

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

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ И КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ

*Ключевые слова: дезинфицирующие вещества, биоциды, микроорганизмы, бумажное производство.*

*Проведен анализ тенденций применения дезинфицирующих веществ в производстве бумаги и картона из макулатуры. Рассмотрены принципы действия химических дезинфицирующих веществ. Указаны оптимальные условия их применения для регулирования популяции микроорганизмов в материальных потоках бумажного производства*

*Keywords: disinfectants, biocides, microorganisms papermaking.*

*The analysis of trends in the application of disinfectants in the production of paper and cardboard from recycled paper. The principles of action of chemical disinfectants. Shown optimal conditions for their use for controlling the population of microorganisms in the material flows and paper production*

**Актуальность.** В картонно-бумажном производстве высокие энергетические затраты вынуждают к кардинальному снижению расхода свежей воды. При этом в системе накапливаются используемые органические и неорганические вещества, являющиеся питательной средой для микроорганизмов. Вследствие многократного использования технологической воды растёт её температура, также благоприятствуя росту микроорганизмов. Последствием является значительное повышение биологической активности микроорганизмов, в частности, активизация роста популяции. В этой связи весьма актуально применение соответствующих дезинфицирующих средств для стерилизации материальных потоков бумажного производства.

**Цель** настоящей работы - анализ тенденций применения дезинфицирующих веществ в производстве бумаги и картона из макулатуры.

Для достижения данной цели рассмотрели:

- принцип действия дезинфицирующих веществ;
- оптимальные условия использования биоцидов на БДМ;
- способы устранения запаха в водных системах БДМ;
- способы контроля популяции микроорганизмов в материальных потоках бумажного производства.

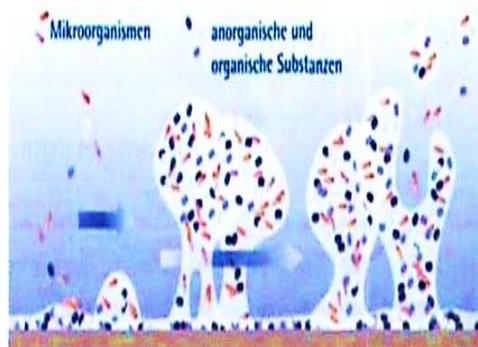
**Принцип действия дезинфицирующих веществ.** Предпосылкой для развития и эффективного использования химических добавок для стерилизации материальных потоков в производстве бумаги картона является понимание принципа их действия [1-17]. Ниже рассматриваются различия в принципах действия биоцидов и биодиспергаторов.

При составлении композиции биоцидов продолжительный период исходили из ошибочных представлений. Технологи имели достаточно знаний о том, что биохимические свойства микроорганизмов в дисперсиях и в биопленках различны. Однако при введении биоцидов в материальные потоки ориентировались на их взаимодействие только с микроорганизмами в дисперсном состоянии.

Биоциды эффективней действуют на одиночные диспергированные микроорганизмы. В противоположность биоцидам биодиспергаторы эффективны на всех стадиях образования микробиологических отложений.

Исходя из этих предпосылок, разрабатывались биоциды, фунгициды и альгициды, которые используются в бумажной промышленности и в настоящее время, достигая наибольшую эффективность снижения содержания в материальных потоках диспергированных микроорганизмов.

Эффективность применения биоцидов при действии на микроорганизмы, находящиеся внутри формирующихся микробных отложений (под защитой их структуры) в 100 раз ниже по сравнению с их воздействием на диспергированные микроорганизмы [11]. В отличие от биоцидов биодиспергаторы вследствие их особенностей эффективней воздействуют на микроорганизмы в биопленках [12]. Биодиспергаторы действуют как поверхностно-активные вещества в очень незначительных концентрациях на всех стадиях образования микробиологических отложений (рисунок 1) [5].



