

Д. А. Дулькин, Е. В. Новожилов, Е. А. Овсянникова,
В. А. Спиридонов, А. В. Канарский

ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ИЗ МАКУЛАТУРЫ И БУМАГИ ДЛЯ ГОФРИРОВАНИЯ

Ключевые слова: макулатура, оборотная вода, температура, продолжительность обработки, популяция микроорганизмов, свойства бумаги.

Показано влияние оборотной воды, температуры и продолжительности подготовки макулатуры на pH, ХПК, БПК, электропроводность, катионную потребность волокнистой массы из макулатуры. Установлено влияние оборотной воды, температуры и продолжительности подготовки макулатуры на микрофлору волокнистой массы и на прочностные характеристики бумаги для гофрирования

Keywords: waste, recycling, water, temperature, duration of treatment, the population of microorganisms, properties of paper.

Shows the impact of cooling water, temperature and duration of training paper on pH, COD, BOD, conductivity, cationic demand of pulp from waste paper. The influence of cooling water, temperature and duration of preparation waste paper on the microflora of the fibrous mass and strength properties of paper for corrugation

Актуальность. Коммуникации оборотного водоснабжения являются благоприятной средой для обитания микроорганизмов. Источниками микроорганизмов являются речная вода, воздух, волокнистые полуфабрикаты и прежде всего макулатура. Жизнедеятельность микроорганизмов обусловлена благоприятной температурой и pH среды. Циркуляция оборотной воды обеспечивает в ней достаточное количество растворенного кислорода для аэробных микроорганизмов. При этом в застойных зонах при недостатке кислорода создаются условия для развития анаэробных микроорганизмов. Основной причиной развития микроорганизмов в оборотном водоснабжении является доступные для них источники углерода и биогенных веществ. Микроорганизмы продуцируют ферменты, которые позволяют им ассимилировать источники углерода: низкомолекулярные полисахариды, микро- и макроэлементы, которые присутствуют в оборотной воде короткой циркуляции бумагоделательной машины.

В частности, обнаружены амилалитические и целлюлолитические ферменты, продуцируемые в технологическом потоке бумагоделательной машины *Filamentous bacteria*, которые были выделены из отложений слизи на коммуникациях [1, 2]. О возможном деструктурирующем воздействии продуктов жизнедеятельности микроорганизмов на волокнистую массу, полученную из оборотного брака производства бумаги-основы на БДМ с встроенной системой нанесения мелованного покрытия, сообщается в работе [3].

Ранее установленными исследованиями [4 - 7] показано, что при производстве бумаги и картона из макулатуры потенциально возможно повышение микробиологической активности в материальных потоках. Это подтверждается результатами исследований волокнистой макулатурной массы и прессовой воды: значениями ζ -потенциала, катионной потребности (КП), мутности, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), удельной электропроводности волокнистой массы (УЭ). Технологические приемы обработки

волокнистой массы из макулатуры, в частности размол, фракционирование, использование химических веществ, многократная циркуляция, применение ферментов способствуют доступности питательных веществ для микроорганизмов. По современным представлениям размол целлюлозы при подготовке к формированию бумаги и картона приводит к фибриллированию и частичному расслоению ее внешних слоёв. При размоле увеличивается удельная поверхность целлюлозы за счет образования микрофибрилл, которые играют важную роль в образовании прочных во влажном и сухом состояниях бумаги и картона (рис.1). Размеры таких фибрилл могут колебаться от микрометра и ниже вплоть до макромолекулярных цепей [8] и в этой связи целлюлоза может быть доступна для ассимилирования микроорганизмами как источника углерода.

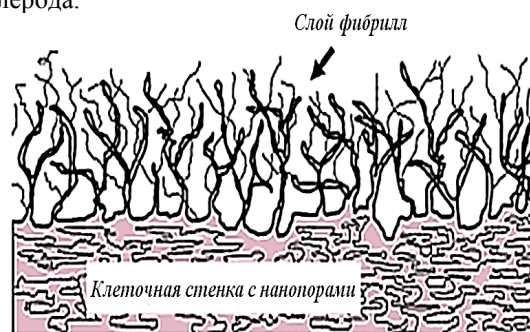
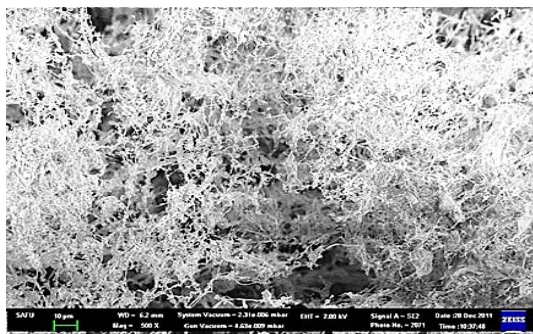


