

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

ВЛИЯНИЕ БИОЦИДОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ И КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ

Ключевые слова: макулатура, волокнистая масса, химические вспомогательные вещества, биоциды, микроорганизмы, контроль популяции, свойства бумаги и картона.

Установлена целесообразность совместного применения химических вспомогательных веществ с биоцидами в производстве бумаги и картона из макулатуры. Для минимизации негативного воздействия микроорганизмов в системе БДМ разработана и используется на предприятии по изготовлению бумаги и картона из макулатуры стратегия эффективного контроля и методы ограничения популяции микроорганизмов в материальных потоках.

Keywords: waste paper pulp, chemical adjuvants, biocides, microorganisms population control, the properties of paper and paperboard.

The expediency of joint use of chemical biocides with adjuvants in the production of paper and cardboard from recycled paper. To minimize the negative impact of microorganisms in the system of a paper machine is developed and used in the enterprise for the production of paper and cardboard from recycled effective control strategy and methods of limiting the population of microorganisms in the material flows

Актуальность. Микробная популяция в материальных потоках бумажного и картонного производства может вызвать серьезные проблемы с качеством и стабильностью работы на бумагоделательных машинах (БДМ). Диапазон температур водной среды (30 - 60 °С) и pH (4,5 - 9,0) в системе БДМ являются идеальными условиями роста и воспроизводства микроорганизмов. Кроме того, целлюлоза и различные добавки, присутствующие в процессных водах БДМ, представляют собой хороший источник питания для микробов. Сокращение потребления свежей воды, и замыкание водных потоков приводит к накоплению растворенного органического материала, используемого микробами в качестве питания. Наряду с расширением использования вторичных волокон и переходом от кислого к нейтральному или слабощелочному способу проклейки бумаги и картона, отмеченные тенденции являются важными факторами увеличения количества микробов в системе бумажного производства, а также масштабов проблем, связанных с ними [1].

Система БДМ является своеобразным биореактором, в котором поддерживается популяция микроорганизмов. Но увеличение массы микроорганизмов может вести к проблемам в производстве и готовой продукции. Количество бактерий в системе БДМ более 10^8 КОЕ/мл считается очень высоким. В материальных потоках бумажного и картонного производства возможно наличие различных типов микроорганизмов, таких как бактерии, грибы, водоросли, простейшие одноклеточные организмы [2, 3].

Каждый вид микроорганизмов (их насчитывается более 6000) хорошо развивается при определённой температуре в довольно узком диапазоне ($\pm 0,5$ °С), хотя выживают они в гораздо большем интервале температур. Сравнительно длительное выдерживание волокнистой суспензии и процессной воды в период плановых ремонтов БДМ

приводит к проблемам, вызванным ростом популяции микроорганизмов [4].

Так, в ходе микробиологического обследования предприятий УК ОБФ обнаружены, к примеру, в массе обрастаний гидропланок и sprays высокого давления бактерии (зубактерии, серные нитчатые бактерии), спирали, цисты коловраток, бесполой ресничной червь (рис. 1).

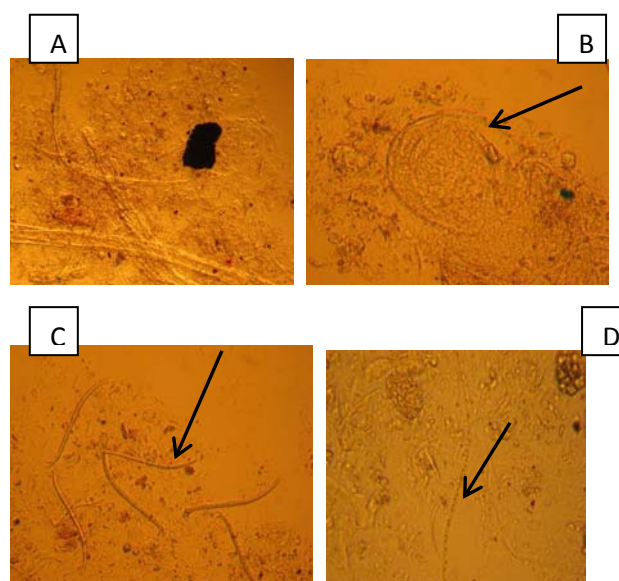


Рис. 1 - Обрастания гидропланок БДМ-1: А – масса ослизненного волокна ($\times 100$), В – коловратка, С – реснички бесполого червя, D – серная нитчатая бактерия

