

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

ПУТИ СНИЖЕНИЯ КОНТАМИНИЦИИ МИКРООРГАНИЗМАМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ И КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ

Ключевые слова: контаминация, технологические, вспомогательные вещества, масса, формование, бумага, картон.

Проведен анализ способов снижения контаминации микроорганизмами технологической воды, крахмал, минеральных веществ и химических добавок. а также при приготовлении массы и формовании бумаги и картона.

Keywords: contamination, technology, auxiliary substances, weight, molding, paper, cardboard.

The analysis methods to reduce contamination by microorganisms process water, starch, minerals and chemical additives. as well as the preparation and the molding mass of paper and paperboard.

Актуальность. Формование бумаги и картона производится из водной и богатой питательными веществами среды, которая благоприятна для развития микроорганизмов. Температура и pH среды являются также оптимальными для существования развития микроорганизмов. Происходит непрерывное поступление в материальные потоки микроорганизмов с воздухом (дрожжи и грибы), водой (водоросли, бактерии, дрожжи и грибы), а также волокнистым сырьём и вспомогательными материалами (бактерии, дрожжи и грибы). Бассейны для волокнистой массы, емкости для оборотной воды, массопроводы и бумагоделательная машина являются своеобразным биореактором, в котором в непрерывном режиме культивируется гетерогенная по составу диких микроорганизмов биомасса [1].

Увеличение популяции микроорганизмов приводит к проблемам в производстве бумаги и картон. Эти проблемы усугубляются образовавшимися биопленками, слизистыми агломератами и отложениями. В таблице 1 приведены примеры нежелательных последствий, связанных с популяцией микроорганизмов в производстве бумаги и картона.

Установлено влияние микроорганизмов на волокнистое сырьё, крахмал, наполнители, пигментные покрытия, связующие вещества, окрашивающие вещества (красители для поверхностного слоя), удерживающие и обезвоживающие вспомогательные средства. Тенденция сокращения объёмов циркуляции массных и водных потоков в системе БДМ и перехода к проклейке бумаги и картона в нейтральной среде приводит к созданию благоприятной среды для размножения микроорганизмов.

Для контроля популяции микроорганизмов используют химические вещества, которые делятся на два класса веществ. Первый класс представлен *биоцидами*, которые инактивируют микроорганизмы. Второй класс представлен *биодиспергаторами*, которые своим диспергирующим действием препятствуют образованию биопленок и увеличению микробиологических отложений.

Область применения этих добавок носит обобщённое название Biocontrol (die Regulierung und Kontrolle der mikrobiellen Aktivität - регулирование и контроль активности микроорганизмов в промышленных условиях) [1].

Таблица 1 - Проблемы, вызываемые микроорганизмами производстве бумаги и картона

Проблемы, вызываемые микроорганизмами		Биопленки	Диспергированные микроорганизмы
Пятна, дыры и комочки слизи в бумаге		X	-
Обрывы бумажного полотна		X	-
Запах	в производстве бумаги сточных вод осадков	X	X
		X	X
		X	X
Забивание	сеток фильтров мембран датчиков	X	X
		X	X
		X	X
		X	X
Проблемы прочности бумаги и картона		X	X
Коррози оборудования		X	-
Низкая эффективность обезвоживания		-	X
Высокое содержание микроорганизмов на поверхности упаковочных, гигиеничных или медицинских видов бумаги		-	X
Высокий ущерб при использовании жидких вспомогательных веществ. Биодegradация сырья и вспомогательных материалов в бумажном производстве		-	X

В настоящее время установлено, что контроль популяции микроорганизмов важное условие производства бумаги и картона из макулатуры. Он служит в качестве теста, по результатам которого можно прогнозировать образование биоплёнок, появление запаха, дефекты в бумаге и нарушения технологического процесса в целом. Однако, с экологической и экономической точек зрения организация стерильного производства бумаги и картона с применением дезинфицирующих средств нецелесообразно. В этой

связи важен поиск оптимального баланса между количеством используемых дезинфицирующих веществ и эффективным их применением на всех стадиях технологии производства бумаги и картона на БДМ [2 - 5].

Цели настоящей работы - поиск путей снижения контаминации микроорганизмами технологических потоков в производстве бумаги и картона из макулатуры.

Для достижения цели проведен анализ способов снижения контаминации микроорганизмами:

- технологической воды
- крахмала
- минеральных веществ и химических добавок
- при приготовлении массы и формовании бумаги и картона.