■ биодиспергаторы ■ биоциды  
**Рис. 1 - Принцип действия биоцидов и биодиспергаторов: А, В, С, D, Е - стадии образования отложений**

Биодиспергаторы изменяют свойства металлической поверхности, препятствуют адгезии неорганических и органических материалов и замедляют, таким образом, образование микробиологических отложений. С другой стороны, они делают возможными равномерное удаление слоёв микробиологических отложений и минимизируют проблему образования микробиологических отложений и, прежде всего, в начальной фазе.

*Оптимизация использования биоцидов.* Микробиологическая активность в системе материальных потоках может вызвать серьезные проблемы с качеством и стабильностью работы на бумагоделательных машинах [18, 19]. Диапазон температур в волокнистой суспензии (30 - 60 °С) и рН (4,5 - 9,0) в системе БДМ являются идеальными условиями роста и воспроизводства микроорганизмов [20].

Кроме того, целлюлоза и различные разлагающиеся добавки, присутствующие в технологической воде БДМ, представляют собой хороший источник питательных веществ для микроорганизмов. Снижение потребления свежей воды и создание замкнутых водных потоков приводит к накоплению растворенных органических веществ, являющимися также идеальными источниками питания микроорганизмов. Расширение использования вторичных волокон и переход от кислого к нейтральному или щелочному способу проклейки бумаги способствует микробиологическому воздействию в системе бумажного производства и росту проблем, связанных с микроорганизмами [21].

Биоциды являются химическими веществами, используемыми для инактивации микроорганизмов. Они действуют на микроорганизмы двумя способами: или полностью инактивируют микроорганизмы (*биоцидный эффект*), или тормозят рост микроорганизмов (*биостатический эффект*). Не существует биоцидов, которые могут охватывать все требования к ним, и ни один из биоцидов не подходит для всех поставленных целей в конкретном месте их использования. Выбор биоцидов всегда должен быть сделан с учетом конкретного применения [19].

Количественная оценка микроорганизмов в материальных потоках бумажного производства является неотъемлемой частью успешного применения биоцидов. Как правило, ответственность за обслуживание систем микробиологического контроля возложена на поставщиков химических веществ, и поэтому все взаимодействия с другими химическими веществами в технологии бумаги и картона практически не принимаются во внимание. При учете влияния биоцидов на работу системы в целом, необходима дальнейшая оптимизация их применения с учетом сокращения и затрат [22].

Разработка стратегии использования биоцида для бумажной фабрики всегда является компромиссом между затратами и производительностью труда в целом и

бумагоделательной машины в частности. Недостаточное использование биоцидов угрожает производительности машины и качеству продукции. С другой стороны, слишком широкое использование биоцидов приводит как к удорожанию продукта, так и к нежелательным взаимодействиям при подготовке волокнистой массы с другими химическими веществами.

Изготовление бумаги и картона - непрерывный технологический процесс. В этих условиях оценка воздействия биоцида на микроорганизмы затруднена, однако результаты микробиологического контроля должны быть доступны незамедлительно. Поэтому традиционные методы оценки популяции микроорганизмов в материальных потоках основанные на определении КОЕ путем посева не приемлемы.

При оптимизации применения биоцидов контроль популяции микроорганизмов возможен методом АТФ-метрии. Количественная оценка аденозинтрифосфата (АТФ) впервые применена в отраслях промышленности для определения жизнеспособных бактерий [23, 24].

В бумажной промышленности пришли к выводу, что количественное определение микроорганизмов методом АТФ-метрии позволяет получать результаты непосредственно при отборе пробы. Однако метод чувствителен лишь для высокого уровня микробного загрязнения. В последние годы значительно улучшилась чувствительность метода анализа АТФ-метрии. разработаны несколько портативных устройств, которые делают измерения АТФ достаточно простыми в выполнении. В сравнении с традиционными методами, которые занимают три дня, при использовании методом АТФ-метрии результат получается менее чем через одну минуту. Упомянутые портативные устройства разработаны, главным образом, для контроля гигиенических условий, и пока еще не были широко использованы в целлюлозно-бумажной промышленности [9].

