



**SAVONIA**

OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO  
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

# JÄTEVESIANALYSAATTOREIDEN KÄYTTÖÖNOTTOSELVITYS

TEKIJÄ: Severi Markkanen

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala			
Koulutusohjelma/Tutkinto-ohjelma Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma			
Työn tekijä(t) Severi Markkanen			
Työn nimi Jätevesianalysaattoreiden käyttöönottoselvitys			
Päiväys	5.11.2019	Sivumäärä/Liitteet	30
Ohjaaja(t) Maarit Janhunen, TKI-asiantuntija ja Juha-Matti Aalto, tuntiopettaja			
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Stora Enso Oyj Varkaus/Tenho Pakarinen			
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Varkauden Stora Ensolle ja siinä oli tavoitteena laatia käyttöönottoselvitys tehtaan jätevedenpuhdistamolle hankituista jätevesianalysaattoreista. Stora Enson Varkauden tehtaalla valmistetaan pakkaus-kartonkia, sellua, kierrätyskuitumassaa RCF-laitoksella, sahatavaraa ja viilupuelementtejä LVL-tehtaalla. Tehtaan jätevesiä käsitellään mekaanis-biologisella puhdistamolla sekä lisäksi kemiallisella käsittelyllä flotaatiossa. Tarkoituksena oli tehdä seuranta Varkauden Stora Enson tehtaalle hankituista jatkuvatoimisista COD- ja fosforianalysaattoreista, vertailla analysaattoreiden ja laboratorion mittaamien tulosten arvoja, analysoida mittaustuloksia sekä selvittää, ovatko analysaattorit riittävät tehtaan tarpeisiin nähden.</p> <p>Työn teoriaosuudessa on käsitelty metsäteollisuutta, kohdetehdasta sekä COD- ja fosforianalysaattoreiden toimintaa. Kokeellisessa osuudessa tarkasteltiin analysaattoreiden ja laboratorion mittaustuloksia sekä vertailtiin mittausarvoja keskenään. Työssä päädyttiin käyttämään viikoittaisia keskiarvotuloksia sekä analysaattoreiden että laboratorion mittaamista tuloksista.</p> <p>Työn tuloksissa analysaattoreiden ja laboratorion mittaamisissa mittausarvoissa oli seurannan alussa suuria eroavaisuuksia. Eroja pyrittiin tasoittamaan analysaattoreiden tuloksiin lisättävillä muuntajakertoimilla. Tässä myös onnistuttiin kohtalaisesti. Analysaattorit ovat herkkiä häiriöille ja tukkeutumisille, ja tämä osaltaan häiritsi luotettavaa analysointia. Analysaattoreiden toimiessa ja sopivien muuntajakertoimien löytyessä tulokset olivat hyviä ja verrannollisia laboratorion tuloksiin nähden. Analysaattoreiden tuottamaa dataa on seurattava päivittäin. Ne myös tarvitsevat rinnalleen vertailutuloksia laboratoriossa suoritettavista mittauksista, jotta niiden tuottaman mittausdatan oikeellisuus voidaan taata.</p>			
Avainsanat COD, fosfori, analysaattori, jatkuvatoiminen, muuntajakerroin			

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology			
Author(s) Severi Markkanen			
Title of Thesis Introduction Report of Wastewater Analyzers			
Date	5 November 2019	Pages/Appendices	30
Supervisor(s) Ms. Maarit Janhunen, RDI-Specialist and Mr. Juha-Matti Aalto, Lecturer			
Client Organisation /Partners Stora Enso Oyj Varkaus/Tenho Pakarinen			
<p><b>Abstract</b></p> <p>This thesis was made for Stora Enso Varkaus mill that manufactures packing boards, pulps, recycled fibre pulp in their RCF facility and veneering wood elements in their LVL facility. The sewages of Stora Enso Varkaus mill are treated at a mechanical-biological treatment plant and also chemical treatment in flotation is used.</p> <p>The purpose of the work was to monitor the continuous-motion chemical oxygen demand (COD) and phosphorus (P) analyzers which were acquired for Stora Enso Varkaus mill. Another purpose was to compare the results of the measurements from the analyzers and laboratory and then analyze the measurements in order to find out if the analyzers were adequate for the needs of the mill.</p> <p>The theoretical part of the thesis dealt with forest industry, the Varkaus mill and the operation of COD and phosphorus analyzers. The experimental part dealt with the measurements of the analyzers and laboratory, and the comparisons of the measurement values. A weekly average of the results measured by the analyzers and laboratory was carried out.</p> <p>As a result, there were substantial differences in the results of the measurements between the analyzers and laboratory at the beginning of the monitoring. The aim was to equalize these differences by adding conversion factors to the analyzers' results, which succeeded quite well. The analyzers are vulnerable to interference and clogging, which in part interfered with a reliable analysis. When the analyzers were working well and suitable conversion factors were found the results were good and in proportion to the laboratory results. The data produced by the analyzers must be monitored daily and in order to guarantee the accuracy of the measurements data they need reference values from the laboratory measurements.</p>			
<p><b>Keywords</b> COD, phosphorus, analyzer, continuous-motion, conversion factor</p>			