Снижение контаминации микроорганизмами технологической воды. Под технологической водой понимают воду без содержания волокон или с незначительной их частью. При этом может идти речь о пресной воде, повторно используемой воде из локальной системы (установки) очистки сточных вод или с фильтра осветлителя. Технологическая вода используется для роспуска волокнистых полуфабрикатов, подготовки красителей, наполнителей и других химических веществ, а также для промывки сеток и сукон на БДМ. Наряду с этим, технологическая вода используется в качестве охлаждающей жидкости и уплотнения. Поступающая пресная вода, как часть технологической воды, вносит новые загрязнения в систему в виде микроорганизмов, солей и гуминовых веществ. Качество пресной воды определяется её происхождением (артезианская, используемая через буровые скважины, из каналов, озер, водных бассейнов рек), геологическими особенностями, а также сезоном года.

Во многих случаях контроль популяции микроорганизмов, содержащихся в пресной воде, имеет решающее значение. Ранее для этих целей использовали такие биоциды, как хлор или иные соединения [6]. В настоящее время Европейское бюро по химическим веществам рекомендует использовать химикаты для дезинфекции пресной воды без хлора, которые безопасны для окружающей среды и человека [7].

Биообрастания в водных системах могут вызывать множество проблем: сужение сечения трубопроводов, закупорку патрубков насоса, снижение коэффициентов передачи тепла и коррозию. Микроорганизмы в водных системах могут привести к проблемам здоровья человека в виде инфекций *Legionella*. Эта инфекционная болезнь, характеризующаяся развитием пневмонии, интоксикацией, лихорадкой, а также поражением дыхательных путей, центральной нервной системы, желудочно-кишечного тракта и почек. Нитевидные (нитчатые) бактерии и их споры, дрожжи и мицелиальные грибы попадают в циркуляционную систему БДМ преимущественно с пресной водой. Если эти микроорганизмы оказываются в места с благоприятными условиями, то происходит их

интенсивное размножение и образование слизи, от которой можно избавиться только используя биоциды. В таблице 2 [8] приводятся преимущества и недостатки различных способов очистки оборотной воды в системе водной циркуляции бумажного производства.

Таблица 2 - Преимущества и недостатки различных способов очистки оборотной воды в системе водной циркуляции

<i>Способы очистки оборотной воды</i>	<i>Преимущества</i>	<i>Недостатки</i>
Мембранная фильтрация	Эффективно отделяет включения и микроорганизмы	Необходима регенерация пор мембран, низкая производительность
Химическая коагуляция	Для предварительной очистки оборотной воды перед мембранной фильтрацией	Не отделяет микроорганизмы
Биологическая обработка	Для снижения БПК оборотной воды	Не отделяет микроорганизмы. Когда используется лишь эта стадия, есть опасность плохого обезвреживания массы, потери белизны, повышения содержания солей в воде
Обработка энзимами	Специфическое воздействие на контаминанты оборотной воды	Ограниченное применение из-за специфичности. Необходимость применения мультиэнзимных комплексов
Обработка окислителями	химическое разрушение органических веществ	Вторичные продукты разрушения не удаляются.
Выпаривание	Высокоэффективная очистка с получением конденсата	Высокая себестоимость процесса

Многие из существующих способов очистки оборотной воды предусматривают использование одной или более локальных способов очистки, позволяющих удалить растворенные, органические вещества и суспендированные (взвешенные) минеральные вещества, содержащиеся в воде [9].

На рисунке 1 показано, каким образом локальная система очистки оборотной воды может быть включена в контуры водопользования бумажной фабрики, применяющей в качестве основного волокнистого сырья и макулатуру из гофрированных ящиков [10].

Сравнивая различные способы очистки оборотной воды, перечисленные в таблице 1, испарение рассматривают как эталонный тест. Испарение достаточно дорогой процесс [11], однако этот процесс отличается высокой надёжностью и обеспечивает получение довольно чистой воды. Единственными веществами, которые могут попасть в конденсат, являются некоторые летучие низкомолекулярные спирты и кислоты, попадающие в оборотную воду от производства целлюлозы [11].

Чтобы сконцентрировать и удалить ионы солей из системы водооборота БДМ при подготовке оборотной воды испарением, необходимы регуляторы pH обрабатываемой воды.