*Устранение запаха в водных системах БДМ.* Запахи возникают как результат микробиологических процессов в производственных системах циркуляции. При этом наиболее активно микробиологические процессы проходят на поверхности бассейнов, на волокнах и других компонентах массы. Микроорганизмы ассимилируют присутствующие в воде органическими ингредиенты, в частности, крахмал, низкомолекулярный лигнин, жиры и протеины.

Как только начинают появляться продукты жизнедеятельности микроорганизмов, вызывающие коррозию (H<sub>2</sub>S и/или органические кислоты), появляются дополнительные проблемы и неприятный запах, неблагоприятный для работы персонала. Эти продукты образуются, как правило, в анаэробных областях материальных потоков бумагоделательной машины [25].

При содержании в волокнистой массе и оборотных водах ~ 9-12 мгО<sub>2</sub>/л проходит аэробный процесс. Микроорганизмы используют для жизнедеятельности (обмена веществ) свободный

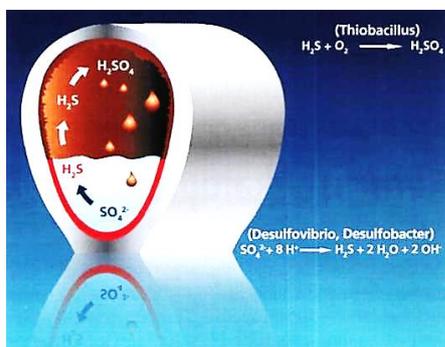
кислород. При этом происходит окисление органических веществ с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Соединения серы превращаются в сульфаты, а соединения азота – в нитраты. В таких условиях не возникает проблем с неприятным запахом.

Если количество свободного кислорода в системе ограничено ( $\sim 2-9$  мг $\text{O}_2$ /л) гетеротрофные бактерии используют для своей жизнедеятельности кислород, связанный в нитратах. Как и в аэробных условиях, результатом обмена веществ (окисления органических соединений) является образование  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также выделяющийся свободный азот. Проходит процесс денитрификации (деазотизации). В таких условиях жизнедеятельности микроорганизмов также не возникает проблем с неприятным запахом.

Если кислород в системе практически отсутствует ( $\sim 0-2$  мг $\text{O}_2$ /л), анаэробные микроорганизмы разлагают неорганические сульфаты и органические вещества. При этом могут возникать в зависимости от условий реакции и содержания компонентов продукты разложения с интенсивным запахом, например, сероводород, органические кислоты, соединения серы, амины и метан, лишённый запаха. Идут процессы восстановления сульфатов, образование метана.

На всех картонно-бумажных предприятиях в системах, связанных с водой, наблюдается более или менее выраженная микробная активность. В большинстве случаев особенно такая активность проявляется в аккумулирующих бассейнах, сетках и водяных sprays, погружных насосах, коллекторах сточных вод и установках для осветления воды. Органические кислоты и соединения серы, образующиеся в процессе микробной активности, значительно ухудшают самочувствие персонала и качество продукции. Наиболее опасным для здоровья людей является образование сероводорода. Наблюдались случаи гибели работников от отравления газом.

Помимо проблемы неприятного запаха сероводород может вызывать коррозию в закрытых бетонных сооружениях. В верхних наполненных воздухом участках бетонных сооружений бактерии *Thiobacillus* из сероводорода и кислорода образуют серную кислоту, вызывающую коррозию (рис. 2).



