

造纸工业中杀菌剂的应用以及发展趋势

一、造纸行业中微生物控制技术的必要性:

(1) 微生物的生长所需的适宜环境:

- 1、营养: 纸机车速的提高,纸机白水的“零”排放以及对纸机湿部化学品的重视,使得纸浆流体中含有丰富的碳源、氮源及矿物质以及涂料中含有淀粉、蛋白质等有机物质,
- 2、PH 值: 涂料和颜料的 pH 值均在中碱性范围内, 有利于微生物的生长繁殖, 尤其是细菌的大量繁殖。
- 3、温度: 适宜的温度, 一般夏天很适宜微生物的繁殖。

(2) 微生物污染产生的危害

- 1、微生物的大量繁殖会产生断纸,纸张上产生污点、黑斑和孔洞等纸病,造成添加剂的变质,纸张变色,堵塞网孔,纸机系统及纸产品中产生异味等诸多负面影响。
- 2、涂料中的有机物被分解成有机酸,使 pH 值下降,而氢离子对已分散的颜料有反分散作用,颜料发生絮凝,粘度大幅上升,使涂料品质劣化腐败,涂料颜色变深,最后导致涂布纸表面强度低和表面产生污斑。

二、造纸过程中使用杀菌剂的意义

(1) 什么是生物膜?

生物膜是由固着的各种微生物相互作用形成的,主要是利用其周边环境中的营养物质以及代谢产物生长和繁殖的(图 1)。这些微生物通过吸收多聚糖物质而依附在固体表面上,从而形成粘性的凝胶状物质,造纸行业称之为沉淀物。

(2)产生生物膜的原因

我认为营养物质、温度、和空气是非常重要的因素。也就是说碱性造纸为微生物的繁殖提供了比酸性造纸更好的环境,其次纸机的车速和温度、留着率、无机物沉淀类型、微生物类型等等,都有可能使细菌在纸机表面并能找到合适的生存空间。

(3) 产生生物膜的危害:

影响杀菌剂的效果和脱水元件的能力,改变周围的环境(pH、温度等),会带来纸病严重时会引起断纸,这些胶粘物还可以帮助微生物吸附于物体表面并为其提供更多的食物来源。

生物膜脱落时,就形成微生物及固体悬浮物组成的腐浆团,从而干扰纸机生产。这些腐浆团中的微生物因有外层的保护,普通的杀菌剂难以发挥作用。

产生堵塞过滤器和筛孔、减少造纸网和毛毯的使用寿命、纸机断纸和清洗次数增多使得产量和质量下降等

此外,生物膜也使浮游微生物难以生存,有生物酶反应形成的物质降解如变色、挥发性的脂肪酸与硫化氢和臭气的产生等,而由生物膜产生的酸性产物导致浆料酸碱性波动,同时腐蚀生物膜下面的固体表面,使固体表面出现疤痕和凹凸不平。

(4) 造纸原料的腐败问题

微生物作用也能使纸料和浆料的腐败。

化学浆: 在化学浆制浆时所用的化学物质会溶解木材中许多物质,留下纤维素和一些木质素。随后大多数可溶解物质在洗涤过程中就被从化学浆中除去。

机械浆: 例如磨木浆,制浆过程会保留木材中的所有营养物质。

一般来说机械浆发生腐败的可能性大于化学浆。

(5) 添加剂失效问题

常用的化学添加剂包括淀粉、蛋白质、二氧化钛、碳酸钙、施胶剂和消泡剂等。稀释水、冷凝水以及外购的添加剂中都有可能含有大量污染微生物。微生物大量繁殖必然导致添加剂粘度的变化、pH 值降低和产生异味。

尤其注意淀粉和蛋白质,它们是微生物的理想营养源,微生物能将淀粉转化为糖类,将蛋白质降解为氨基酸类,以利其生长繁殖。

其次分散剂如被微生物降解,会引起 pH 值、粘度等的变化,如白土、沉淀型和研磨型碳酸钙、二氧化钛中将产生微粒子,进而发生微凝聚作用形成微团,使涂布表面产生细微刮痕。

(6) 产品质量问题

1、大量的微生物细胞和菌丝体会形成针孔和黑斑,使成纸质量下降,会使纸机的脱水能力下降。

2、细菌形成的孢子很难杀死,能够存活在成纸中。

3、微生物能够产生大量的有机酸,这些化合物是带有气味的,并能被带入成纸中的。

三、造纸体系中常见微生物的种类和性质:

造纸过程中常见的微生物种类有细菌和真菌(包括酵母菌和粘液菌)。各种微生物生长的共性是要有足够的碳源、氮源和矿物质,其次是适宜的温度,最好为室温。对碱性造纸微生物以细菌种属为主;而对酸性造纸则以真菌(霉菌)为主。

(1) 细菌

细菌是一种普遍存在于自然界中的原核生物,即单细胞生物。细菌基本的形状有球状、杆状和螺旋状等。细菌适宜在碱性范围内、温度在 25~30℃ 之间繁殖,对氧气的需求一般,其新陈代谢的产物主要有氨、胺、酸和二氧化碳气体等。

(2) 真菌

真菌是一种普遍存在的单细胞或多细胞(包含多核细胞)生物,其中真核类的细胞中不含有叶绿素。和细菌不同,大多数种类真菌的细胞壁是由多聚糖构成。

在造纸过程中真菌主要以酵母和粘液菌的形式存在。和细菌相比真菌是一种体积大而且更复杂和更特殊得微生物(体积是细菌的 50 倍)。许多真菌具有很强的抗渗透性,另外,真菌能够适应很宽的 pH 值范围,尤其在酸性范围内。真菌也能够很高的温度下(50℃ 以上)生存。