Рис. 1 - Фибриллированная поверхность целлюлозы

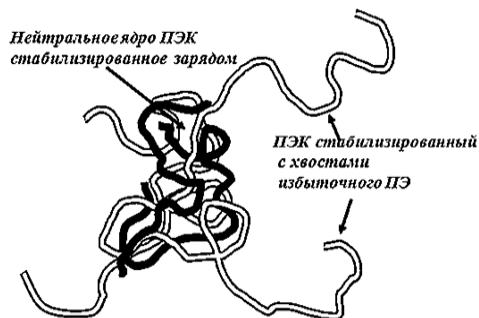
Другими источниками необходимых для микроорганизмов углерода и биогенных веществ могут служить высокодисперсные волокна, крахмал и используемый для их удержания в полотно бумаги и картона полиэлектролиты.

Микроскопические исследования позволяют выявить связи фибрилл и высокодисперсных фракций волокон, включая и полиэлектролитные комплексы. В общем случае присутствие в бумаге и картоне таких гетерогенных по составу включений



Состав, растворенные и коллоидные вещества, содержащиеся в оборотной воде и волокнистой суспензии, представлены в работе [9]. По мнению автора последствия влияния растворенных и коллоидных веществ в системе короткой циркуляции БДМ могут быть прослежены по их способности к образованию комплексов с различными полиэлектролитами. ПЭК действуют как мелкие волокна. Возможный механизм схематично показан на рис. 3.

противоположно заряженными полиэлектролитами [10].



Следует отметить, что крахмал, содержащийся в оборотной воде, обуславливает значительную долю катионной потребности при титровании полиэлектролитами, поэтому по мере гидролиза крахмала катионная потребность снижается [1-3].

Таким образом, оборотная вода на предприятии служит своеобразным аккумулятором органических растворенных и коллоидных веществ, являющихся субстратом для аэробных и анаэробных микроорганизмов, жизнедеятельность которых при определенных условиях может привести к образованию слизи, закисанию волокнистой массы, и снижению прочности бумаги и картона [11, 12].

Для повышения стабильности работы БДМ можно рекомендовать системы локальной очистки оборотной воды, в том числе биологической. Однако жизнедеятельность микроорганизмов определяется не только доступностью углерода и биогенных веществ, но и условиями их ассимилирования микроорганизмами. Для материальных потоков бумажного и картонного производства это, прежде всего, температура, pH среды и продолжительность подготовки волокнистой массы к формированию бумаги и картона.

Цель настоящих исследований - изучение влияния технологических факторов на свойства волокнистой массы из макулатуры и бумаги для гофрирования.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- изучение влияние оборотной воды, температуры и продолжительности подготовки макулатуры на свойства волокнистой массы: рН, ХПК, БПК, электропроводность и катионную потребность;

- изучение влияния оборотной воды, температуры и продолжительности подготовки макулатуры на микрофлору волокнистой массы.

- изучение влияния оборотной воды, температуры и продолжительности подготовки макулатуры на прочностные характеристики бумаги для гофрирования.

Материалы и методы исследований

В исследованиях использовали макулатуру марки МС-5Б, соответствующую стандарту ГОСТ 10700 «Макулатура бумажная и картонная. Технические условия». Эта марка макулатуры содержит отходы производства и потребления гофрированного картона, бумаги и картона, применяемых в его производстве. Роспуск и размол макулатуры проводили в гидроразбивателе и мельнице лабораторного комплекта ЛКР-2 на оборотной и для сравнения на дистиллированной воде при концентрации массы 3 %. Оборотная вода отбиралась из технологического потока на входе в гидроразбиватель производства картона для плоских слоёв гофрированного картона и бумаги для гофрирования из макулатуры Сухонского ЦБК со следующими свойствами: рН = 7,0 ед., БПК₅ = 1530 мгО₂/л, ХПК = 2040 мгО₂/л.

Дистиллированная вода использовалась в эксперименте с водородным показателем 5,5 единиц.

Волокнистую массу из макулатуры выдерживали в климатической камере, поддерживая температуру 35 и 42 °С и отбирая пробы массы на исследования через 16, 24 и 40 час. Выбранные температуры соответствуют средним значениям температуры в контуре короткой циркуляции БДМ в зимний и летний периоды. Продолжительность выдерживания массы взята исходя из опыта эксплуатации БДМ и вероятных аварийных ситуаций, вызывающих необходимость хранения массы в бассейнах.