В обрастаниях бассейна, помимо вышеперечисленных микроорганизмов, имеются мицелиальные грибы. В регистровой воде и массе отмечается присутствие подвижных бактерий и жгутиковых простейших. В крахмале также обнаруживаются бактерии.

В механически очищенной воде и воде на spryski высокого давления помимо типичных бактерий обнаружены нитчатые сульфатредуцирующие бактерии, цианобактерии, грибные гифы, одноклеточные водоросли (рис. 2).

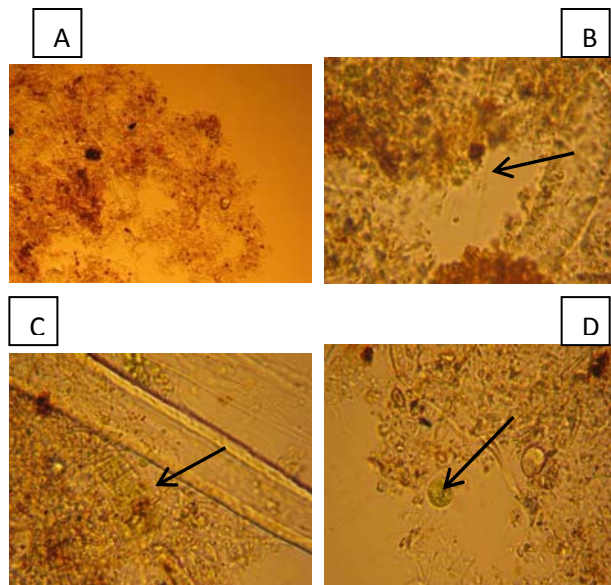


Рис. 2 - Механически очищенная вода: А – увеличение 100х, В – нитчатая бактерия, С – зеленые водоросли, D – водоросль (отд. Chlorophyta)

При сравнительно небольшом содержании субстанции, содержащие микробы и присутствующие в 100 мл пресной воды, оказывают большое воздействие на образование слизи в мокрой части (узлах в зоне повышенной влажности). Содержания микробов в субстанции объемом в 100 мл стерилизованной пресной воды достаточно, чтобы в системе циркуляции БДМ с расходом 5000 м³ пресной воды в сутки количество микробов достигло величины равной 5×10^{11} КОЕ, что превышает население Земли в 10000 раз. Микроорганизмы, которые попадают в благоприятные условия роста, например, в крахмальный клей, могут удваивать свою численность на протяжении 30 минут, а в течение 16,5 часов достичь численности популяции, равной населению Земли. Нитевидные бактерии и споры дрожжей и грибов попадают в систему преимущественно с пресной водой. Если эти микроорганизмы оказываются в местах с благоприятными условиями, то происходит их интенсивное размножение и образование слизи, которую можно контролировать только использованием биоцидов [5].

Отсутствие микробиологического контроля в производстве бумаги и картона может привести к снижению качества готовой продукции, главным образом, за счет снижения эффективности применения химических вспомогательных веществ (ХВВ). В этой связи исследования, направленные на обоснование применения средств иннактизации микроорганизмов, является актуальными.

Цель настоящей работы – изучение влияния биоцидов на эффективность применения химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона из макулатуры.

Задачи, которые решали для достижения цели:

- определение влияния биоцидов на прочностные характеристики бумаги из макулатуры;
- изучение влияния совместного применения биоцида и химических вспомогательных веществ на прочностные характеристики бумаги из макулатуры;
- определение влияния биоцидов на биodeградацию крахмала волокнистой массы из макулатуры;
- разработка стратегии контроля и методов ограничения популяции микроорганизмов в материальных потоках.

