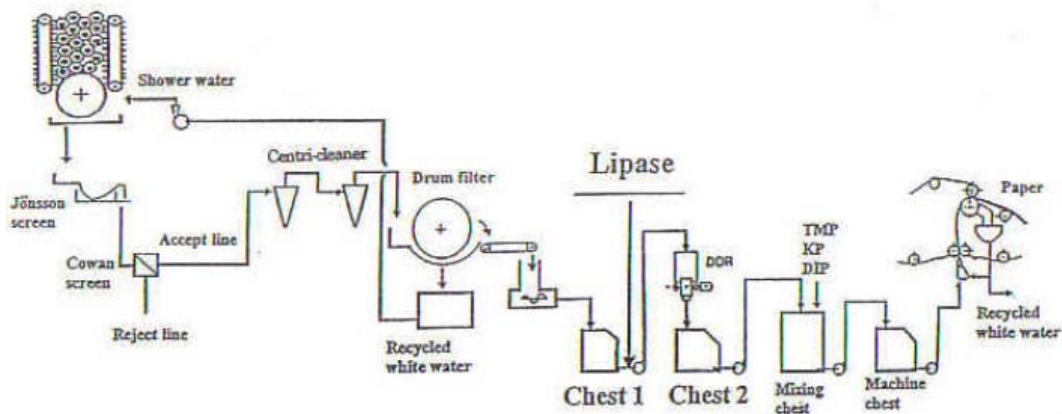
3.2.2. Ograniczanie trudności żywicznych przy produkcji masy TMP za pomocą enzymu lipazy

Obecność naturalnych żywic drzewnych jest bardzo powszechnym problemem występującym przy wytwarzaniu mas TMP. Powodują one pogorszenie właściwości papieru (głównie białości) i destabilizują ciągłość pracy maszyny papierniczej.

Tradycyjną metodą ograniczania trudności żywicznych jest sezonowanie drewna. Metoda ta po pierwsze wymaga czasu a po drugie nie jest zupełnie pewne czy substancje żywiczne zawarte w drewnie w wyniku sezonowania ulegną rozkładowi. Wadą tej metody jest również fakt, że sezonowanie wymaga dużego placu magazynowego drewna oraz pociąga dodatkowe koszty związane z operacjami magazynowania.

Do usuwania żywic stosowane są metody chemiczne np. talk oraz środki dyspergujące, jednak z uwagi na wzrastający stopień zamknięcia obiegów wodnych papierni i recyrkulacji wód obiegowych, stężenie żywic w tych wodach wzrasta pomimo stosowania środków chemicznych.

Znaleziono, że dodanie enzymu lipazy do masy TMP powoduje znaczne zmniejszenie problemów związanych z żywicami. Lipaza powoduje hydrolizę trójglicerydów do odpowiednich kwasów tłuszczowych, które stanowią mniejsze cząsteczki, nie stwarzające trudności w procesach wytwarzania papieru. Miejsce dozowania enzymu lipaza przy produkcji papieru z masy TMP pokazano na rys. 2.



Rys. 2. Schemat układu przygotowania masy papierniczej TMP ze wskazaniem miejsca dozowania enzymu lipaza

Zastosowanie lipazy zostało wdrożone w kilku papierniach produkujących na bazie masy TMP. W wyniku tych wdrożeń uzyskano znaczną redukcję czasu postojów maszyny papierniczej oraz oszczędności chemikaliów.

3.3. Odbarwianie masy makulaturowej (deinking)

Zastosowanie enzymów w procesie odbarwiania masy włóknistej z makulatury (deinkingu) [3-5] przynosi zwiększenie efektywności jej oczyszczania. Biokatalizator (enzym) 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).

3.4. Przygotowanie masy papierniczej i produkcja papieru

Zastosowanie enzymów w produkcji papieru [4-6] sprowadza się do ich wprowadzenia do obiegu wodno-masowego. Biokatalizatory stosowane są głównie w operacjach przygotowania masy papierniczej (jej wewnętrzne bio-oczyszczanie) 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 w procesach 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.

3.5. Oczyszczanie ścieków

Enzymy zastosowane w omówionych wyżej procesach produkcyjnych np. odbarwiania masy makulaturowej [4,5] 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.

3.6. Przewidywany rozwój stosowania enzymów

Zastosowanie enzymów w procesach produkcji masy i papieru, będące obecnie w fazie badań naukowych [4,7], które będzie miało na celu zmniejszenie zużycia energii to:

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

Powyższe zastosowania pozostają obecnie na etapie prac badawczo - rozwojowych.