**Рис. 2 - Образование серной кислоты при каталитическом воздействии бактерий *Thiobacillus*. Реакция образования сероводорода, катализируемая бактериями *Desulfovibrio* и *Desulfobacter***

Коррозии коллекторов сточных вод опасно попаданием агрессивных жидких сред в грунтовые воды и приносит значительные убытки. Введение в водную систему сульфат нитрата алюминия (*Aluminiumnitratsulfat = ANS*), пригодного для поддержания жизни микроорганизмов вместо кислорода, позволяет изменить метаболизм микроорганизмов. Жизнедеятельность микроорганизмов перестраивается на энергетическом уровне. Так как количество свободного кислорода в системе ограничено, гетеротрофные бактерии используют кислород, связанный в нитратах. Присутствие нитрата предотвращает восстановление микроорганизмами сульфатов до сероводорода и снижает синтез органических кислот. Биологическая активность микроорганизмов значительно снижается в течение нескольких недель. Изменением состава воды, т.е. питательной среды, в конечном итоге достигают сокращения популяции бактерий.

*Контроль популяции микроорганизмов в материальных потоках бумажного производства.* Эффективный контроль популяции микроорганизмов возможен при использовании различных мер воздействия [26]:

- снижение микробиологической нагрузки из внешних источников (например, поступающих с водой из водоемов, сырьём);
- эффективным контролем микробиологического роста в уязвимых местах (корректное использование биоцидов, хорошая производственная гигиена);
- минимизация использования крахмала и других добавок, которые ассимилируются микроорганизмами;
- контроль гигиены и чистоты на машине и в ёмкостях;
- минимизация формирования осадков и отложений на бумагоделательных машинах;
- минимизация попадания растворимых питательных веществ в технологическую воду.

*Контроль популяции микроорганизмов на бумагоделательной машине биоцидами.* Выполнение технологического регламента на предприятии, в том числе контроль всех технологических операций и поддержание соответствующего санитарного состояния, контроль простоев оборудования и правильное использование биodeградируемых материалов, является решающим фактором для контроля популяции микроорганизмов.

Непрерывное дозирование биоцидов создает стабильные условия. Однако этот способ применения биоцидов может инициировать химическую мутацию микроорганизмов, в результате которой в массных потоках появятся устойчивые к биоцидам штаммы микроорганизмов. При этом популяция микроорганизмов в системе должна быть на достаточно низком и постоянном уровне, который зависит от выбора биоцида, количества и места дозировки в материальном потоке.

Биоциды являются достаточно активными веществами и взаимодействуют с другими

химическими веществами. Окислительные биоциды теряют свою эффективность в восстановительной среде, например, в присутствии солей дитионистой кислоты. Биоциды увеличивают содержание ионов в технологических средах, которые влияют на эффективность применения фиксативов и удерживающих добавок. Эти факторы следует учитывать при периодическом дозировании биоцидов, которое может привести к серьезным изменениям в технологическом процессе бумажного производства. Ниже представлены основные вещества, используемые в качестве дезинфицирующих добавок:

<i>Biocides and Oxidisers</i>	Уничтожение микроорганизмов и/или предотвращение их роста
<i>Biodispersants</i>	Диспергирование компонентов биопленки. Проникновение в биопленку и структуру брака. Поддерживают эффективность биоцидов, участвуют в процессе очистки (поверхности)
<i>Biofilm inhibitors</i>	Предотвращение прикрепления (к поверхностям) микробов и формирования отложений
<i>Enzymes</i>	Разрушение биопленки полисахаридов предупреждение формирования биопленки

Разработаны рекомендации по применению дезинфицирующих веществ для контроля популяции микроорганизмов на бумагоделательной машине [27, 28, 29]. Рекомендации включают применение биоцидов, не биоцидных вещества (ингибиторов роста микроорганизмов в биопленках, биодиспергаторов, энзимов), окислителей. При этом необходимо также выполнение и следующих рекомендаций при проведении технологического процесса:

- максимальное удержание мелкой волокнистой фракции при формовании бумаги и картона;
- минимизация органических и неорганических обложений;
- минимизация объема и продолжительности хранения оборотного брака, добавок и оборотной воды;
- эффективная очистка и пропарка поверхностей, контактирующих с водой и массой;
- использование биоцидов в критических точках:

1. поступающей воды и сырьевых материалов;
2. обратном браке;
3. рециркулирующей воде.

