



TAMPEREEN  
AMMATTIKORKEAKOULU

# Uuden ympäristöystävällisen biosiditeknologian toimivuus paperikoneen prosessissa

Atte Sirkkola

Opinnäytetyö  
Syyskuu 2017

Paperi-, tekstiili-, ja kemiantekniikan koulutusohjelma  
International Pulp & Paper Technology



## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Paperi-, tekstiili-, ja kemiantekniikan koulutusohjelma  
International Pulp & Paper Technology

SIRKKOLA ATTE

Uuden ympäristöystävällisen biosiditeknologian toimivuus paperikoneen prosessissa

Opinnäytetyö 22 sivua, joista liitteitä 0 sivua  
Syyskuu 2017

---

Tämä opinnäytetyö on tehty erään suomalaisen paperikoneen mikrobintorjuntakoeajosta. Työn teettäjänä toimi Kemira Oyj. Opinnäytetyön tarkoituksena oli kerätä lisää tietoa uuden koeajossa käytettävän biosiditeknologian toimivuudesta paperikoneella. Koeajossa käytettyä PFA-teknologiaa ei ole näin laajamittaisesti käytetty paperikoneen mikrobintorjunnassa Suomessa.

Työn teoriaosassa perehdyttiin mikrobiologiseen elämään ja mikrobintorjuntaan paperikoneilla yleisellä tasolla. Osiossa käydään läpi yleisimmin käytettyjä biosideja, mikrobintorjuntaohjelmia sekä koeajossa käytettyä FennoClean PFA -teknologiaa.

Mikrobintorjunnan kannalta on oleellista, että mikrobiologinen elämä ei pääse riistäytymään käsistä hetkeksikään. Muutokset raakaveden ravinnepitoisuudessa vuodenajoin tai yllättävät pidemmät seisokit tulee huomioida myös mikrobintorjunnassa. Prosessin viipymääjat ja ajan mittaan muuttuva bakteerikanta on otettava huomioon sopivaa biosidien annostelumäärää mietittäessä. Mikrobintorjuntaan käytettävä rahallinen panostus on suhteutettava mikrobiologisen elämän aiheuttamien tuotannon laadun ja määrän menetyksien mukaan.

Luottamuksellisessa kokeellisessa osassa käsiteltiin ajettua koeajoa, sen tuloksia ja analysoitiin onnistumista.

---

Asiasanat: mikrobintorjunta, koeajo, biosidi,

## **ABSTRACT**

Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Paper, Textile and Chemical Engineering  
International Pulp and Paper Technology

**ATTE SIRKKOLA**

The Performance of a New Environmentally Friendly Biocide Technology in the Wet-End of a Paper Machine

Bachelor's thesis 22 pages, appendices 0 pages  
September 2017

---

This thesis was made from a trial run of microbiological control in one Finnish paper machine. The thesis was commissioned by Kemira Oyj. The purpose of the thesis was to gather more information on performance of the new environmentally friendly biocide technology. The PFA technology, that is used in the trial run has not been previously used this widely to prevent microbes in wet-end of a paper machine in Finland.

The theoretical part of the thesis focuses on the paper machines microbiological life and prevention of microbes in general. The section covers the most commonly used biocides, microbe control programs and FennoClean PFA technology that is used in the trial run. Results and analyses of the trial run are discussed in the confidential experimental section.

It is essential for the microbiological control that microbiological life does not get rid of control even for a moment. Seasonally changes in the nutrient content of the raw water and unexpected longer downtimes should be taken into account in microbiological control. Dwell times of the process and changes in the population of microbes must be take into consideration when considering dosages of the biocides. The financial contribution of the microbiological control must be proportionate to the loss of quality and quantity of the production affected by microbiological growth.

---

Key words: microbe control, biocide, trial run

## SISÄLLYS

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | JOHDANTO.....   | 6  |
| 2     | MIKROBINTORJUNTA PAPERIKONEELLA .....                         | 7  |
| 2.1   | Mikrobintorjunnan tarkoitus .....                             | 8  |
| 2.1.1 | Mikrobintorjunnan hyödyt .....                                | 8  |
| 2.1.2 | Mikrobinhallinnan toimimattomuus.....                         | 9  |
| 2.1.3 | Mikrobintorjunnan toimivuuden mittaaminen .....               | 9  |
| 2.2   | Paperikoneen vesi- ja massajärjestelmät.....                  | 10 |
| 2.2.1 | Lyhyt kierto .....  | 10 |
| 2.2.2 | Vesijärjestelmät.....   | 10 |
| 2.2.3 | Hylkyjärjestelmä .....  | 11 |
| 2.2.4 | Tuoremassan käsittely .....                                   | 12 |
| 3     | MIKROBIOLOGINEN KASVU PAPERIKONEEN KIERROISSA .....           | 13 |
| 3.1   | Mikrobit .....  | 14 |
| 3.1.1 | Bakteerit .....   | 14 |
| 3.1.2 | Hiivat ja homeet .....  | 14 |
| 4     | BIOSIDIT JA MIKROBINHALLINTAOHJELMAT .....                    | 15 |
| 4.1   | Hapettavat biosidit .....                                     | 15 |
| 4.1.1 | Natriumhypokloriitti .....                                    | 15 |
| 4.1.2 | Peretikkahappo .....  | 15 |
| 4.2   | Ei-hapettavat biosidit .....                                  | 16 |
| 4.2.1 | Glutaraldehydi.....   | 16 |
| 4.2.2 | Isotiatsolonit.....   | 16 |
| 4.2.3 | DBNPA .....   | 16 |
| 5     | FENNOCLEAN PFA .....  | 17 |
| 5.1   | Käytettävät raaka-aineet.....                                 | 17 |
| 5.1.1 | Vetyperoksidi .....   | 17 |
| 5.1.2 | Muurahaishappo .....  | 17 |
| 5.2   | Vaikutukset prosessiin, lopputuotteeseen ja ympäristöön ..... | 18 |
| 5.3   | PFA käytön hyödyt .....                                       | 18 |
| 5.4   | PFA käytön riskit ja haitat .....                             | 18 |
| 6     | Pohdinta.....   | 20 |
|       | LÄHTEET.....  | 21 |