В волокнистой массе из макулатуры определяли БПК₅ в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.3:4.123-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после п-дней инкубации (БПК_{полн.}) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах» и ХПК - в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.100-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод».

Катионная потребность (КП) – количество катионного заряда, необходимое для достижения нулевого электрокинетического потенциала (изоэлектрической точки). Определяется методом титрования с использованием в качестве электролита (титранта) полиадама на приборе Mutek PCD-04 (Компания BTG Instruments GmbH, Германия). Титрование (добавление) заряженного электролита (титранта) производится до достижения титруемой средой нулевого заряда. Количество электролита, пошедшее на нейтрализацию среды заряда, является результатом измерения.

Измерение водородного показателя (рН) проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 потенциометрическим методом на приборе РНТ-028.

Удельную электропроводность (УЭ) проводили на приборе РНТ-028 с использованием автоматического термокомпенсатора.

Микробиологический анализ производили стандартными методами. В оборотной воде определялось общее микробное число (ОМЧ), общие колиформные бактерии (ОКБ) и термотолерантные колиформные бактерии (ТКБ) в соответствии с МУК 4.2.1884-04 «Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов». Показатель ОМЧ определяли путем высева на питательном агаре, результат анализа получали в число КОЕ ОМЧ в 1 мл. Показатели ОКБ и ТКБ – методом мембранной фильтрации и окончательный результат анализа выражали: число КОЕ ОКБ в 100 мл, из них число КОЕ ТКБ в 100 мл. В волокнистой массе из макулатуры определяли показатель КМАФАнМ (мезофильно аэробные и факультативно-анаэробные микроорганизмы) – по ГОСТ 10444.15-94 «Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов».

Органолептическая оценка волокнистой массы проводилась по запаху.

Определение степени помола исследуемой массы проводили в соответствии с ГОСТ 14363.4-89 «Целлюлоза. Метод подготовки проб к физико-механическим испытаниям».

Из макулатурной массы формовали образцы бумаги для гофрирования массой 125 г/м², принятыми в лабораторной практике получения бумаги и картона.

Прочностные характеристики определяли стандартными методами. Определение показателя STC проводили в соответствии с ISO 9895: 2008 «Методика определения сопротивления сжатию в малом диапазоне». Максимальное сопротивление сжатию на удельную ширину, которое может выдержать образец до тех пор, пока не начнется разрушение.

Определение показателя «Удельное сопротивление разрыву» производили согласно ГОСТ ИСО 1924-1-96 «Определение прочности при растяжении». Метод заключается в определении силы, вызывающей разрушение образца и его удлинение до момента разрыва при постоянной скорости нагружения.

Удельное сопротивление продавливанию определяли согласно ГОСТ-13525.8-86 «Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Метод определения сопротивления продавливанию». Метод заключается в создании плавно нарастающего гидравлического давления, действующего через резиновую диафрагму на поверхность одной стороны зажато по кольцу образца, и определении значения давления при котором образец разрушается.

Результаты и обсуждение

Приведенные в таблице 1 полученные результаты экспериментов показывают, что применение оборотной воды в сочетании с увеличением продолжительности подготовки

волокнистой массы из макулатуры приводит к существенному развитию микроорганизмов. Судя по значению показателя БПК, оборотная вода и волокнистая масса из макулатуры достаточно богаты доступными питательными веществами для микроорганизмов. На это указывает и снижение величины показателей БПК и ХПК, которое происходит с увеличением продолжительности хранения оборотной воды и массы. Катионная потребность оборотной воды и волокнистой массы из макулатуры снижается, что указывает на биоконверсию крахмала и других углеводов внеклеточными ферментами микроорганизмов. Незначительное снижение pH также указывает на ферментативный гидролиз компонентов оборотной воды и волокнистой массы из макулатуры. Органолептическая оценка оборотной воды показала, что в ней микроорганизмы вызывают брожение. Этот процесс взаимосвязан с видом микроорганизмов. Колиформные бактерии и, прежде всего, термотолерантные колиформные бактерии вызывают гниение органических компонентов в оборотной воде. Запах гнилой массы увеличивается с увеличением продолжительности хранения оборотной воды, и, соответственно, с увеличением популяции этих микроорганизмов.

Мезофильно аэробные и факультативно-анаэробные микроорганизмы (КМАФАнМ) с увеличением продолжительности хранения волокнистой массы из макулатуры, взятой из гидроразбивателя, приводили к ее закисанию.