Регулирование популяции микроорганизмов должно проводится с учетом:

- влияния условий технологического процесса (высокая температура - более 55 °С, и низкое значение pH) обычно уменьшают рост микроорганизмов;
- изменения микрофлоры;
- возможностью насыщения волокнистой массы воздухом;
- требованиями к органолептическим свойствам продукта.

На популяцию микроорганизмов в материальных потоках существенное значение

оказывает аккумулятивное волокнистой массы и обратного брака в период останова БДМ. При этом следует выполнять следующие рекомендации:

- оставлять бассейны пустыми,
- биоциды необходимо тщательно перемешивать.

Если отсутствуют рециркулирующие массопроводы в бассейнах, целесообразно дозировать биоциды в течении 3 - 8 часов перед останом БДМ и дозирование проводить при разном или непосредственно в бассейне:

- минимальная концентрация биоцида зависит от продолжительности останова и микробного загрязнения массы в начальный период обработки биоцидом.
- меры профилактики способствуют успешному запуску БДМ после ее останова.

## Выводы

Проведен анализ тенденций применения дезинфицирующих веществ в производстве бумаги и картона из макулатуры. Рассмотрены принципы действия химических дезинфицирующих веществ. Указаны оптимальные условия их применения для регулирования популяции микроорганизмов в материальных потоках бумажного производства.

## Литература

1. *Suihko M. L., Skytta E.* A study of the microflora of some recycled fibre pulps, boards and kitchen rolls. *Journal of Applied Microbiology.* 83(2). 199-207. (1997).
2. *Kolari M, Nuutinen J.* Mechanisms of biofilm formation in paper machine by *Bacillus* species: the role of *Deinococcus geothermalis*. *J Ind Microbiol Biotechnol.* 27 (6): 343-351.(2001)
3. *Hall-Stoodley L, Costerton J.W., Stoodley P.* Bacterial biofilms: from the natural environment to infectious diseases. *Nat Rev Microbiol.* 2(2): p. 95-108. (2004).
4. *Jung, H., Pauli D.* Bekämpfung von Geruchsproblemen in der Papierindustrie. *ODOUR CONTROL Eliminating odour problems in the paper industry.* *Wochenblatt für Papierfabrikation.* (11): p. 25-29. (2007).
5. *Bunk M.* Mikroorganismen bedingen Maschinenstillstände: Die Lösung ist die Kombination von Biozid und Biodispersgator. *Wochenblatt für Papierfabrikation.* (11/12): p. 612-619. (2006).
6. *Tiedtke E., Bunk M.* Maßgeschneidertes oxidatives Biozidprogramm: Kundenwunsch: Erfolgreiches Gesamtkonzept mit integrierter online Wachstümskontrolle, in *KOLB Paper-times.* (2003).
7. *Cedra I., Küster S., Staiger M.* Energieeffizienzsteigerung durch innovative Prozesstechnologie. *Wochenblatt für Papierfabrikation.* (18): p. 1000-1005. (2007).
8. *E.V., D.P.* Dramatisch steigende Energiepreise bedrohen deutsche Papierindustrie. (2008).
9. *Sangl R.* Trends in der Papierindustrie. *Wochenblatt für Papierfabrikation.* (19): p. 1116-1121. (2007).
10. *Kerkhoff A.B.* Drängende Herausforderung in der Papiererzeugung, (10): p. 8-11. (2008).
11. *Costerton, J.W., Stewart P.S., Greenberg E.P.* Bacterial Biofilms: A Common Cause of Persistent Infections. *Science.* 284 (5418): p. 1318-1322. (1999).
12. *Bunk, M., Chaperon D.N., Tiedtke E.* Biodispersgatoren kopieren natürliche oberflächenaktive Substanzen. 11: p. 22-28. (2006).