## SISÄLTÖ

1	JOHDANTO .....	5
1.1	Työn tausta ja tavoitteet .....	5
1.2	Lyhenteet ja määritelmät.....	6
2	STORA ENSO OYJ VARKAUS .....	7
2.1	Metsäteollisuus Suomessa .....	7
2.2	Varkauden tehtaan jätevesien puhdistusprosessi.....	9
2.3	Analysoitavien parametrien mittaustekniikka Varkauden tehtaalla .....	10
2.3.1	Jatkuvatoiminen mittaustoiminto .....	11
2.3.2	COD-analysointilaitteisto .....	11
2.3.3	Fosforianalysointilaitteisto .....	12
3	COD-MITTAUKSEN DATAN KÄSITTELY JA VERTAILUANALYYSIT.....	14
3.1	Kerätty mittausdata COD:n jatkuvatoimisesta mittauksesta .....	14
3.2	Mittausdatan käsittely .....	16
3.3	COD-vertailuanalyytit Varkauden Stora Enson laboratorion .....	17
4	FOSFORIMITTAUKSEN DATAN KÄSITTELY JA VERTAILUANALYYSIT .....	20
4.1	Kerätty mittausdata fosforin jatkuvatoimisesta mittauksesta .....	20
4.2	Mittausdatan käsittely .....	22
4.3	Fosforin vertailuanalyytit Varkauden Stora Enson laboratorion .....	24
5	TULOKSET .....	27
6	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	28
	LÄHTEET .....	29

## 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehdään Varkauden Stora Enson tehtaalle ja sen tavoitteena on laatia käyttöönottoselvitys tehtaan jätevedenpuhdistamolle hankituista jätevesianalysaattoreista. Työn tarkoituksena on syventyä analysaattoreiden toimintaan ja mittauskapasiteettiin, saada analysaattorit toimimaan toivotulla analyttisellä tasolla ja analysoida mittaustuloksia sekä vertailla tuloksia Varkauden tehtaan laboratorion analysoimiin näytteiden tuloksiin.

Jätevesianalysaattoreiden tehtävänä on mitata ja analysoida jäteveden mukana kulkeutuvien epäpuhtauksien ja ravinteiden pitoisuuksia, kuten typpeä, fosforia ja orgaanista ainesta. Orgaanista ainesta voidaan jätevedestä mitata kemiallisena hapenkulutuksena (COD) tai biologisena hapenkulutuksena (BOD). Jätevedet tulee pyrkiä puhdistamaan mahdollisimman hyvin ennen kuin ne johdetaan takaisin purkuvesistöön. Puhdistamisen tarkoituksena on, että ne eivät vahingoita elinympäristöä tai saastuta luontoa. Jätevesianalysaattorit liittyvät jäteveden puhdistamoiden toimintaan ja ne voivat analysoida näytteitä eri pisteistä jäteveden puhdistusprosessissa. Jäteveden puhdistuksen käytössä olevat jatkuvatoimiset mittalaitteet helpottavat jäteveden puhdistuksen operointia ja niiden luotettavan toiminnan avulla voidaan mahdollisesti alentaa puhdistamoiden operointikustannuksia.

Opinnäytetyön teoriaosuudessa käsitellään kohdetehdasta, metsäteollisuutta yleisesti Suomessa, COD:n ja kokonaisfosforin mittaustekniikoita sekä kohdetehdaalla käytössä olevien mittalaitteiden tekniikkaa Varkauden Stora Enson tehtaalla. Työn käytännön osuudessa käsitellään mittaustuloksia COD- ja fosforianalysaattoreista, analysoidaan tuloksia ja vertaillaan analysaattoreiden tuloksia laboratorion mittaamiin tuloksiin.