Таблица 1 – Влияние условий подготовки макулатурной массы на вид и популяцию микроорганизмов

Продолжительность выдерживания, ч	0	18	24	32
Температура, °С	32	35	35	35
pH	7,0/7,2	6,7/7,1	6,7/6,7	6,3/6,6
ХПК, мгО ₂ /л	2040/2120	1750/2470	1870/2170	1750/1890
БПК, мгО ₂ /л	1530/1650	1190/1800	940/1780	850/1950
КП, мг/л	250/320	250/300	230/290	230/220
¹ ОМЧ, 10 ⁷ КОЕ, в 1 мл	0,0003	0,3	1,34	1,85
¹ Общие колиформные бактерии, 10 ⁴ КОЕ в 100 мл	2,60	1,95	1,50	2,30
¹ Термотолерантные колиформные бактерии, 10 ⁴ КОЕ в 100 мл	2,60	0,50	0,80	1,72
² КМАФАнМ, 10 ⁷ , КОЕ в 1 мл	1,49	5,35	6,55	7,75

¹Оборотная вода, отобранная на входе в гидроразбиватель (числитель)

²Макулатурная масса из гидроразбивателя (знаменатель)

Результаты исследований, представленные в таблицах 2 и 3, также подтверждают, что оборотная вода является источником питательных веществ и способствует интенсивному развитию микроорганизмов в волокнистой массе. Показатели ХПК волокнистой массы, приготовленной на оборотной воде, выше показателей ХПК

волокнистой массы, приготовленной на дистиллированной воде. Повышение температуры обработки волокнистой массы приводит повышению и показателя ХПК. При этом снижается показатель катионной потребности и увеличивается электропроводность массы, что указывает на ферментативный гидролиз углеводов с образованием электропроводящих веществ. Более интенсивный рост УЭ и снижение КП отмечены в течение первых 16 часов выдерживания макулатурной массы при температуре 42 °С.

Таблица 2 – Влияние оборотной и дистиллированной воды на свойства макулатурной массы при температуре выдерживания 35 °С

Продолжительность выдерживания, ч	0	16	24	40
Температура, °С	30	35	35	35
pH	7,5/7,0	7,1/6,6	7,3/6,9	6,8/6,8
УЭ, мк·См/см	100/350	160/440	240/590	360/750
СП, °ШР	33/35	33/36	33/39	33/37
ХПК, мгО ₂ /л	950/2250	750/1620	780/1790	820/1440
КП, мг/л	290/360	230/250	220/350	190/290

* Макулатурная масса на дистиллированной воде/Макулатурная масса на оборотной воде

Следует отметить, волокнистая масса, приготовленная на дистиллированной воде, имела кислый запах. Обработка макулатурной массы, приготовленная на оборотной воде, в течении 40 часов при температуре 35 °С приводила к образованию сильного кислого запаха. С повышением температуры до 42 °С запах массы на дистиллированной воде был тухлым, на оборотной воде - запах массы был также тухлым, масса расслаивалась, образовывалась волокнистая шапка и наблюдалось выделение из массы крупных пузырей газа, что указывает на интенсивное брожение в массе.

Таблица 3 – Влияние оборотной и дистиллированной воды на свойства макулатурной массы при температуре выдерживания 42 °С

Продолжительность выдерживания, ч	0	16	24	40
Температура, °С	24	42	42	42
pH	7,7/7,3	7,0/6,8	6,7/6,8	6,5/6,4
УЭ, мк·См/см	820/1400	1240/1940	1840/2160	2520/2640
СП, °ШР	31/33	26/33	30/35	32/30
ХПК, мгО ₂ /л	2000/3290	2340/3080	1720/3080	1460/2360
КП, мг/л	250/360	210/270	150/240	150/230

* Макулатурная масса на дистиллированной воде/Макулатурная масса на оборотной воде

Наиболее значимо рассмотренные технологические факторы приготовления волокнистой массы из макулатуры влияют на показатель сопротивления сжатию бумаги для

гофрирования (табл. 4). Видимо, активность микроорганизмов в волокнистой массе из макулатуры существенно влияет на этот важный показатель бумаги для гофрирования. При этом снижение показателя SCT происходит до 16 часов выдерживания макулатурной массы.