**ERITYISSANASTO**

|             |  |
|-------------|--|
| ATP         | elävissä soluissa oleva energiayhdiste, adensiinitrifosfaatti                                |
| AOX         | ympäristölle haitalliset, pysyvät orgaanoklooriyhdisteet                                     |
| biosidi     | kemiallinen aine jolla torjutaan ja tuhoetaan haitallisia eliöitä                            |
| biofilmi    | pinnoilla kasvava liman peittämä mikrobipopulaatio   |
| mikrobi     | bakteeri, virus, sieni, alkueläin tai jokin muu pieneliö                                     |
| paperiraina | kosteaa paperirata paperikoneen viiralla   |
| redox       | hapetus-pelkistyspotentiaali, kuvaa aineen taipumusta vastaanottaa tai luovuttaa elektroneja |

## 1 JOHDANTO

Mikrobintorjunnalla on nykyään yhä isompi ja isompi vaikutus paperikoneen ajettavuuteen, vikatilanteeseen ja lopulta myös tuottavuuteen. Mikrobintorjunta auttaa saavuttamaan korkeampia lopputuotteen laatutavoitteita ja vikatilanteen parantuessa yhä nopeampien paperikoneiden vioista aiheutuvat katkot eli tuotannonmenetykset vähenevät. Nyky päivän paperikoneen prosessin korkeampi lämpötila on optimaalisempi mikrobiologiselle kasvulle.

Lima ja kemialliset saostumat paperikoneen eri pinnoilla aiheuttavat tuotannollisia ja laadullisia ongelmia täplien, vikojen, reikien tai jopa paperirainan katkojen muodossa. Mikrobiologinen kasvu vaatii aina lopulta paperikoneen seisokin ja pesut, mutta mikrobintorjunta-kemikaaleilla eli biosideillä voidaan merkittävästi pidentää pesuvälejä. Yhä suljetummat paperikoneen vesikierrrot osaltaan myös edesauttavat haitallisten mikrobien kasvua ja hankaloittavat niiden torjumista. Lisäksi limoittuneet käytävät, lattiat ja muut tasot ovat turvallisuusriski tehtaan työntekijöille.

Kemira Oyj on sopinut mikrobintorjuntakoeajosta eräälle suomalaiselle paperikoneelle. Koeajon lisäksi on päätetty teettää tämä opinnäytetyö, jotta saadaan kerättyä ja analysoidua lisää tietoa koeajon tuloksista ja onnistumisesta. Koeajossa käytettävää FennoSan PFA -mikrobintorjuntakemikaalia ei ole Suomessa käytetty paperikoneella biosidina näin laajassa mittakaavassa aiemmin.

FennoSan PFA on uusi vihreä biosidi, joka valmistetaan aina paikan päällä tehtaalla vetyperoksidista ja muurahaishaposta (ns. in-situ biosidi). Se reagoi nopeasti ja hajoaa prosessissa hiilidioksidiksi ja vedeksi. Se ei aiheuta tehtaan jätevesiin ylimääräistä AOX-kuormitusta. Se on myös erittäin korroosioturvallinen kemikaali.

## 2 MIKROBINTORJUNTA PAPERIKONEELLA

Mikrobiologiselle elämälle modernin paperikoneen ympäristö on suotuisa kasvualusta, johtuen kiertovesien yleensä neutraalista pH:sta, kasvulle otollisesta lämpötilasta ja vesiin liuenneista ravinteista. Ravinnoksi mikrobit käyttävät muun muassa puiden uuteaineita sekä tärkkinä, joka on lähes kaikille mikrobilajeille helposti käytettävä ravinne ja sitä on reilusti tarjolla paperikoneen kierroissa. Mikrobit ovat prosessiin tulevien vesien takia paperikoneella aina läsnä ja välttyäkseen mikrobien aiheuttamilta ongelmilta on tehtävä mikrobeja vastustavia toimenpiteitä. Näitä mahdollisia mikrobiologisia ongelmia ovat muun muassa hajut, jotka vaikuttavat lopputuotteen laatuun heikentävästi. Hajuyhdisteet kuten esimerkiksi rikkivety, voivat olla myös henkilöstölle vaarallisia. Hallitsemattomalla mikrobiologisella kasvulla on pelkästään negatiivisia vaikutuksia lopputuotteen laatuun, paperikoneen vikatilanteeseen ja paperikonelinjan ajettavuuteen. (Kolari, M. 2007, 182-183.)

Limoittuminen on luonnollinen ilmiö paperikoneen pinnoilla, koska mikro-organismit kuten bakteerit, sienet ja hiivat menestyvät ravinteikkaassa, kosteassa ja lämpimässä ympäristössä hyvin. Jokaisella paperintekijällä on silti omanlainen kokemus limasta ja sen ongelmallisuuden asteesta, koska jokaisessa tehtaassa ja jopa saman tehtaan eri osissa lima on erilaista. (Bajpai, P. 2015, 117.) Paperitehtaan mikrobipopulaatio muuttuu koko ajan, mikrobipopulaation evoluutio etenee niin, että herkimvät kuolevat kokonaan pois ja paremmin käytössä olevan biosidin aktiivista ainetta sietävät mikrobit kasvavat enemmistöksi. Tämän vuoksi voi olla jossain kohtaa tarpeellista vaihtaa mikrobintorjuntaohjelman aktiivista ainetta tai käyttää useampaa eri tehoainetta samassa kiertovesiprosessissa. (Kolari, M. 2007, 196.)