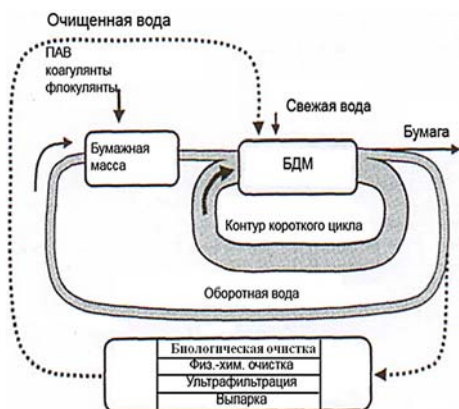


Рис. 1 - Принципиальная схема очистки оборотной воды

Влияние неорганических веществ в технологической воде на микроорганические отложения. Чисто неорганические отложения, например, наслоения извести, образуются вследствие ограниченной растворимости солей в воде, в частности, карбоната кальция, фосфата кальция или силиката магния. Концентрирование растворенных солей или изменение температуры вызывает их осаждение на поверхностях омываемых водой и последующую кристаллизацию. Образование неорганических отложений также зависит, наряду с качеством пресной воды, температурой и концентрацией солей, от таких параметров системы, как скорость потока и материал трубопроводов и бассейнов.

Вследствие наслоений извести на поверхности ухудшается теплоотдача в системах охлаждения и теплообменниках, ускоряется износ агрегатов и насосов. Частицы отложений могут отделяться от поверхностей, забивая форсунки sprays и перфорацию отсасывающих валов, или, попадая в сукна, ухудшать перенос влаги из бумажного полотна. Неорганические отложения могут быть хорошей основой для размещения на их поверхности микроорганизмов (рисунок 2), которые образуют биопленки.



Рис. 2 - Отложения бактерий на наслоениях извести

Крахмал – питательная среда микроорганизмов в технологической воде. За последние 15 лет в технологии тарного картона из макулатуры в РФ произошли серьезные изменения, благодаря массовому внедрению нейтральной проклейки и катионного крахмала для повышения прочности тест лайнера и флютинга [12].

При размоле макулатурной массы, часть крахмала с поверхности волокон в виде высокодисперсного геля переходит в водную среду, увеличивая ХПК оборотной воды. Оборотная вода насыщается высокодисперсным гелем крахмала, создавая благоприятные условия для развития слизеобразующей микрофлоры.

В макулатуре может содержаться: катионный крахмал, который вводится в массу в качестве связующего для повышения прочности; окисленный крахмал для поверхностной проклейки; нативный крахмал при производстве гофрокартона; окисленный крахмал в составе меловального покрытия; деградированный крахмал предыдущих циклов переработки. Общее содержание крахмала может достигать до 90 кг на 1 т макулатуры [13]. Отмечены следующие технологические трудности, вызываемые крахмалом, присутствующим в макулатурной массе:

- ухудшение обезвоживания бумажной массы при формовании;
- рост популяции микроорганизмов и образование слизи;
- снижение эффективности работы очистного оборудования;
- образование липких загрязнений (отложения на оборудовании, обрывы полотна, ухудшение внешнего вида, снижение срока службы одежды БДМ, частые остановки);
- снижение эффективности применения ХВВ;
- снижение прочности тарного картона.

Общая бактериальная загрязненность любого крахмала зависит от качества сырья, воды, используемой при его производстве, а также от организации водооборота на производстве, температурного режима, удельного потребления воды на производство 1 т крахмала, частоты промывки оборудования и некоторых других факторов. Концентрация бактерий в проверенных образцах крахмала составляет от $5 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^5$ бактерий на 1 мл условной суспензии (25 %). Концентрацию бактерий определяли двумя методами по прибору люминометра "Lightening MVP" и по биочувствительным тестам "Easy cult" (слайд – тест, разработанный преимущественно для определения микроорганизмов в промышленных жидкостях) [14] Принято считать, что крахмал является прекрасной питательной средой для микроорганизмов, которые ассимилируя крахмал, вызывают его биодеструкцию, снижают молекулярную массу и вязкость клея.

Крахмал ухудшают работу вертикальных отстойников, снижая качество очистки оборотной воды, инициируют (вследствие их коагуляции) в кислой или слабощелочной среде образование многочисленных скоплений слипшихся мелких

агрегатов тёмного цвета, представляющих собой липкие загрязняющие включения, которые не поддаются очистке в сортирующем оборудовании и ухудшают внешний вид тарного картона.