### 1.1 Työn tausta ja tavoitteet

Varkauden tehtaalle hankittiin vuonna 2017 uudet COD- ja fosforianalysaattorit. Analysaattoreiden toiminta perustuu jatkuvatoimiseen mittaamiseen tehtaan jätevesistä. Analysaattorit mittaavat näytteitä neljästä eri pisteestä tehtaan jäteveden puhdistusprosessissa. Tehdas tarvitsi uudet mittalaitteet laboratoriomittausten rinnalle, jotta havainnointi jäteveden puhdistusprosessissa muuttuvista tekijöistä saataisiin nopeasti selville, ja jotta häiriöpäästöt saataisiin nopeasti hallintaan.

Analysaattoreiden toiminta ei ole ollut riittävän luotettavalla ja laadukkaalla tasolla yhtiön tarpeisiin nähden. Analysaattoreiden ja laboratorion mittaamisissa tuloksissa on ollut suuriakin eroavuuksia. Työn tarkoituksena on tehdä seuranta analysaattoreiden ja laboratorion mittaamista tuloksista, etsiä mahdollisia syitä tulosten eroissa sekä pohtia soveltuvatko analysaattorit Varkauden tehtaan jätevesien luotettavaan ja toistettavaan analysointiin.

## 1.2 Lyhenteet ja määritelmät

COD (Chemical Oxygen Demand) = Kemiallinen hapenkulutus (mg/l)

BOD (Biological Oxygen Demand) = Biologinen hapenkulutus (mg/l)

TP (Total Phosphorous) = Kokonaisfosfori (mg/l)

PAC = Polyalumiinikloridi

P = Fosfori (mg/l)

## 2 STORA ENSO OYJ VARKAUS

Stora Enso Oyj on maailmanlaajuisesti yksi suurimmista uusiutuvien pakkaus-, biomateriaali-, puu- ja paperiratkaisujen tuottajista. Liikevaihdon mukaan vuonna 2017 Stora Enso oli Suomen suurin, Euroopan toiseksi suurin sekä koko maailman seitsämänneksi suurin metsäteollisuusyrittäjä. Stora Enso työllistää noin 26 000 työntekijää yli 30:ssä eri maassa. Yrityksen liikevaihto vuonna 2017 oli 10,04 miljardia euroa. (Storaenso.com 2019.)

Stora Enson Varkauden tehtaalla valmistetaan pakkauskartonkia, sellua, kierrätyskuitumassaa RCF-laitoksella, sahatavaraa sekä viilupuuelementtejä LVL-tehtaalla. Tehtaan kunnossapidosta vastaa Stora Enson omistama kunnossapitoyhtiö Efora Oy. Tehdasalueella toimii myös Carelian Caviar Oy:n ja Finnforel Oy:n kalankasvatus- ja -jalostuslaitokset. Varkauden tehdas työllistää vakituisesti n. 400 henkilöä. (Storaenso.com 2019.)

Vuonna 2015 Varkauden tehtaaseen investoitiin n. 150 miljoonaa euroa. Aiemmin tehtaan käytössä ollut hienopaperikone muutettiin kraftlinearia valmistavaksi kartonkikoneeksi sekä rakennettiin LVL-viilupuutehdas, joka käynnistettiin kesällä 2016. Kartonkikoneella valmistetaan kaksikerroksista ruskeaa pintakartonkia sekä valkopintaista kartonkia, viilupuutehtaalla tuotetaan puuelementtejä ja sahalla valmistetaan kuusisahatavaraa ja jalosteita rakennus- ja puusepänteollisuuden raaka-aineeksi. (Stora Enso Oyj Varkauden tehdas 2014, 10 - 11.)

Tehtaan vuosittaiset tuotantokapasiteetit ovat kartongin osalta 400 000 t/a, viilupuutehtaan osalta 100 000 m<sup>3</sup>/a ja sahan osalta 260 000 m<sup>3</sup>/a. Varkauden tehdas tuottaa 310 000 tonnia valkaisu- ja kierrätyspaperia ja käyttää noin 2 miljoonaa kuutiota paikallista havupuuta vuosittain. (Stora Enso Oyj Varkauden tehdas 2014, 11.) Tehdas on energian ja sähkön suhteen omavarainen, sähkön omavaraisuusaste on n. 85 % ja energiantuotannossa yli 80 % tuotetaan bio- ja kierrätyspolttoaineilla energiatehokkuuden maksimoiseksi. (Stora Enso Oyj Varkauden tehdas 2014, 46 - 57.)