Taloudellisesti järkevä mikrobinhallinta on arvioitava sen mukaan, paljonko mikrobien aiheuttamat menetykset ovat lopputuotteen määrässä sekä laadussa, menetetyssä tuotanto-ajassa, ylimääräiset kulut lämmityksestä, kemikaaleista, kuiduista, täyteaineista, vedestä ja kudoksien kulumisesta (Bajpai, P. 2015, 116). Paperikoneella ajettavuus korostuu, ja myös määrittelee kuinka intensiivisesti mikrobinhallinnan voi biosideilla toteuttaa. Kartonkikoneilla on myös huomioitava lopputuotteen maku- ja hajuminaisuudet, joten on löydettävä sopiva tasapainotila mikrobien aiheuttamien ongelmien ja tehoainejäämien välillä. (Aukia, J.P. & Vakkilainen, P. 2009, 26-29.)

Mikrobien aiheuttama limoittuminen paperikoneen ympäristön roiskealueilla, kulkureiteillä ja telineillä, voivat aiheuttaa riskejä työntekijöiden työturvallisuudelle. Toisaalta myös biosidit ovat aina terveydelle haitallisia ja väärin toimittaessa niiden varastointi, kuljetus tai annostelu voivat johtaa vakaviinkin työtapaturmiin. (Kaipiainen, A. 2010, 11.)

## **2.1 Mikrobintorjunnan tarkoitus**

Mikrobit voivat aiheuttaa jo raaka-aineiden varastointivaiheessa niiden pilaantumista, esimerkiksi tärkkelyslietteen hajoamista tai päällysteen ominaisuuksien heikentymistä. Voimakas mikrobikasvu paperikoneen hylkyjärjestelmässä voi aiheuttaa pH:n laskua ja sitä myöten karbonaattien hajoamista, lisätä saostumia pinnoilla ja huonontaa paperikoneen ajettavuutta. Paperikoneen pinnoilla kasvavat limat voivat irrotessaan aiheuttaa suuria ongelmia koneen kululle. Paperikoneelle annosteltavien biosidien tarkoituksena on estää mikrobien määrän hallitsematon lisääntyminen tuhoamalla riittävä määrä mikrobisoluja oikein valituista prosessin kohdista (Kolari, M. 2007, 192.).

### **2.1.1 Mikrobintorjunnan hyödyt**

Parhaimmillaan onnistuneella mikrobinhallinnalla voidaan suunnitella pesut normaalien huoltoseisokkien yhteyteen, eikä toisinpäin. Odottamattomia pysähdyksiä pesuihin tulee enää harvoin ja pesuvälin pidentämisellä on suora vaikutus koneen tuottavuuteen (Aukia, J.P. & Vakkilainen, P. 2009, 26-29.).

Metsä Boardin Äänekosken tehtaalla on hyviä kokemuksia uudesta biosidifilosofiasta, jossa mikrobien summittaisen tappamisen sijaan keskitytään vain biofilmiä muodostavien bakteerien torjuntaan. Oman toiminnan kehittäminen lisäsi Äänekoskella koneen tuottavuutta ilman merkittäviä investointeja. Toimiva limantorjunta on ollut osaltaan merkittävästi mahdollistamassa tätä kehitystä (Hietanen, M. & Viljanen, K. 2009, 28-29.).



### **2.1.2 Mikrobinhallinnan toimimattomuus**

Bakteerit voivat kasvattaa biofilmejä paperikoneen pinnoille nopeastikin mikrobinhallinnan olleessa puutteellista. Säiliön tai putken seinämältä irtoava tai paperikoneen rungon roiskealueelta tippuva lima aiheuttaa paperiin vähintään reiän tai täplän, ja pahimmillaan se voi katkaista koko paperiradan. Paperinvalmistusprosessi tai lopputuotteen laatu voivat molemmat kärsiä paperikoneympäristössä tapahtuvan mikrobiologisen kasvun takia. (Kolari, M. 2007, 183.) Mikrobit voivat pahimmillaan aiheuttaa suuria taloudellisia menetyksiä.

Mikrobinhallinnan pettäessä vaikutus voi ulottua koko paperikoneen märkään päähän. Neutraalikoneella paperikoneella prosessin hapettavuuden laskiessa (redox-potentiaalin pieneneminen), mikrobien käymismetabolian lisääntyessä, ja prosessiveden pH:n laskiessa kasvaa riski täyteaineena tai päällysteaineena käytetyn karbonaatin liukenemiseen, joka sitten helposti aiheuttaa saostuma- ja tahmaongelmia paperikoneella. Paperikoneen pinnoille kertyvä biofilmi voi myös kiihdyttää korroosiota. (Kolari, M. 2007, 190-191.)

### **2.1.3 Mikrobintorjunnan toimivuuden mittaaminen**

Osa mikrobien aiheuttamista ongelmista on ilmeisiä ilman mitään analyysyä. Suuret määrät haisevia ja haihtuvia rasvahappoja prosessissa tai ylimääräinen lima paperikoneen pinnoilla eivät jää huomaamatta. Ongelmien estämiseksi etukäteen tarvitaan hyviä mittauksia, jotka varoittavat mikrobiologisesta muutoksista ajoissa. Biosidihjelmien seurannoissa käytetään yleisesti viljelyihin perustuvia menetelmiä, joiden avulla mitataan mikrobien määrää ja sen muutoksia eri kohdissa paperikoneen prosessia. Viljelyt ovat helppoja, mutta myös suhteellisen hitaita mittaustapoja ja tuloksien saaminen voi kestää vaihdellen yhdestä päivästä muutamiin päiviin. (Kolari, M. 2007, 194-195.)