Дезинфекция технологической воды. Своевременной антимикробной обработкой технологической воды можно значительно сократить обсеменённость системы циркуляции БДМ, пигментов и химическим добавок. В большинстве случаев используют при этом галогенирование (реакцию с галогенами) и окислительные биоциды, которые оказывают дезинфицирующее действие [15].

Стерилизация минеральных веществ и химических добавок. Как отмечали ранее, используемые добавки в технологическом потоке являются возможным источником микробного загрязнения. С понятием «химические добавки» связывают все химикаты, которые применяются, наряду с волокнистым сырьём и минеральными веществами (наполнителями и компонентами меловальной пасты) в производстве бумаги. Наряду с упрочняющими добавками, к технологическим химикатам относят средства для удержания, фиксирующие, средства для гашения пены и удаления воздуха из массы, чистящие средства и биоциды. К *функциональным химикатам* относят средства для проклейки, для повышения прочности в сухом и влажном состоянии, окрашивающие вещества [16].

Определённые химические добавки, в том числе крахмал и связующие вещества в меловальной пасте, являются благоприятной питательной средой для микроорганизмов. Микроорганизмы, содержащиеся в используемых материалах, при разбавлении их водой или контакте с воздухом приводят к интенсивному инфицированию химических добавок.. Влияние микроорганизмов проявляется:

- появлением неприятного запаха;
- снижением величины pH и вязкости крахмального клея;
- потемнением пигментов и меловальных паст;
- потерей прочности готовой продукции при поверхностной обработке упрочняющими добавками;
- отложениями в трубопроводах.

Обсеменённые химические добавки служат источником инфекции для систем циркуляции бумагоделательных машин.

Стерилизация средствами консервирования. Использование консерванта обеспечивает стерилизацию химических добавок и минеральных веществ, предотвращает инфицирование системы циркуляции. При этом консерванты представляют собой в большинстве случаев смесь из микробиоцидных активных субстанций, которые адаптированы к виду объектов стерилизации (грибы, бактерии), параметрам процесса (температура, pH и окислительно-восстановительный потенциал) и режимам процесса (перемешивание, продолжительность хранения) [15].

Влияние микроорганизмов на приготовление массы. Под подготовкой массы подразумевается комплекс технологических операций с целлюлозой, целлюлозой и/или макулатурой, включающий: размол, сортирование, флотацию печатных красок; промывку, диспергирование, размол и отбелку, позволяющий производить на БДМ продукцию требуемого качества.

Множество примесей, которые попадают в процесс производства преимущественно на стадии приготовления массы, часто липкие, и могут вызывать отложения на рабочих поверхностях аппаратов и одежде машины (например, сортировках, валах, сетках, сукнах, клеильных прессах). Вследствие колебания величины pH и температуры коллоидные вещества, содержащиеся в суспензии, а также некоторые химические добавки (например, высокомолекулярные катионные полимеры), могут вторично агломерироваться в частицы (*Sekundärstickies*) величиной около 10 - 15 мкм. Передозировка химических добавок также может привести к образованию агломератов. Например, частицы смолы и загрязнения из макулатуры (латекс, термоклей, полистирол) образует жёсткую, липкую массу. Мельчайшие частицы смолы после диспергирования остаются во взвешенном состоянии при колебаниях pH, что способствует уменьшению отложений.

Так как большая часть загрязняющих примесей присутствует в отрицательно заряженной коллоидной форме (анионные загрязнения), они нейтрализуются добавлением катионных фиксирующих средств и уходят из системы вместе с волокном. В результате одновременно улучшается удержание, пролейка и влагонепрочность бумаги и картона. Возможными фиксирующими средствами могут быть: низкомолекулярные полимеры (полиамин, или поливиниламин), катионный модифицированный крахмал и т. п. [17].

При адсорбции неорганические твердые вещества (например, тальк, бентонит) сорбируются на поверхности, находящихся в суспензии частиц смолы или клея (процесс инкапсуляции – образования капсул вокруг упомянутых частиц). Комбинируя неорганические вещества с подходящим фиксирующим средством, можно существенно повысить эффективность их адсорбции на поверхности агломератов.

В макулатурной массе велико содержание микроорганизмов (аэробных, анаэробных, анаэробных спорообразующих, а также дрожжей и грибов) [18]. Длительное хранение волокнистой суспензии приводит к появлению неприятного запаха. Избавление от запаха в процессе приготовления массы связано с высокими расходами на приобретение и использование консервантов.