Материалы и методы исследований

В исследованиях использовали макулатуру марки МС-5Б, соответствующую стандарту ГОСТ 10700 «Макулатура бумажная и картонная. Технические условия», в виде трехслойного гофрированного ящика. Роспуск и размол макулатуры проводили в гидроразбивателе и мельнице лабораторного комплекта ЛКР-2 на дистиллированной воде при концентрации массы 3 % и pH 5,5. На основе подготовленной волокнистой массы из макулатуры провели две серии экспериментов.

Волокнистую массу из макулатуры разделили на четыре пробы, в две из которых добавили биоцид марки Неомид 151 (компания Неохим Россия, г.Санкт-Петербург) с дозировкой 1%. Далее пробы выдерживали в климатической камере в течение 18 часов, две пробы (одна с биоцидом, другая без биоцида) - при температуре 35 °С, две другие (также одна с биоцидом, другая без биоцида) - при 42 °С. 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 подготовленную волокнистую массу указанным выше способом после выдерживания перед изготовлением бумаги вводили химические вспомогательные вещества в последовательности и количествах согласно технологическому регламенту. В частности, вводили Polimin SK - средство для обезвоживания и удержания мелкого волокна на сетке, фиксатив (компания BASF Германия) с расходом 1,5 кг/т готовой продукции, катионный крахмал (компания ROQUETTE Франция) – 7,5 кг/т, клей Fennosize KD 225YP для придания бумаге гидрофобных свойств, используется для проклейки бумаги (компания Kemira Финляндия) – 2,5 кг/тн, катионный флокулянт Праестол (компания Ashland США) – 80 г/т.

Из макулатурной массы со степенью помола 30 °ШР формовали образцы бумаги для гофрирования массой 125 г/м² принятыми в

лабораторной практике получения бумаги и картона.

Прочностные характеристики определяли стандартными методами.

Определение показателя SCT 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» (Фуд.) 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.

Определение показателя CMT осуществляли в соответствии с ГОСТ-20682-75 «Бумага для гофрирования. Метод определения сопротивления плоскостному сжатию гофрированного образца (CMT)». Метод заключается в измерении разрушающего усилия при сжатии, направленного перпендикулярно плоскости гофрированного образца.

Показатель CCT определяли согласно ГОСТ 28686-90 «Бумага для гофрирования. Метод определения сопротивления торцовому сжатию (CCT) гофрированного образца». Метод заключается в измерении усилия при сжатии, направленного перпендикулярно к более длинному краю образца бумаги и необходимого для его разрушения.

Определение показателя RCT проводили по ГОСТ 10711-97 «Бумага и картон. Метод определения разрушающего усилия при сжатии кольца (RCT)». Метод заключается в определении разрушающего усилия при осевом сжатии установленной на ребро и свернутой в кольцо полоски образца.

Показатель «Абсолютное сопротивление продавливанию» (P_0) определяли в соответствии с 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 зажатого по кольцу образца, и определении значения давления при котором образец разрушается.

Метод определения крахмала в макулатурной массе основан на свойстве крахмала окрашивать йод в интенсивно синий цвет. Оптическая плотность, окрашиваемого в синий цвет крахмала, измеряют на фотоэлектроколориметре при длине волны 640 нм.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены наиболее характерные результаты исследований, отражающие влияние биоцида марки Неомид 151 на прочностные характеристики бумаги для гофрирования. Анализ представленных результатов позволяет сделать следующие выводы.

