

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]. А В С D E 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_2S 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 $\sim 9-12$ мг O_2 /л проходит аэробный процесс. Микроорганизмы используют для жизнедеятельности (обмена веществ) свободный кислород. При этом происходит окисление органических веществ с образованием CO_2 и H_2O . 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 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 CO_2 и H_2O , 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 ($\sim 0-2$ мгО₂/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: Biocides and Oxidisers Уничтожение микроорганизмов и/или предотвращение их роста Biodispersants Диспрегирование компонентов биопленки. Проникновение в биопленку и структуру брака. Поддерживают эффективность биоцидов, участвуют в процессе очистки (поверхности) Biofilm inhibitors Предотвращение прикрепления (к поверхностям) микробов и формирования отложений Enzymes 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 проводиться 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 аккумуляция волокнистой массы и оборотного 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 остановом БДМ и дозирование проводить при размоле 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.