

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 °C) 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 10⁸ 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 ($\pm 0,5$ °C), 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 (эубактерии, серные нитчатые бактерии), спириллы, цисты коловраток, бесполой ресничной червь (рис. 1). А В С D

Рис. 1 - Обрастания гидропланок БДМ-1: А - масса ослизненного волокна ($\times 100$), В - коловратка, С - реснички бесполой 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 sprays высокого давления помимо типичных бактерий обнаружены нитчатые сульфатредуцирующие бактерии, цианобактерии, грибные гифы, одноклеточные водоросли (рис. 2). В А С D

Рис. 2 - Механически очищенная вода: А - увеличение $100\times$, 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 рН 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» (Po) 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 ХВВ 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

5x10⁴ КОЕ до 5x10⁵ КОЕ / мл. 25 % суспензии кукурузного крахмала. Если уровень концентрации бактерий 5x10⁴ КОЕ/ мл можно считать достаточно низким, уровень концентрации бактерий ниже 10⁵ КОЕ/ мл - удовлетворительным, то уровень концентрации бактерий 5x10⁵ 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 оброста 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; - принятие 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,

регистрация вода с БДМ, масса из машинного бассейна и с напорного ящика, масса из гидроразбивателя, крахмал, местах обростаания гидропланок. 2. Проводятся микроскопические исследования отобранных образцов: - дается визуальная оценка их состава (волокно 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 остановами на обслуживание. Многократно продлеваются производственные циклы от остановки до остановки, 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.