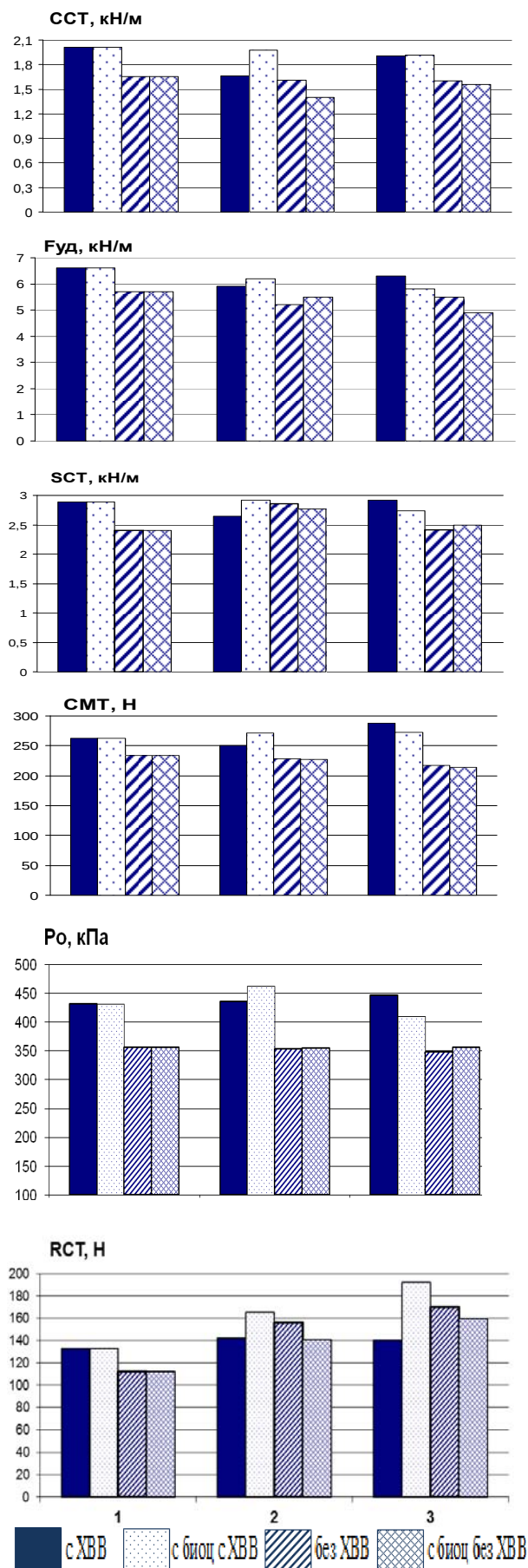


Рис. 3 - Влияние биоцида и XBB на свойства бумаги и картона: контроль (без выдерживания 27°C), 2 – через 18 часов при 35°C, 3 – через 18 часов при 42°C

Прежде всего, следует отметить, что прочностные характеристики образцов бумаги без ХВВ практически не зависят от продолжительности и температуры выдерживания волокнистой массы.

Введение в волокнистую массу биоцида также практически не влияет на прочностные характеристики образцов бумаги. Однако в обоих случаях наблюдается увеличение показателя разрушающего усилия при сжатии кольца (RCT).

Введение ХВВ в волокнистую массу позволяет увеличить значения показателей прочностных характеристик образцов бумаги по сравнению со значениями этих показателей у образцов бумаги, изготовленных из волокнистой массы без ХВВ. Однако, выдерживание волокнистой массы с ХВВ перед отливом приводит к снижению показателей сопротивления торцовому сжатию (CCT), удельное сопротивление разрыву (Fуд), сопротивления сжатию в малом диапазоне (SCT). При этом значения показателей сопротивления плоскостному сжатию гофрированного образца (CMT), абсолютное сопротивление продавливанию (Po) и разрушающего усилия при сжатии кольца (RCT) образцов бумаги из волокнистой массы с ХВВ с увеличением продолжительности и температуры выдерживания увеличиваются.

Совместное применение биоцида и ХВВ позволяет устранить отрицательное влияние продолжительности выдерживания и температуры на волокнистую массу и приблизить значения показателей прочностных характеристик бумаги к значениям показателей бумаги, изготовленной из волокнистой массы без выдерживания. При этом у бумаги наблюдается увеличение значения показателей абсолютное сопротивление продавливанию (Po) и разрушающего усилия при сжатии кольца (RCT).