Mikrobien aktiivisuutta prosessissa voidaan mitata myös ns. ATP pikamenetelmällä. ATP on kaikille organismeille yhteinen energiamolekyyli, jonka määrä prosessivedessä kertoo mikrobiologisen aktiivisuuden määrän näytteenottohetkellä. Luminometriaan perustuvassa ATP-mittauksen ensimmäisessä vaiheessa solujen sisältämä ATP vapautetaan liuokseen solujen hajotusreagenssilla. Tämän jälkeen liuokseen lisätään tulikärpäsen lusi-feraasientsyymiä ja syntyvän valon määrä mitataan luminometrillä. (Salkinoja-Salonen, M. 2002, 255.)

## 2.2 Paperikoneen vesi- ja massajärjestelmät

Varastotornien koolla, vesien viipymääjalla torneissa ja säiliöissä, lämpötilavaihteluilla systeemissä ja sekoittajien tehokkuudella on kaikilla suuri vaikutus mikrobiologiseen aktiivisuuteen. Uusien koneiden suunnittelussa on selvästi kehitytty, mutta silti biologista näkökulmaa voitaisiin tarkastella perusteellisemmin kuin nykyisin. Usein suunnittelussa korostuu suuri varastointikapasiteetti, kun taas biologisen ilmiöiden hallittavuuden kannalta lyhyet viiveet olisivat eduksi. (Kolari, M. 2007, 191-192.)

### 2.2.1 Lyhyt kierto

Paperikoneella lyhyt kierto on se prosessinosa, jossa annosteluun tuleva konemassa laimennetaan perälaatikkosakeuteen suodosvesillä, massasta muodostetaan märkä paperiraina ja ylimääräinen vesi kierrätetään. Lyhyen kierron yhtenä tärkeänä tehtävänä on myös poistaa epäpuhtauksia ja ilma perälaatikkoon virtaavasta massasta. Viimeistään ennen perälaatikkoa pyritään poistamaan massavirroissa olevat sakeus- ja painevaihtelut, jotka muutoin aiheuttaisivat häiriöitä ja ongelmia paperikoneen viiraosalla. Lyhyessä kierrossa massan sekaan sekoitetaan myös muita paperin raaka-aineita kuten täyteaineita ja muita lisäaineita, jos niitä ei ole lisätty jo aiemmin. (Knowpap, v18.0) (Weise, U. & Terho, J. & Paulapuro, H. & Käki, P. & Leppänen, P. & Oksanen, N. 2008, 142, 146.) Paperikoneen lyhyt kierto on mikrobientorjuntaohjelmissa hyvin keskeisessä roolissa. Siellä päätavoitteena on estää liman muodostuminen prosessin pinnoille.

### 2.2.2 Vesijärjestelmät

Kiertovesijärjestelmän tarkoituksena on puhdistaa ja kierrättää määstä paperirainasta poistettuja vesiä uudelleen käyttöön. Paperikoneen eri vaiheista kerätyistä vesistä kerätään kuidut ja muut kiintoaineet talteen. Kiertovesijärjestelmään kerätyt vedet ovat pääasiassa peräisin paperikoneen viiraosalta, jossa poistuu määrällisesti eniten vettä. Vesi valuu viiraosalta viirakaivoon, josta on jatkuva ylikaato kiertovesisäiliöön. Kiertovesisäiliön vedestä erotetaan kuidut ja muut isommat partikkelit yleensä kiekkosuotimen avulla, mutta paperitehtailla on käytössä muitakin mahdollisia erotusmenetelmiä. (Knowpap, v18.0)

Kiintoaineen talteenotolla parannetaan paperitehtaan materiaalitaloutta. Kierrättämällä vesijakeita uudelleen takaisin käyttöön vähennetään ympäristökuormitusta. Vettä nimitäin tarvitaan paljon eri massakomponenttien sakeuksien säätämiseen ennen niiden tuontia lyhyeen kiertoon. Kiertovesijärjestelmään tulee kokoajan myös uutta kemiallisesti puhdistettua vettä, jota käytetään muun muassa suurta puhtautta vaativissa puristin- ja viiraosan suihkuissa. (Knowpap, v18.0)

Aikojen kuluessa jokaisen paperikoneen kiertovesijärjestelmä kehittää oman mikrobipopulaationsa, joka koostuu mikrobeista jotka kyseisen koneen olosuhteissa lisääntyvät parhaiten. Prosessin lämpötila, pH ja saatavilla olevat ravinteet vaikuttavat minkälainen populaatio paperikoneelle muodostuu. (Kolari, M. 2007, 187.) Mikrobiongelmia syntyy erityisen helposti sellaisissa kiertovesijärjestelmän säiliöissä tai torneissa, joissa sekoitus ei toimi ja pohjalle pääsee muodostumaan kuitupitoinen sedimenttikerros.

### 2.2.3 Hylkyjärjestelmä

Paperikoneen hylkyjärjestelmän tehtävänä on muokata paperikoneen eri vaiheissa syntyvää hylkyä sopivaksi uudelleenkäyttöä varten. Päällystettyjä paperilaatuja valmistavilla koneilla hylkylaatuja on periaatteessa kaksi: konehylky ja päällystetty hylky. Molempien hylkyjen käsittely toimii kuitenkin melko samalla tavalla. (Knowpap, v18.0)

Paperikonelinjan eri vaiheista kerätty hylky pulpperoidaan, hajotetaan sulpuksi ja pumpataan varastoitavaksi hylkytorniin. Tästä alkaa niin sanottu hyllyn käsittelyjärjestelmä, jossa hylky käsitellään ja varastoidaan siten, että se voidaan ottaa uudelleen paperikoneen massan annosteluun. Käsittelyjärjestelmän osia voi olla muun muassa: kuiduttimet, painelajittimet, saostimet, varastointisäiliöt ja sekoitusäiliöt. (Knowpap, v18.0)

Hyllyn pilaantuminen mikrobien aktiivisuuden takia voi johtaa koko paperinvalmistusprosessissa määrän pään kemian sekoamiseen ja vaikuttaa negatiivisesti lopputuotteen laatuun. Paperikoneen hyllyn varastointisäiliöt runsaine ravintoineen, pitkine viipymäaikoi-neen ja huonoine sekoituksineen tarjoavat erittäin suotuisat olosuhteet mikrobiologiselle kasvulle. (Rice, L. Kiuru, J. Tukiainen, P. Weber, A. 2009, 1.) Haastavimpia mikrobien torjunnalle ovat sellaiset suuret, korkean sakeuden hyllyn varastotornit, joihin kehitty hitaasti virtaavia ”taskuja”, joissa mikrobeilla on runsaasti aikaa lisääntyä.