13. Saner M., H.H., Maurer N., Kontinuierliche Erfassung der Wachstumskinetik von Ablagerungen auf Grenzflächen, in Wochenblatt für Papierfabrikation. (Ausgabe): p. 1546-1550. (2000).
14. *Kantoögvist O.* Microbial life and deposits in paper machine circuits (2008).
15. *Cole J.R.* The Ribosomal Database Project: improved alignments and new tools for rRNA analysis. *Nucleic Acids Res.* (2008).
16. Martinelli, D., Bunk M., Cadalbert B., The language of bacteria: Biofilms in the paper industry. *Paper Technology*, (43): p. 47-49. (2002).
17. *Shalaby M.N., Osman M.M.* Application of some commercial nonionic Surfactants in the field of corrosion inhibition. *Materials and corrosion* (53): p. 827-832. (2002).
18. *Kiuru Jani, Tsitko Irina, Sievanen Jenni, Wathen Rolf.* Biocide strategies for fine paper. *BioResources*. 5(2), p. 514-524. (2010).
19. *Edwards J. C.* Biocides - Bug killers that enhance the pulp making and papermaking processes. *TappiJ*. 79(7), 71-77. (1996).
20. *Kolari M.* Attachment Mechanisms and Properties of Bacterial Biofilms on Non-living Surfaces. Academic Dissertation in Microbiology. University of Helsinki. Yliopistopaino, Helsinki. 79 p. (2003).
21. *Blanco M. A., Negro C., Tijero J.* COST E1 Paper Recycling: An Introduction to Problems and their Solutions. Office of Official Publications of the European Communities. Luxembourg. 204 p. (1997).
22. *Sievanen J.* Application for Electrochemically Formed Biocides in Papermaking, Master's Thesis in Forest Products Technology, Helsinki University of Technology. Espoo. 107 p. (2008)
23. *Kramer M., Suklje-Debeljak H., Kmetec V.* Preservative efficacy screening of pharmaceutical formulations using ATP bioluminescence. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 34, 547-557 p. (2008).
24. *Najafpour G. D.* Fermentation Process Control. *Biochemical Engineering and Biotechnology*. 69-80 p. (2007).
25. *Mentu J., Pirttijarvi T., Lindell H., Salkinoja-Salonen M.* Microbiological control of pigments and fillers in paper industry. *The Fundamentals of Papermaking Materials – 11th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, Pira International, Leatherhead. UK. 955-993. (1997).
26. *Blanco A.* Microbiology in papermaking, *Recent Res. Devel. Applied Microbiol. Biotechnol.* 1:87-134. (2003).
27. *Faber W., Nemitz T.* Geruchsbekämpfung in Wasser führenden Systemen/Wochenblatt für Papierfabrikation. - 23-24. s. 1371-1372. (2008).
28. *Канарский А.В., Канарская З.А., Дулькин Д.А., Семенов Э.И., Чеботарь В.К., Щербачев А.В.,* Вест. Казан. технол. унив. Т. 15. № 14. с. 186 – 190. (2012).
29. *Манахова Т.Н., Казаков Я.В., Михайлова О.С.* Вестник Казан. технол. унив. № 21. с. 38 - 42. (2013).

---

© **Е. А. Овсянникова** – нач. отдела охраны окружающей среды, ОАО «Полиграфкартон», аспирант, [ovsuannikova.ek@mail.ru](mailto:ovsuannikova.ek@mail.ru); **Д. А. Дулькин** - профессор, д.т.н., Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, [dmdulkin@yandex.ru](mailto:dmdulkin@yandex.ru); **В. А. Спиридонов** - к.т.н., научный консультант, Управляющая компания «Объединённые бумажные фабрики», [spiridonovva@gmail.com](mailto:spiridonovva@gmail.com); **А. В. Канарский** - д.т.н., профессор, каф. пищевой биотехнологии, КНИТУ, [alb46@mail.ru](mailto:alb46@mail.ru).