Для объяснения установленных закономерностей определялась возможность биodeградации компонентов ХВВ выдерживании волокнистой массы. Химические добавки, в том числе и крахмал, являются органическими веществами и, соответственно, источниками углерода для микроорганизмов. Интенсивность биodeградации крахмала зависит от популяции микроорганизмов в сырье, воде, используемой при производстве крахмала, а также от организации водооборота, температурного режима, удельного потребления воды на производство 1 т крахмала, частоты промывки оборудования и других факторов.

Исследован кукурузный крахмал, используемый на предприятиях России для производства гофрокартона. Результаты исследований показали, что концентрация бактерий составляет от 5×10^4 КОЕ до 5×10^5 КОЕ / мл. 25 % суспензии кукурузного крахмала. Если уровень концентрации бактерий 5×10^4 КОЕ/ мл можно считать достаточно низким, уровень концентрации бактерий ниже 10^5 КОЕ/ мл - удовлетворительным, то уровень концентрации бактерий 5×10^5 КОЕ/ мл и более является повышенным [6]. Показана

нецелесообразность хранения крахмального клея в производстве бумаги и картона более 12 часов [7].

Общее содержание крахмала в макулатуре может достигать 90 кг на 1 т макулатуры и в благоприятных условиях микроорганизмы крахмала в макулатуре могут эффективно развиваться, вызывая его биodeградацию[8].

При приготовлении волокнистой массы из макулатуры происходит и инфицирование химических добавок используемых в производстве бумаги и картона. Влияние микроорганизмов на крахмальный клей проявляется, главным образом, появлением неприятного запаха, падением величины pH и вязкости крахмального клея. Обсемененные химические добавки служат источником инфекции для систем циркуляции бумагоделательных машин [5].

Крахмальный клей, который содержится в макулатуре и переходит в раствор при приготовлении волокнистой массы, также является источником питания для микроорганизмов. Это подтверждается представленными на рис. 4 результатами экспериментов.

Анализ представленных результатов показывает, что содержание крахмала в волокнистой массе из макулатуры снизилось через 18 часов хранения массы при 35 °C на 21 %, при 42 °C – на 31 %. Установлено также, что добавление биоцида в волокнистую массу снижает биodeградацию на 15 – 16 %.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о биodeградации крахмала под воздействием микроорганизмов и подтверждают необходимость систематического контроля материальных потоков на предмет их наличия.

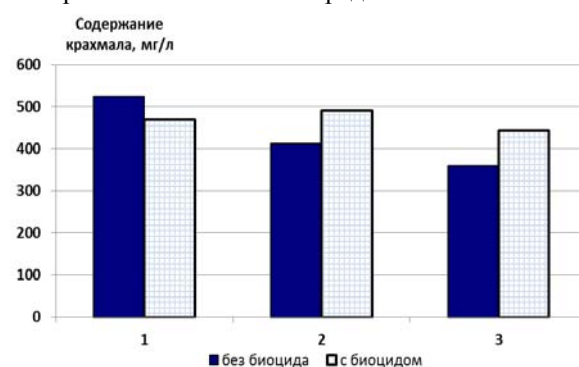


Рис. 4 - Влияние биоцида на биodeградацию крахмала в волокнистой макулатурной массе
1-контроль (без выдерживания 27 °C), 2 – через 18 часов при 35 °C, 3 – через 18 часов при 42 °C

Следует отметить, что в условиях проведенного эксперимента выдерживание волокнистой массы из макулатуры отрицательно не повлияло на такое свойство бумаги как разрушающее усилие при сжатии кольца (RCT). Известно, что значения этого показателя взаимосвязано с набуханием волокон, что благоприятно сказывается с увеличением продолжительности контакта волокон с водой [9]. Однако, набуханию целлюлозы способствуют целлюлолитические ферменты, синтезируемые

микроорганизмами в материальных потоках БДМ, которые вызывают деструкцию микрофибрилл целлюлозе. Этим можно объяснить противоречия в изменении других свойств бумаги по сравнению с показателем разрушающего усилия при сжатии кольца (RCT).