#### 2.2.4 Tuoremassan käsittely

Tuoremassat on käsiteltävä ennen niiden tuomista paperikoneelle käyttöön. Käsittely sisältää massan hajotuksen, kuidutuksen, jauhatuksen ja laimennuksen. Käsittelyn tarkoituksena on muokata paperikoneelle käyttöön otettava massa mahdollisimman tasalaa-tuiseksi ja ominaisuuksiltaan halutuksi. Massat laimennetaan kiertovedellä, joten paperi-koneen vedenpoistossa ”syntyvä” vesi palaa myöhemmin kiertovesijärjestelmän kautta takaisin massan sekaan. Tehtaalle ulkopuolelta tuleva massa hajotetaan pulppereissa ve-teen sekoittamalla ja kuidutuksessa massan kuituflokkit rikotaan ennen niiden jauhatusta. Jauhatuksessa massan sitoutumiskykyä nostetaan muokkaamalla kuituja jauhinterien vä-lissä. Paperilajista ja paperikoneesta riippuen käytetään erilaisia jauhinten lukumääriä, jauhatustehoja ja massan sakeuksia. Lopputuote määrittää paljon miten massaa käsitel-lään ja miten massoja annostellaan. (Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen P, 2006, 112-119.)

### 3 MIKROBIOLOGINEN KASVU PAPERIKONEEN KIERROISSA

Paperikoneella hallitsematon mikrobiologinen kasvu voi aiheuttaa merkittäviä ongelmia, jotka vaikuttavat sekä tuotannon laatuun että määrään. Mikrobin aiheuttamat laadulliset ongelmat ovat pääasiassa reikä-, täplä-, haju-, tai makuhaittoja. Erittäin nopean aineenvaihdunnan omaavat bakteerit lisääntyvät paperikoneen massa- ja vesikiirroissa nopeasti. (Vento, P. & Vento, A. 2006, 121.)

Mikrobin aiheuttamilta ongelmilta voidaan suurelta osalta välttyä kiinnittämällä huomiota suotuisiin kasvupaikkoihin ja ympäristöstä tuleviin tekijöihin. Prosessiin tulevia raaka-aineita ja massankäsittelyä on syytä seurata. Ensimmäiset mikrobintorjuntaan tähtäävät toimenpiteet voidaan tehdä jo suunnittelemalla säiliöt ja putket oikean kokoisiksi. Kaikki säiliöt tulisi suunnitella mahdollisimman pieniksi ja ilman ainuttakaan kulmaa vailla virtausta. (Bajpai, P. 2015, 116.)

Joillakin vesissä elävillä mikrobeilla on kyky tarttua pintoihin ja toisiin mikrobeihin luoden pesäkkeitä, mutta veden ja ilman rajapintaan takertunut mikrobi varmistaa myös oman hapen saantinsa. Soluseinän ulkopuolinen lima suojaa niitä kuivumiselta ja auttaa takertumisessa. Bakteeri tuottaa pigmenttiä joka värjää soluliman oranssinpunaiseksi. Ironnut ja paperirainaan joutunut värillinen lima aiheuttaa ei-toivotun väriläiskän paperiin. (Salkinoja-Salonen, & M. Lounatmaa. K, 2002. 128-132.)

Ravinnepuula, epäsuotuisa pH tai veden desinfiointi (mikrobintorjunta) voivat saada mikrobit suosimaan kasvamista biofilmissä. Biofilmissä kasvavat bakteerisolut kestävät yleensä mikrobintorjunta-aineita hieman suurempia pitoisuuksia kuin vastaavan bakteerilajin vedessä vapaana uivat solut. Biofilmi muodostuu sitä lujemmin tarttuvista mikrobeista mitä ankarampi virtausolosuhde on. Niukkaravinteisessa ja virtaavassa ympäristössä mikrobit suosivat biofilmissä kasvamista, koska uidessa niiden ravinnonsaanti olisi riittämätöntä. Mikrobin ravinnon keräämistä virtaavassa ympäristössä voidaan verrata suurkaupungissa kerjäämiseen, vaikka yksittäinen ohikulkija antaa niukasti rahaa (ravinteita) niin kertymä on kuitenkin hyvä, koska ohikulkijoiden määrä (virtaus) on suuri. (Salkinoja-Salonen, M. 2002, 128, 462-463.)

### **3.1 Mikrobit**

Neutraali paperikone on optimaalinen kasvupaikka suurimmalle osalle mikrobeista. Neutraaleissa ja alkalisissa paperikoneprosesseissa bakteerit dominoivat, kun taas sienet aiheuttavat yleisemmin ongelmia happamissa olosuhteissa. Nopea mikrobiologinen kasvu on mahdollista pH:n ollessa 4 - 9. Myös tämän alueen ulkopuolella kasvu on mahdollista mutta hyvin hidasta. Paperikoneen muutoksessa happamasta neutraaliksi on odotettavissa selvä kasvu mikrobiologisessa aktiivisuudessa, joten myös mikrobintorjuntaohjelmaa on muutettava. (Kolari, M. 2007, 186.)