### 2.1 Metsäteollisuus Suomessa

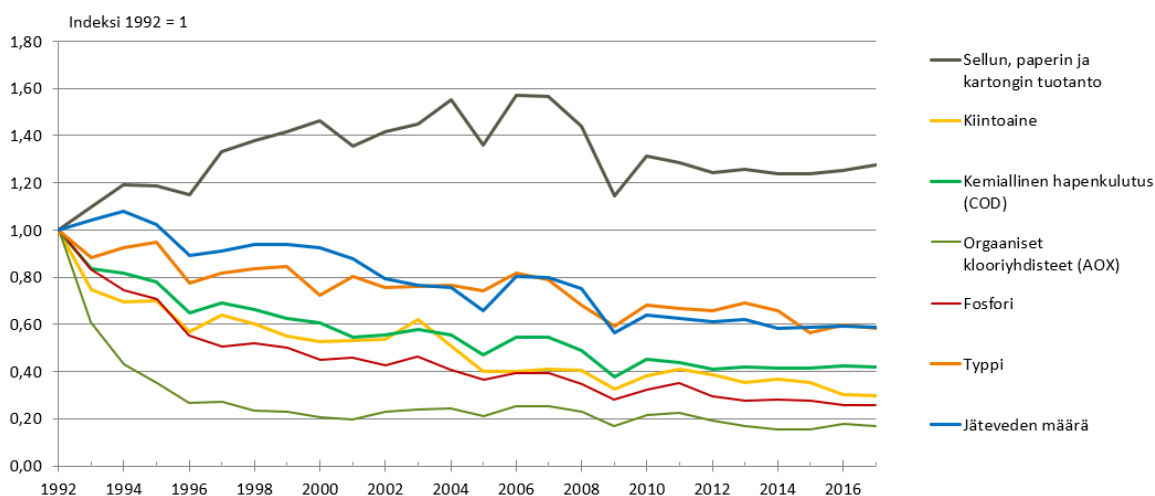
Metsäteollisuus on yksi suurimmista teollisuuden aloista ja se on toiseksi suurin työllistäjä tehdasteollisuuden toimialoista Suomessa. Vuonna 2017 metsäteollisuuden osuus Suomen teollisuustuotannosta oli n. 19 % ja se työllisti 42 000 henkilöä. Ala on merkittävä työllistäjä etenkin maakunnissa. Metsäteollisuuden tuotanto ja vienti koostuu paperista, kartongista, sellusta, havusahatavarasta ja vanerista. Tuotannon ja viennin määrästä esitettynä taulukossa 1. (Metsäteollisuus.fi 2019.) Suomen vientituloista ala tuo yli 20 %. Vuonna 2017 Suomessa käytettiin raakapuuta n. 80 miljoonaa kuutiometriä, valtaosan tästä käytettiin metsäteollisuudessa, jonka osuus raakapuusta oli n. 70 miljoonaa kuutiometriä. Toimialan merkittävin raakapuun käyttäjä on sellutuotanto ja sahateollisuus. (Mmm.fi 2019.)

Taulukko 1. Metsäteollisuuden tuotanto ja vienti vuonna 2018 (Metsäteollisuus.fi 2019)

<sup>a</sup> tuotantomäärä arvio, <sup>b</sup> havusaha- ja höylätavaran vienti

Tuoteryhmät	Tuotanto 1000 t/m <sup>3</sup>	Vienti 1000 t/m <sup>3</sup>	Viennin osuus tuotannosta, %
<b>Paperi, t</b>	6 730	6 350	94 %
<b>Kartonki, t</b>	3 820	3 680	96 %
<b>Sellu, t</b>	8 150	3 710	46 %
<b>Havusahatavara<sup>ab</sup>, m<sup>3</sup></b>	11 810	8 750	74 %
<b>Vaneri<sup>a</sup>, m<sup>3</sup></b>	1 230	1 010	82 %