Влияние микроорганизмов в системе БДМ на качество продукции может быть минимизировано посредством эффективного контроля и ограничения их популяции, что связано, прежде всего, с определением проблем микробиологического обрастания материальных потоков. Необходимо иметь исчерпывающую информацию о массных потоках, контурах водопользования, добавках, вспомогательных материалах, химико-физических свойствах волокнистой массы и оборудования, с которым волокнистая масса вступает в контакт.

Затем производится разработка и реализация необходимой организационно-технической программы для устранения проблемы. Разработку таких программ и их реализацию целесообразно проводить с привлечением соответствующих специалистов по биоцидам. Эффективный биологический контроль применяемых материалов, воды и всех материальных потоков, должен сочетаться с плановыми, систематическими мероприятиями, направленными на содержание всей системы БДМ в необходимом санитарно-гигиеническом состоянии. [10].

Оценка санитарно-гигиенического состояния материальных потоков рекомендуется применять современные методы мониторинга, наряду с классическими микробиологическими методами анализа. В настоящее время имеется возможность использовать методы контроля *onsite* (на месте) и *online* (в материальном потоке). Если классическими методами можно корректно подтверждать наличие микроорганизмов в суспензии материального потока, то развитые в течение последнего времени новые технологии контроля позволяют проводить исследования биопленок, которыми обрастает поверхность оборудования. Эти методы позволяют непрерывно отслеживать динамику образования биопленок и отложений в бумажном производстве и являются, прежде всего, диагностическими и позволяют рационально регулировать дозирование биоцидов в материальные потоки бумажного производства [11].

С экологической и экономической точки зрения стерильная система материальных потоков не имеет смысла, поэтому стремятся скорее к оптимальному балансу между дозировкой биоцидов и эффективной работой БДМ [12].

Стратегия контроля и ограничения популяции микроорганизмов разработана и эффективно используется на предприятиях ООО «УК «ОБФ».

Контроль и регулирование популяции микроорганизмов в материальных потоках БДМ на предприятиях холдинга заключается в:

- оценке общей микробиологической ситуации в материальных потоках на предприятии;

- определение критических зон, в которых существуют проблемы, связанные с ростом микроорганизмов;
- оценке эффективности биоцидов для контроля над популяцией микроорганизмов;
- принятию мер и реализации мероприятий по ограничению популяции микроорганизмов.

Программа по микробиологическому контролю на предприятии включает в себя регулярные обследования системы, которые осуществляются с участием специалистов по биоцидам с периодичностью 1 раз в квартал (при возникновении проблем проводится не плановое обследование) в следующей последовательности:

1. Отбираются образцы в конкретных (определенных заранее) точках технологического процесса производства тарного картона из макулатуры, основными из которых являются свежая вода, регистровая вода с БДМ, масса из машинного бассейна и с напорного ящика, масса из гидроразбивателя, крахмал, местах обрастания гидропланок.

2. Проводятся микроскопические исследования отобранных образцов:

- дается визуальная оценка их состава (волокну или мелкие фрагменты волокна, наполнитель, частицы пигмента);
- определяется наличие бактерий (подвижных и неподвижных мелких палочек, кокков, нитчатых бактерий), слизистых скоплений, простейших (жгутиковых, инфузории);
- выявляется наличие крахмальных сгустков.

3. Осуществляется органолептическая оценка (запах) отобранных образцов. Неприятный запах свидетельствует об активности процессов анаэробного брожения.

4. Проводится микробиологический анализ отобранных образцов.

5. Проводится идентификация микроорганизмов с использованием биохимических методов и методов световой микроскопии.

6. Устанавливаются основные источники контаминации (заражения, загрязнения) системы микроорганизмами. Ими могут быть: свежая вода, масса из гидроразбивателя, крахмал.

7. Проводится подбор биоцида, эффективного по отношению к конкретному виду микроорганизмов путем подсчета численности микроорганизмов на твердой питательной среде, после экспозиции в течение 2 часов с биоцидами до обозначенной выше концентрации. Спустя 7 суток проверяется наличие грибов и образование биопленки на стенках пробирок методом Кристенсена.