#### **3.1.1 Bakteerit**

Bakteerit lisääntyvät jakautumalla. Hapellisissa olosuhteissa jakautuminen on hyvin nopeaa ja bakteerimäärän tuplaantuminen optimaalisissa olosuhteissa voi viedä vain 10-20 minuuttia. (Sojakka, K. & Välimäki, M-L. 2011, 82-85.) Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että mikrobintorjuntaohjelman pettäessä, esimerkiksi laitevian vuoksi, voi mikrobiologinen tilanne kehittyä paperintuotantoa häiritseväksi ongelmaksi jo muutamassa vuorokaudessa.

#### **3.1.2 Hiivat ja homeet**

Paperikoneympäristössä kasvavat hiivat ovat yksisoluisia ja homeet monisoluisia rihmamaisia sieniä. Homeet ja hiivat voivat käyttää lisääntymiseen suvuttomia, suvullisia tai molempia tapoja. (Kolari, M. 2007, 185.) (Sojakka, K. & Välimäki, M-L. 2011, 90-91.)

Nykyaikaiset paperikoneympäristöt joissa perälaatikon lämpötila on lähempänä + 50 Celsius-astetta ovat liian kuumia useimpien sienten kasvulle. Sienten kasvu onkin tyypillisempää viileämmillä ns. roiskealueilla. Varastoinnin aikana kastuneet sellupaalit voivat myös kehittää laajamittaista kasvua, joka vaikuttaa paperin valmistukseen ja lopputuotteen laatuun. (Kolari, M. 2007, 185-186.)

## 4 BIOSIDIT JA MIKROBINHALLINTAOHJELMAT

Bakteerien, homeiden ja sienten kasvua ehkäistään ja hidastetaan mikrobinhallinta-aineilla. Massajakeet, kiertovedet ja paperikoneelle tulevat raaka-aineet käsitellään biosideillä. Markkinoilla on useita eri tehoaineita. (Vento, P. & Vento, A. 2006, 121.)

### 4.1 Hapettavat biosidit

On mahdollista käyttää sellun valkaisussa käytettäviä vetyperoksidia ja klooridioksidia myös paperikoneella biosideinä pienissä määrin. Hapettava vaikutus joko tappaa bakteerit ja sienet suoraan tai heikentää niiden soluseinämiä niin että ne ovat alttiimpia muille biosidisille tehoaineille. Hapettavia biosidejä käytettäessä on oltava varmoja, että saadaan aikaan riittävän pitkä vaikutusaika, jotta sillä voidaan hallita myös biofilmejä. (Bajpai, P. 2015, 118.)

#### 4.1.1 Natriumhypokloriitti

Ainetta käytetään yleisesti veden desinfiointisovelluksissa, mutta myös paperikoneen biosidina. Natriumhypokloriitti on ulkonäöltään kellertävä, voimakkaasti syövyttävä emäksinen liuos ja sen väkevyys ilmoitetaan sen sisältävän aktiivikloorin pitoisuutena, joka on yleensä 10 - 15 %. Epästabiilin liuoksen pH on 12 - 14 ja sen aktiiviklooripitoisuus laskee varastoitaessa noin 0,6 %-yksikköä per viikko. Hypokloriitin tappava vaikutus perustuu mikrobisolun rakenteiden, kuten solukalvon ja proteiinien, hapettamiseen. Työturvallisuuden kannalta on oleellista muistaa, että tuote ei saa päätyä kontaktiin väkevien happojen kanssa, koska alhaisessa pH-arvossa tuote vapauttaa kloorikaasua, joka on ihmiselle vaarallista hengitettynä. (Kemira, tuote-esite, 2017.) (Kemira, käyttöturvallisuustiedote, 2017.)

#### 4.1.2 Peretikkahappo

Peretikkahapon eli PAA:n teho perustuu aktiiviseen happeen. PAA hapettaa mikrobisolun toiminnalle välttämättömiä rakenteita. Se tehoaa bakteereihin, viruksiin ja sieniin jo laimeana liuoksena. Se hajoaa vähitellen etikkahapoksi ja vedeksi, joten se ei ole haitaksi myöskään biologiselle vedenpuhdistukselle (Salkinoja-Salonen, M. 37.) Peretikkahappo ei aiheuta käytettäessä korroosiota (Kolari, M. 2007, 193).

## 4.2 Ei-hapettavat biosidit

Ne ovat perinteisempiä mikrobintorjunta-aineita, orgaanisia molekyyliä joiden vaikutusmekanismi on eri kuin hapettavilla aineilla. Ne tuhoavat jonkin mikro-organismien osan, kuten soluseinän tai lisääntymisjärjestelmän.

### 4.2.1 Glutaraldehydi

Glutaraldehydi sisältää kaksi aldehydiryhmää, jotka reagoivat mikrobien kanssa ristisilloittamalla niiden ulkokuoressa sijaitsevat amiinit toisiinsa, jolloin mikrobin toiminta estyy. Sitä käytetään prosessivesien ja hylkyjen säilönnässä ja se reagoi verrattain hitaasti mutta tappavasti. Glutaraldehydi toimii sekä hapellisissa että hapettomissa olosuhteissa. Glutaraldehydi reagoi parhaiten pH:n ollessa yli seitsemän ja sen desinfiointi hidastuu pH:n laskiessa. Glutaraldehydi aiheuttaa ihmiselle helposti altistumisen. (Salkinoja-Salonen, M. 2002, 43.)

### 4.2.2 Isotiatsolonit

Isotiatsoloneita käytetään laajasti useissa teollisissa vedenpuhdistusohjelmissa mikrobien ja biofilmien kontrolloimiseksi. Ne toimivat laajaspektrisesti bakteereita, leviä, hiivoja ja homeita vastaan. Isotiatsoloneista on useita johdannaisia ja niitä käytetään hieman eri teollisuuden tarkoituksiin. Paperiteollisuudessa yleisin on ns. CMIT-MIT seos (klorometyyli- ja metyyli-isotiatsoloni), jossa metyyli-isotiatsolonilla on pitkä säilyvyys ja sitä voidaan käyttää korkeammilla pH- ja lämpötila-alueilla. (Williams, T. 2006, 1.)