任何一种生物膜都有可能带有颜色。当粘液菌和酵母菌存在于浆料或白水中时,纤维、填料、化学助剂和其他一些微生物都会被吸附在由粘液菌和酵母菌形成的生物膜或沉淀物中,直到脱落进入到浆料中。由于真菌的含量较少与细菌相比其形成生物膜或沉淀物的可能性要小的多。

真菌对造纸化学品如瓷土、淀粉、二氧化钛、铝土和涂料等有着重要的影响。其中,铝土最容易受到污染,使其 pH 值波动而产生沉淀,从而堵塞设备。

四、常用杀菌剂种类和作用机理

(1) 杀菌剂的主要种类

杀菌剂的种类很多,根据分子结构的不同,可分为无机杀菌剂和有机杀菌剂。

1、无机杀菌剂:无机杀菌剂根据其作用原理不同,可分为氧化型和还原型。

还原型杀菌剂:由于物质有还原性而具有杀菌作用,如亚硫酸及其盐类;

氧化型杀菌剂:利用其氧化能力而起到杀菌作用,这类杀菌剂的杀菌能力很强,但不稳定,易分解,作用不持久,所以多用于对设备、仪器和水的杀菌,常用的有次氯酸盐、二氧化氯、氯胺。

2、有机杀菌剂:有机杀菌剂是造纸工业中用得最多的杀菌剂。目前主要使用的有机硫、有机溴和含氮杂环化合物等高效低毒的杀菌剂,如表 1 所示。

（2）杀菌剂的作用机理

杀菌剂首先于微生物的细胞膜相接触,进行吸附,穿过细胞膜进入原生质内,然后在各个部位发挥药效。

灭菌: 杀菌剂可使微生物中的蛋白质变性,消灭细胞的活性而使微生物死亡;

抑菌: 杀菌剂可使微生物的细胞遗传基因发生变异或干扰细胞内部酶的活力使其难以繁殖和生长。

氧化型杀菌剂:

优点: 杀菌效果好,对所有的微生物都起作用, 包括可能与非活性的物质, 如金属管道、容器、添加剂等等。

缺点: 非选择性的。

非氧化型杀菌剂: 选择性好。其杀菌机理是增加细胞膜的渗透,切断细胞管营养物质的供应,破坏细胞内部的新陈代谢,或者改变细胞蛋白质结构,阻止细胞内部能量产生和限制酶的合成。所以此类杀菌剂对浮游微生物和生物膜作用非常好。

（3）杀菌剂的应用技术

总的原则: 杀菌防腐剂的选用应根据生产条件、浆料性质和 pH 值等因素来确定。特别要注意抗性的产生,应考虑两种或几种杀菌防腐剂交替使用,避免微生物产生耐药性;其次注意 pH 值的影响,一般对嗜碱性细菌,要选用酸性杀菌防腐剂,嗜酸性细菌要选用碱性杀菌防腐剂;当然在食品用的包装纸和纸板中,添加杀菌防腐剂时,应考虑其毒性和最大允许使用量。

1、添加时机及部位

杀菌防腐剂的浓度越高,杀菌和抑菌效果越好,这里的浓度是对总浆料量和总涂料量而言,所以应在纸浆浓度和涂料固体浓度较高的环节加入,以减少用量。用于纸浆时一般在纸机抄前池、高位箱、调浆箱及白水池等处加入,如果以抑菌作用为主也可以加入到废纸浆中;用于加工纸涂料可以在涂料制备后期直接加入到涂料罐中。

2、添加方法

杀菌防腐剂的添加方法有 3 种:连续加入法、一次加入法和间歇式加入法。涂料防腐一般采用一次加入法,使防腐剂一次性达到最高浓度而且始终保持,这有利于杀菌抑菌。纸浆防腐一般采用间歇式加入法,以控制微生物繁殖,并始终控制在一定水平,不致引起生产危害。连续加入法成本较高,很少采用。由于杀菌防腐剂药效有一定的时间性,故在连续生产中常常采用定时定量间歇加入的方法。

总而言之,造纸杀菌剂关键在于应用技术,除了上面介绍的杀菌剂添加时机和部位外,就杀菌剂本身谈谈看法,单一的杀菌防腐剂已不能很好的解决体系的微生物污染问题,复配是将来杀菌防腐剂的趋势;其次要注意杀菌防腐剂的浓度,PH 值,作用时间,以及药剂的理化性质:(1) 杀菌防腐剂使用中均存在一个最低有效浓度,如果浓度过低,则达不到杀菌或抑菌的目的,而使用浓度过高会造成生产成本偏高,在实际生产中应保证杀菌剂浓度比最佳有效浓度稍高一点即可。(2) 随着造纸逐步由酸性抄纸向中碱性抄纸发展,纸机系统 pH 值升高,相应要求杀菌防腐剂在较宽 pH 值范围内能保持稳定。(3) 同一种杀菌防腐剂,作用时间长时有灭菌作用,而作用时间短时则只能达到抑菌效果,故一般情况下应在前段工序加入。(4) 杀菌防腐剂在水中的溶解度越低,活性越强。因为微生物表面的亲水性一般低于浆料系统,这样有利于微生物表面杀菌防腐剂浓度的增加。