8. Оценка эффективности биоцида определяется как доля клеток микроорганизмов, ставших нежизнеспособными после обработки по сравнению с контролем.

Разработанная концепция контроля и ограничения популяции микроорганизмов обеспечивает условия устойчивой работы БДМ с хорошим обезвоживанием массы в сеточной части и плановыми остановками на обслуживание. Многократно продлеваются производственные

циклы от останова до останова, а также ресурсы работы насосов, сеток и сукон. При этом сокращаются трудовые затраты, остановки для очистки и простои на обслуживание оборудования. Снижается наличие пятен и дыр, причинами которых являются микробиологические отложения, ликвидируются возможные дефекты и обрывы бумажного полотна. Устраняются микроорганизмы, являющиеся причиной коррозии и неприятного запаха. Все это повышает ресурс работы бумагоделательной машины, увеличивает объемы производства бумаги и картона и качество продукции.

Выводы

Установлена целесообразность совместного применения химических вспомогательных веществ с биоцидами в производстве бумаги и картона из макулатуры. Для минимизации негативного воздействия микроорганизмов в системе БДМ разработана и используется на предприятии по изготовлению бумаги и картона из макулатуры стратегия эффективного контроля и методы ограничения популяции микроорганизмов в материальных потоках.

Литература

1. *Kiuru J., Tsitko I., Sievanen J., Wathen R.* BioResources. 5 (2), p. 514-524. (2010).
2. *Markkula K.* Process Hercules Finland Oy. с. 36. (2003).

3. *Канарский А.В., Канарская З.А., Дулькин Д.А., Семенов Э.И., Чеботарь В.К., Щербаков А.В.,* Вест. Казан. технол. унив. Т. 15. № 14. с. 186 – 190. (2012).
4. *Дулькин Д.А., Овсянникова Е.А., Синчук А.В., Спиридонов В.А.* ЦБК. № 10 - 12. с. 7. (2013).
5. *Bunk M., Blickenstorfer C.* Wochenblatt für Papierfabrikation. № 23-24. s. 1361-1368. (2008).
6. *Идиатуллин А.М., Идиатуллина И.С., Полканова Н.Л., Дереза Н.Н., Баранова Н.А., Чирков К.А., Грачев С.Г.* Техн. перераб. мак-ры. 6 межд. научно-техн. конф. Караваево-Правда. с. 33-36. (2005).
7. *Дулькин Д.А., Синчук А.В., Спиридонов В.А., Овсянникова Е.А.* Новые технологии, оборудование, экология на производствах ЦБП. 14 Межд. научно-техн. конф. ОАО «Караваево». с. 6-14. (2013).
8. *Кулешов А.В., Смолин А.С.* Химия в ЦБП. СПб. с. 37-40. (2008).
9. *Манахова Т.Н., Казаков Я.В., Михайлова О.С.* Вестник Казан. технол. унив. № 21. с. 38 - 42. (2013).
10. *Blanco A.* Microbiology in papermaking, Recent Res. Devel. Applied Microbiol. Biotechnol. 1:87-134. (2003).
11. *Schrijver, J., Wirth B.* Bioeides for deposit control in the production of corrugated base paper, in Chemical additives for the production of pulp & paper, Z.T.C.C.A. (CHAD) Editor. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, p. 319-339. (2008).
12. *Vaisanen O. M., Nurmiaho-Lassila E.* Structure and Composition of Biological Slimes on Paper and Board Machines. Applied and Environmental Microbiology, 60(2):641. (1994).

© **Е. А. Овсянникова** - начальник отдела охраны окружающей среды, ОАО «Полиграфкартон», аспирант, ovsyannikova.ek@mail.ru; **Д. А. Дулькин** - д.т.н., проф., Северный (Арктический) фед. ун-тет им. М.В. Ломоносова, dmdulkin@yandex.ru; **В. А. Спиридонов** - к.т.н., научный консультант, Управляющая компания «Объединённые бумажные фабрики», spiridonovva@gmail.com; **А. В. Канарский** - д.т.н., проф. каф. пищевой биотехнологии., КНИТУ, alb46@mail.ru.