### 4.2.3 DBNPA

2,2-dibromi-3-nitriili on prosessiteollisuudessa säilöntään ja biofilmissä kasvavien mikrobien tappamiseen käytetty biosidi (Salkinoja-Salonen, M. 2002, 39-40). DBNPA toimii parhaiten happipitoisissa olosuhteissa. DBNPA:lla voidaan kontrolloida levien, sienien ja bakteerien kasvua paperi-, sellu- ja kartonkitekhteilla. (DOW. 2013, 1-2.)



## **5 FENNOCLEAN PFA**

Permuurahaishappoa biosidina käyttävä FennoClean PFA on Kemiran uusi ratkaisu paperiteollisuuden mikrobinhallintaan. Teknologian käytöstä löytyy pitkä historia kunnallisen vedenkäsittelyn puolelta. Äskettäin teknologiaa on jatkokehitetty ja se on otettu käyttöön myös paperi- ja selluteollisuudessa. Ohjelmaa on käytetty menestyksekkäästi monilla eri pehmopaperitehtailla mikrobinhallintaan. (Atkinson, J. & Ekman, J. & Rintala, J. 2014, 1-3.)

### **5.1 Käytettävät raaka-aineet**

FennoClean PFA ohjelman pääkomponentti, FennoSan PFA valmistetaan aina käyttökohteessa, paperitehtaalla kahdesta lähtöaineesta eli se on ns. in-situ biosidi. Lähtöaineina ovat paperi- ja selluteollisuudessa yleisesti käytetyt vetyperoksidi sekä muurahaishappo. (Atkinson, J. & Ekman, J. & Rintala, J. 2014, 1-3)

#### **5.1.1 Vetyperoksidi**

Vetyperoksidi on laajaspektrinen hapettava aine, joka biosidisessä käytössä tehoaa bakteereihin, hiivoihin ja viruksiin. Vetyperoksidin vaikutus perustuu aktiiviseen happeen ja hajottuaan se ei jätä ympäristöön mitään vaarallisia aineita. Mikrobien tuottama katalaasientsyymi tuhoaa vetyperoksidia ja voi siten heikentää sen käyttökelpoisuutta. Uskotaan, että vetyperoksidin reagoidessa sen muodostamat happea sisältävät radikaalit ovat syynä sen tappotehoon. (Salkinoja-Salonen, M. 2002, 36.)

#### **5.1.2 Muurahaishappo**

FennoSpec 7810 on muurahaishapon formulaatti, joka on syövyttävä erittäin vahva happo. FennoSan PFA:n valmistuksessa muurahaishaposta tehdään vetyperoksidin avulla permuurahaishappo eli PFA. PFA on pienin mahdollinen perhappo molekyyli

## 5.2 Vaikutukset prosessiin, lopputuotteeseen ja ympäristöön

Monet paperitehtaat käyttävät edelleenkin aktiiviklooriin perustuvia mikrobinhallintaohjelmia, vaikka toiminnan kestävyys- ja ympäristönäkökulmien merkitys kasvaa paperiteollisuudessa, erityisesti pehmopaperiteollisuudessa. FennoSan PFA on luotu helpottamaan tehtaita saavuttamaan kestävyystavoitteitansa. FennoSan PFA on kloorivapaa hapettava biosidi. PFA on erittäin nopeasti reagoiva, hapettava aine, joka hajoaa prosessissa hiilidioksidiksi ja vedeksi, jättämättä jälkeensä kloorijäämiä tai muitakaan haitallisia aineita, kuten AOX yhdisteitä tehtaan jätevesiin. (Atkinson, J. & Kolari, M. & Rintala, J. 2012, 16-17.)

## 5.3 PFA käytön hyödyt

Erään tehtaan tapauksessa jo neljällä PFA-annostelupisteellä saatiin kahdessa viikossa puhdistettua koko systeemi mikrobiologisesta elämästä. Tämän jälkeen merkkejä mikrobiologisesta kasvusta ei löytynyt mistään koko prosessista. Visuaalisesti tarkasteltuna paperikoneen pinnat ja ympäröivät alueet kuten paperikoneen raamit, hoitosillat, suihkut ja säiliöt pysyivät merkittävästi puhtaampina. Huomattiin myös, että puhtaamman systeemin ansiosta paperikoneen kudoksien käyttöikä saattoi jopa tuplaantua. Tällä oli merkittävä vaikutus paperikoneen toimintaan, energian kulutukseen ja sen paperintuotantoon. (Atkinson, J. & Kolari, M. & Rintala, J. 2012, 16-17.)

Uusi PFA-teknologia antaa paperinvalmistajalle monia selviä hyötyjä verrattuna klooripohjaisiin mikrobintorjuntaohjelmiin. Kustannustehokkaan ja nopean käsittelyn lisäksi merkittävä hyöty PFA:ssa on korroosion väheneminen paperikoneella. (Atkinson, J. & Kolari, M. & Rintala, J. 2012, 16-17.)

## 5.4 PFA käytön riskit ja haitat

Vetyperoksidi ja muurahaishappo ovat varsin reaktiivisia ja vaarallisia kemikaaleja sellaisenaan, joten yhtenä käytön riskinä voidaan pitää itse kemikaalien käsittelyä. Väärin hoidettuna kemikaalien siirtely, varastointi ja annostelu voivat johtaa terveyshaittoihin. Altistumisriski on kuitenkin pieni, jos konttien vaihdot, varastoinnit ja kuljetukset hoidetaan oikein. (Villanen, H. 2016.)