Vedellä on iso merkitys metsäteollisuudessa, esimerkiksi paperin valmistuksessa vesi on yksi tärkeimmistä raaka-aineista ja sitä tarvitaan paljon paperin valmistukseen. Vaikka vettä käytetään paljon metsäteollisuudessa, se on Suomen mittakaavassa maltillinen vedenkäyttäjä. Vedenkäyttöä tehostetaan jatkuvasti ja sitä säästetään käyttämällä se uudestaan prosessin aikana. Yksi ja sama vesilitra voi kiertää yksittäisellä tehtaalla jopa 15 kertaa. Massa- ja paperiteollisuuden päästöt vesistöihin ovat vähentyneet jatkuvasti ajan myötä veden puhdistusteknologioiden kehittyessä paremmiksi. Vaikka tuotanto on kasvanut, päästöjä vesistöihin on saatu vähennettyä, kuten seuraavasta kuvasta (kuva 1) voi huomata. Metsäteollisuudessa syntyy paljon jätevesiä, mutta silti metsäteollisuuslaitokset kuormittavat vesistöjä suhteellisen vähän, sillä vesi puhdistetaan huolellisesti ennen sen palauttamista takaisin vesistöihin. Yleisimmin puhdistus tapahtuu biologisilla puhdistamoilla, jotka poistavat kuormituksesta n. 98 %. (Metsäteollisuus.fi 2019.)



Kuva 1. Massa- ja paperiteollisuuden päästöt vesistöihin (Metsäteollisuus.fi 2019)

## 2.2 Varkauden tehtaan jätevesien puhdistusprosessi

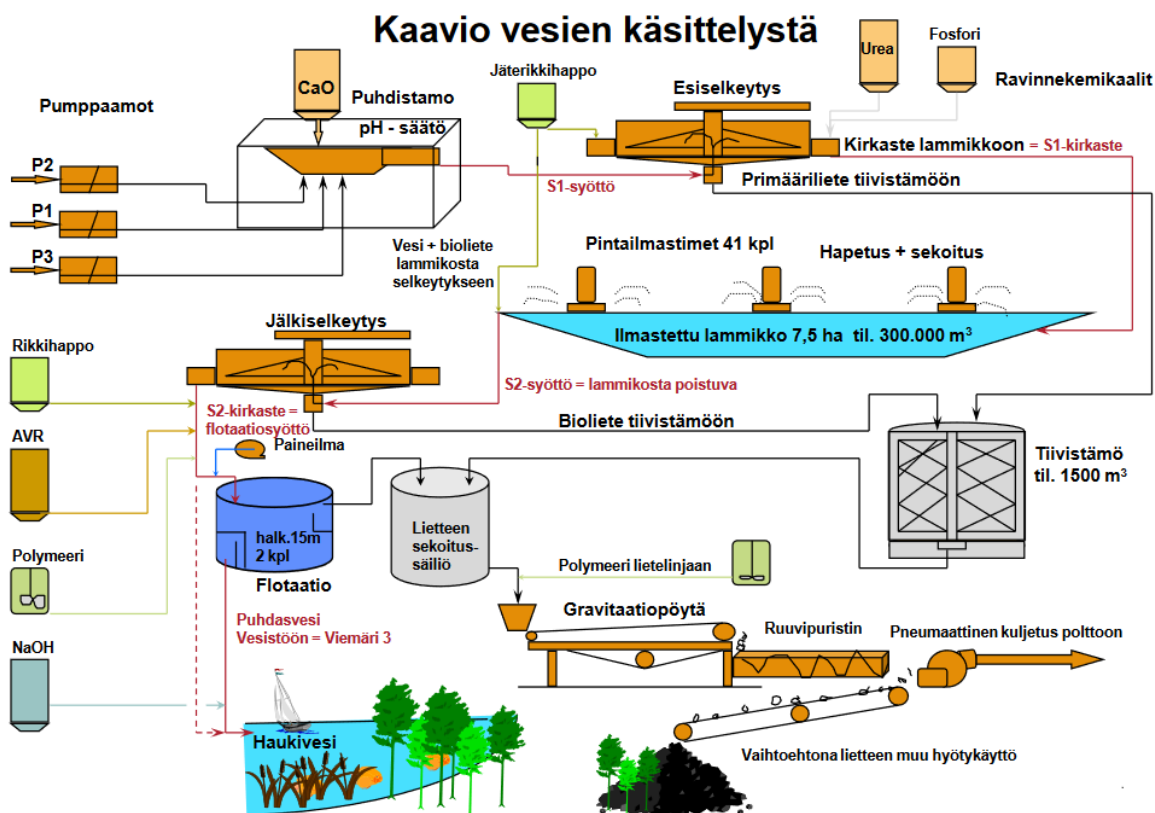
Stora Enso Varkauden tehtaan jätevedet käsitellään mekaanis-biologisella puhdistamolla sekä lisäksi tarvittaessa kemiallisella käsittelyllä flotaatiossa. Mekaaniseen osaan kuuluvat esiselkeytin ja lietetiivistämö, biologiseen ilmastettu lammikko sekä jälkiselkeytin ja kemialliseen flotaatioselkeytyslaitteisto. Alla olevassa kuvassa (kuva 2) on esitetty tehtaan jätevesien puhdistusprosessi. Vuorokauden aikana tehtaan puhdistamolla käsitellään prosessijätevesiä n. 40 000 m<sup>3</sup>. Vesien viipymä prosessissa on 6 - 7 vuorokautta. Pääosa puhdistamolle johdettavista jätevesistä syntyy sellutehtaalla. (Koskinen 2019, 3.)