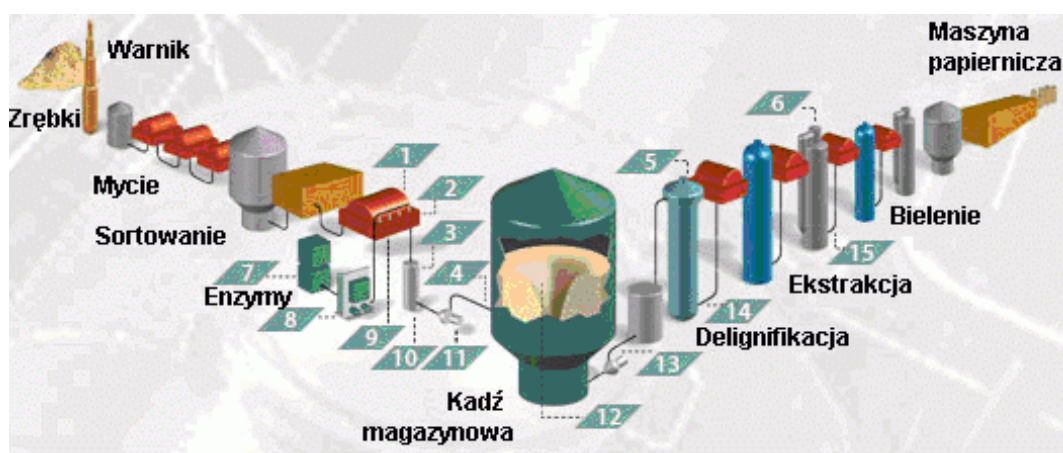
Jako techniki przyszłości do zastosowań w wytwarzaniu masy i papieru, z użyciem enzymów, rozpatrywane są również:

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

4. Podsumowanie - przykłady zastosowań, osiągnane efekty

Światowy producent i dostawca enzymów firma Iogen Corporation [8] 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 miejsca wprowadzania enzymów zostały zilustrowane na zamieszczonym poniżej schemacie (rys. 3).



Rys. 3. Miejsca wprowadzania enzymów wg. Iogen Corporation

Propozycja zastosowań środków enzymatycznych oferowanych przemysłowi celulozowo-papierniczemu m.in. w Polsce została pozyskana od przedstawiciela handlowego firmy Buckman Laboratories [9]. Propozycję tą wraz z opisem działania przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zastosowania środków enzymatycznych w przemyśle celulozowo-papierniczym

Lp.	Aplikacja	Efekty	Preparat
1	2	3	4
1.	<p>Produkcja bielonych mas celulozowych. Wprowadzenie enzymu ksylanazy pozwala na zmniejszenie substancji towarzyszących celulozie, które w procesie bielenia, zwykle zużywają preparaty bielące. Ograniczenia przy wprowadzeniu enzymu to odpowiednie pH masy celulozowej < 9. Wymagane warunki wprowadzenia preparatu to zakres pH od 6,5 do 8,5 oraz czas kontaktu od 1 do 3 godzin, przy stężeniu 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

cd. tabeli 1

1	2	3	4
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.
4.	<p>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.</p>		Buzyme 2504; Buzyme 2443S
5.	<p>Enzymatyczne środki myjące. Środki zawierające amylazę stosowane są do okresowego mycia urządzeń do przygotowywania skrobi i produktów skrobiopodobnych.</p>		Buzyme 2508
6.	<p>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.</p>		Środki z grupy Buzyme

Enzymy znajdują zastosowanie w wielu obszarach działalności. Kanadyjskie Centrum Badawcze [10] 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.

T.W. Jeffris'a [6] opublikował badania, w których stwierdził, że zastosowanie enzymów do odbarwiania makulaturowej masy papierniczej (otrzymywanej z makulatury zadrukowanej) umożliwiło oddzielenie od włókien nawet do 95% cząstek tonerów.

Dzięki wprowadzeniu enzymów firma Olli Jokinen of Genencor International [4] uzyskiwała około 7%-owy wzrost prędkości maszyny papierniczej i odpowiednie do tego zwiększenie

wydajności. Ponadto, uległ wydłużeniu czas pracy maszyny pomiędzy postojami technologicznymi i poprawiła się czystość jej obiegu wodnego. Zastosowanie enzymów, wpłynęło na 7,5% obniżenie wskaźnika zużycia energii odniesionego do tony wytworzonego papieru.

5. Wykaz źródeł informacji

1. Enzymy (<http://pl.wikipedia.org/wiki/Enzymy>).
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>).
3. Proposal of five enzyme applications in pulp and paper industry for BAT or Emerging Techniques – Raport Techniczny, opracowany w Technical University of Denmark we współpracy z firmą Novozymes A/S, 2010
4. Canada’s Business and Consumer Site (<http://strategis.ic.gc.ca/epic/site/ind-dev.nsf/en/de00017e.html>).
5. Iogen Corporation, “Iogen in the News 2005”, Thomas W. Jeffris „Enzymatic Treatments of Pulps” (http://www.ioген.ca/news_events/iogen_news/2005_06_30.html).
6. Opportunities for the Enzyme Industry in Pulp and Paper Manufacture”, 2001 (<http://www2.biotech.wisc.edu/jeffries/wolnak/wolnak.html>).
7. 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).
8. Iogen Corporation “Pulp & paper enzyme” (http://www.ioген.ca/bio_products/pulp_paper/index.html).
9. Buckman Laboratories GmbH, oddział w Wiedniu, informacje pozyskane dla potrzeb opracowania.
10. Centre for Structural and Functional Genomics Concordia University, Montreal, Quebec, Canada (<https://fungalgenomics.concordia.ca/home/indappl.php>).