Таблица 4 - Физико-механические показатели бумаги для гофрирования из макулатурной массы при температуре выдерживания 35 °С

Продолжительность выдерживания, ч	0	16	24	40
Сопротивление сжатию, кН/м	3,8/3,1	3,5/2,5	3,1/2,6	3,5/2,5
Удельное сопротивление разрыву, Н	4,2/3,3	4,9/4,1	4,5/3,9	4,6/3,9
Удельное сопротивление продавливанию, кПа	400/300	420/300	410/300	410/290

* Макулатурная масса на дистиллированной воде/ Макулатурная масса на оборотной воде

Вероятно, разрушаются ПЭК, инициирующие образование в процессе формирования более однородной и, следовательно, жесткой структуры бумажного полотна.

Показатели удельное сопротивление разрыву и сопротивление продавливанию взаимосвязаны со свойствами волокон, содержанием мелочи в массе и условиями формирования бумажного листа [13]. Обоснование характера изменения этих показателей вызывает необходимость проведения дополнительных исследований.

Значимого воздействия рассмотренных факторов обработки волокнистой массы из макулатуры при 42 °С на физико-механические показатели бумаги для гофрирования по сравнению с температурой обработки при 35 °С не выявлено.

Выводы

Показано влияние оборотной воды, температуры и продолжительности подготовки макулатуры на pH, ХПК, БПК, электропроводность, катионную потребность волокнистой массы из

макулатуры. Установлено влияние оборотной воды, температуры и продолжительности подготовки макулатуры на микрофлору волокнистой массы. Показано влияние оборотной воды, температуры и продолжительности подготовки макулатуры на прочностные характеристики бумаги для гофрирования.

Литература

1. Rice L.E., Kehoe V.M., Robertson L.R. International Microbial Associates Inc. One Nalco Center Naperville. Illinois 60563. U.S.A. 6p.
2. Робертсон Л. Влияние биоцидов на бумажное производство и обслуживающий персонал бумфабрик. Pulp and Paper. № 11. p. 42-45. (2003).
3. Kiuru et al. Electrochemically made biocides. Bio Resources 5 (4), pp. 2664 - 2680. (2010)
4. Пошина Д.Н., Кондаков А.В., Новожилов Е.В. Новое достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, Кн. 1. с. 243 - 244. (2009).
5. Смирнов В.Е., Чухнин Д.Г., Новожилов Е.В. Научные обоснования эффективных систем производства бумаги флютинга, тест-лайнера и гофрокартона. 12-я междунаучно-техн. конф-я. М.: Изд-во МГУЛ. с. 146 - 151. (2011).
6. Чухнин Д.Г., Варакин Е.А., Новожилов Е.В., Терентьев К.Ю., Смирнов В.Е., Белых Е.А. Физикохимия растительных полимеров. Материалы V Междунаучно-техн. конф-и. Архангельск. С. 46 - 50. (2013).
7. Дулькин Д.А., Овсянникова Е.А., Синчук А.В., Спиридонов В.А. ЦБК. № 10 - 12. 7 с. (2013).
8. Hubbe Martin A. Bio Resources. 1(2), pp. 281 - 318. (2006).
9. Hubbe M., Sundberg A., Mocchiutti P., Yonghao N., Pelton R. Dissolved and colloidal substances (DCS) and the charge demand of papermaking process waters and suspensions: a review Bio Resources. 7 (4). p. 6109 - 6193. (2012).
10. Kekkonen, J., Lattu, H., Stenius P. Colloid Interface Sci. 234 (2), 384 - 392. (2001).
11. Канарский А.В., Канарская З.А., Дулькин Д.А., Семенов Э.И., Чеботарь В.К., Щербаков А.В., Вестник Казан. технол. ун-ва. Т. 15. № 14. с. 186 - 190. (2012).
12. Hubbe Martin A., Orlando J. Rojas. Bio Resources. № 3 (4). p. 1419 - 1491. (2008).
13. Манахова Т.Н., Казаков Я.В., Михайлова О.С. Вестник Казан. технол. ун-ва. № 21. с. 38 - 42. (2013).

© Д. А. Дулькин - д.т.н., проф., Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, dmdulkin@yandex.ru; Е. В. Новожилов - д.т.н., проф., зав. каф. биотехнологии, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, e.novozhilov@narfu.ru; Е. А. Овсянникова - Управляющая компания «Объединённые бумажные фабрики», зав. лаб. экологии, аспирант, ovsyannikova.ek@mail.ru; В. А. Спиридонов - Управляющая компания «Объединённые бумажные фабрики», научный консультант, к.т.н., spiridonovva@gmail.com; А. В. Канарский - д.т.н., проф., каф. пищевой биотехнологии, КНИТУ, alb46@mail.ru.