Микробиологические отложения в мокрой части бумагоделательной машины. К мокрой части БДМ относятся система массовой циркуляции с насосами, подсеточная вода, бассейны и системы трубопроводов, которые обеспечивают перемещение воды и массы. Микроорганизмы,

загрязняющие включения, соли, содержащиеся в технологической воде, массовой суспензии и химических добавках ведут к комплексным отложениям на оборудовании, сетках и сукнах в мокрой области БДМ. Возможными контрмерами могут быть использование биоцидов и биодиспергаторов, средств кондиционирования сеток и сукон, проведение промывки.

Даже при успешной дезинфекции, предотвращении известковых отложений, консервировании, диспергировании и фиксации загрязняющих веществ в системе приготовления массы, микроорганизмы и соли попадают в мокрую часть БДМ. Возможны отложения на конструкциях БДМ, сетках и сукнах. Последствием могут быть дефекты в бумаге, обрывы полотна и незапланированные простои на промывку и чистку. Анаэробные зоны ниже слоя отложения являются причиной микробной коррозии и запаха [19, 20, 21].

Выводы

Проведен анализ способов снижения контаминации микроорганизмами технологической воды, крахмала, минеральных веществ и химических добавок, а также при приготовлении массы и формовании бумаги и картона

Литература

1. Schrijver J., Wirth B. Biozide zur Vermeidung von Ablagerungen am Beispiel von Wellpappenrohlpapier // Wochenblatt für Papierfabrikation. № 22. S. 1336-1342. (2006).
2. Grohmann A. Ansichten über die Desinfektion von Wasser und die Wirkung von Chlor im Wandel der Zeit. Vom Wasser. 102. 1, 3-34. (2004).
3. 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).
4. Ludensky M. Control and monitoring of biofilms in industrial applications. International Biodeterioration & Biodegradation. 51:255-263. (2003).
5. Oppong D, King V. M. Isolation and characterization of filamentous bacteria from paper mill slimes. International Biodeterioration & Biodegradation. 52:53-62. (2003).
6. Robertson L. R., Rice L. E., Kehoe V. M. Detection and control of filamentous bacteria to improve machine cleanliness and runnability. Appita, 175-178. (2000).
7. Xu, Y., Deng, Y. The buildup of dissolved solids in closed white water systems. Tappi J. 3 (8): 17-21. (2004).
8. Hubbe Martin A. Water and Papermaking 3. Measures to Clean Up Process Water Paper technology. p. 23- 30. (2007).
9. Gudlauskis D.G. Extensive system monitoring and a specific program for handling microbiological growth are necessary when mills «close the loop» Whitewater System Closure Means Managing Microbiological Buildup Pulp and Paper. p. 5-7. (1996).
10. Dahlsgog K., Soderman J., Eklund D. Evaporation for internal treatment of process waters in a paper mill. Wochenbl. Papierfabr. 124 (10): 464-471. (1996).
11. Копыльцов А.А. Применение крахмала в производстве бумаги и картона/ Российские крахмалопродукты.- Москва. с. 45. (2006).
12. Кулешов А.В., Смолин А.С. Химия в ЦБП. СПб. с. 37-40. (2008).
13. Schrijver, J., Wirth B. Bioicides 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).
14. Kleemann S., Goebel K. Introduction, 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. 13-21. (2008).
15. Künzel U., Prinz M. Fixatives for the control of detrimental substances in the production of mechanical printing papers, 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. 285-297. (2008).
16. 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).
17. Jung H., Pauli D. ODOUR CONTROL Bekämpfung von Geruchsproblemen in der Papier-industrie - ODOUR CONTROL Eliminating odour problems in the paper industry. Wochenblatt für Papierfabrikation. (11): p. 25-29. (2007).
18. 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).
19. Манахова Т.Н., Казаков Я.В., Михайлова О.С. Вестник Казан. технол. унив. № 21. с. 38 - 42. (2013).
20. Масленникова С.Н., Шургин А.И., Чеботарь В.К., Щербаков А.В., Канарский А.В. Вестник Казан. технол. унив. № 4. с. 193 - 198. (2014).
21. Дулькин Д.А., Новожилов Е.В., Овсянникова Е.А., Спиридонов В.А., Канарский А.В. Вестник Казан. технол. унив. Т. 17. № 7. с. 183 - 188. (2014).

© Е. А. Овсянникова – нач. отдела охраны окружающей среды, ОАО «Полиграфкартон», аспирант, ovsyannikova.ek@mail.ru; Д. А. Дулькин - д.т.н., проф., Северный (Арктический) федеральный университет имени 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.