Muurahaishappoa sisältävä väkevä liuos voi kehittää hiilimonoksidia eli häkää varastoinnin aikana. Kontteja avatessa on käytettävä hiilimonoksidimittareita. Mittarin mahdollisesti hälyttäessä on mentävä kauemmas konteista, koska hiilimonoksidia vastaan ei ole olemassa tehokkaita hengityssuodattimia. Kontteja vaihtaessa tilaa pitää varmuuden vuoksi tuulettaa. Näin toimien hiilimonoksidia ei voi päästä kertymään ilmaan. (Villanen, H. 2016.)

## 6 Pohdinta

Mikrobintorjunta on nyt ja tulevaisuudessa yhä tärkeämpi osa paperikoneen tuottavuutta ja ajettavuutta. Lämpimämmät vesikierrot, neutraali pH-taso ja ravinteiden hyvä saataavuus tarjoavat yhä optimaalisemmat olosuhteet mikrobiologiselle kasvulle paperikoneen ympäristössä.

Mikrobiologiselle kasvulle optimaalisimpia paikkoja ovat isot huonosti sekoittuvat vesitornit, suuren sakeuden omaavat massatornit ja paperikoneen roiskealueet. Lyhyet viiveet paperitehtaan säiliöissä ja varastotorneissa olisi mikrobintorjunnan kannalta eduksi, mutta usein suunnittelussa korostuu suuri varastointikapasiteetti. Lyhyen kierron mikrobintorjunnan tärkein tarkoitus on estää liman muodostuminen prosessin pinnoille.

Hallitsematon mikrobiologinen kasvu aiheuttaa merkittäviä taloudellisia menetyksiä paperitehtaille raaka-aineiden pilaantumisen, lopputuotteen määrän vähentymisen ja laadun heikentymisen johdosta. Mikrobiologista kasvua hallitaan nykyisin monilla eri biosidisillä kemikaaleilla ja torjuntaohjelmilla, joita on esitelty opinnäytetyössä.

Luottamuksellinen osio käsittelee Kemiran mikrobinhallintakoeajoa, joka toteutettiin eräällä Suomalaisella paperikoneella vuonna 2017. FennoClean PFA ohjelmaa on tätä ennen käytetty täysimittaisesti vain yhdellä hienopaperikoneella. FennoClean PFA ohjelman pääkomponentti, ympäristöystävällinen FennoSan PFA on ollut jo pitkään käytössä Euroopassa pehmopaperikoneilla ja raakaveden käsittelyssä useilla tehtailla. FennoSan PFA:n suosio on perustunut sen nopeaan efektiin niin desinfiointissa kuin pintojen puhdistamisessa, toimintamekanismilla josta ei jää jäljelle mitään ympäristölle haitallisia komponentteja.

## LÄHTEET

Atkinson, J. & Kolari, M. & Rintala, J. 2012. Kemira Fennosan PFA – Exciting new approach to MB control on tissue machines. Paper Technology Journal, September 2012, 16-17.

Atkinson, J. & Ekman, J. & Rintala, J. 2014. FennoClean PFA: Revolutionary microbe control. IPW, 1-2/2014, 2-3

Aukia, J.P. & Vakkilainen, P. 2009. Vesi vanhin voitehista. Kemira Solutions 2/2009, 26-29.

Bajpai, P. 2015. Pulp and Paper Industry – Chemicals. Patiala. Elsevier. 115-120.

DOW, 2013. Product Safety Assesment: DBNPA

Hietanen, M. Viljanen, K. 2009. Vesi vanhin voitehista. Kemira Solutions 2/2009, 28-29.

Kaipiainen, A. PMEU-menetelmä paperikoneen mikrobiologisessa valvonnassa. 2010. Insinööriyö, Kymenlaakson ammattikorkeakoulu.

Kolari, M. 2007. Paper Machine Microbiology. Teoksessa Alern, R (toim.) Papermaking Chemistry 2. painos. Jyväskylä Gummerus Oy. 181-198.

KnowPap 18.0 2017. AEL / Prowledge Oy. Paperitekniikan ja tehtaan automation oppimisympäristö Luettu 3.9.2017. Saatavilla rajoitetusti.

KnowPulp 15.0. 2017 AEL / Prowledge Oy. Sellutekniikan ja automation oppimisympäristö Luettu 26.7.17. Saatavilla rajoitetusti

Porat, I. & Turk, V. & Ikävalko, S. & Kolari, M. & Rintala, J. 2016. Novel Biocide Technology Tarketing Biofilm Control. 4<sup>th</sup> RAMC (Recent Advances in Microbial Control) Conference. 9.-12.10. San Diego, CA.

Salkinoja-Salonen, M. 2002. Mikrobiologian perusteita. Jyväskylä. Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos.

Sojakka, K. & Välimäki, M-L. 2011. Ammatillinen mikrobiologia. Tampere. Opetushallitus

Rice L. E. & Kiuru, J. & Tukiainen, P. & Weber, A. 2009. Management of Broke Spoilage, TAPPI PaperCon'09 Conference, 31.05.2009. St. Louis

Vento, P. & Vento A. Laboratorioanalyttikkojen (AMK) paperiteknisen tietämyksen kasvattaminen, Kehittämishankeraportti, Jyväskylän ammattikorkeakoulu, 2006.

Villanen, H. Fennosan PFA Safety training, Kemira Oyj. 2016

Weise, U. & Terho, J. & Paulapuro, H. & Käki, P. & Leppänen, P. & Oksanen, N. 2008. Stock and Water Systems of the Paper Machine. Teoksessa Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End, Totally Updated. Jyväskylä Paperi ja Puu Oy.

Williams, T. 2006. The Mechanisms of Action of Isothiazolone Biocides, NACE Conference CORROSION/2006. 12-16.4.2006. San Diego