Pumppaamoilta tulevat jätevedet johdetaan puhdistamolla neutralointialtaaseen. Neutraloinnin tavoitteena on mahdollisimman neutraali happamuustaso, pH pyritään säätämään 7 - 8 välille. Happamat vedet neutraloidaan sammuttamattomalla kalkilla (CaO) ja alkaliset vedet väkevällä rikkihapolla (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). (Koskinen 2019, 4.)

Neutraloinnin jälkeen vedet johdetaan esiselkeyttimeen, jossa vedestä poistetaan mekaanisesti laskeuttamalla kiintoainesta. Kiintoaines koostuu pääasiassa puukuidusta, täyteaineista ja sellutehtaalta tulevista lipeäsakoista. Laskeutunut kiintoaine pumpataan tiivistämöön ja selkeyttimessä muodostunut kirkasvesi johdetaan kirkastekouruja pitkin ilmastusaltaaseen, jossa tapahtuu biologista puhdistusta bakteerien ja alkueläinten eli mikrobien avulla. Mikrobit käyttävät ravinnokseen jäteveden sisältämää orgaanista ainesta ja aineenvaihdunnassaan hajottavat sen vedeksi ja hiilidioksidiksi. Kasvamiseen ja elintoimintoihinsa mikrobit tarvitsevat lisäksi happea ja ravinteita. Hapetus suoritetaan pohja- ja pintailmaisimilla ja ilmastusaltaaseen annostellaan lisäksi ureaa sekä typpivettä, jotta mikrobien toiminta saadaan tehokkaaksi. (Koskinen 2019, 4 - 6.)

Lammikosta vesi johdetaan jälkiselkeyttimeen, jossa kuollut biomassa erotetaan vedestä laskeuttamalla se selkeyttimen pohjalle. Jälkiselkeytyksessä muodostunut kirkasvesi johdetaan purkuputken avulla purkuvesistöön tai tarvittaessa kemialliseen käsittelyyn, flotaatioon. Kemiallista puhdistusta tarvitaan silloin kun mekaanis-biologisen puhdistuksen tehokkuus ei ole riittävä. Flotaatiossa jätevedeen lisätään polyalumiinikloridia (PAC), jolla liuenneet aineet saadaan saostettua. Saostunut kiintoaines sidotaan polymeerin avulla flokkimaiseen muotoon. Flokit nostetaan ilmakuplien avulla pintaan ja syntynyt liete kaavitaan lietesäiliöön ja puhdistettu vesi johdetaan vesistöön. (Koskinen 2019, 6 - 7.)

Esi- ja jälkiselkeyttimissä muodostunut liete pumpataan tiivistämöön, jonka jälkeen se pumpataan sekoitussäiliön kautta kuivauslaitteille. Pääasiallisena kuivauslaitteistona toimii ruuvipuristin. Kuivatua lietettä hyödynnetään tehtaalla energiana ja materiaalin hyötykäyttöinä erilaisissa kohteissa. Tehtaan puhdistettu vesi lasketaan Haukiveteen ja veden määrää sekä laatua seurataan jatkuvasti laboratoriomääritysten avulla. (Koskinen 2019, 8 - 9.)



Kuva 2. Stora Enso Varkauden tehtaän jätevesiprosessi kaavio (Pakarinen 2011, 1)

### 2.3 Analysoitavien parametrien mittaustekniikka Varkauden tehtaalla

Stora Enson Varkauden tehtaalle hankittiin vuonna 2017 COD:a ja kokonaisfosforia mittaavat analyysaattorit. Analyysaattorit toimitti Suomi Analytics Oy, joka on osana Norks Analyse Oy konsernia. Analyysaattoreiden toiminta perustuu jatkuvatoimiseen mittaamiseen tehtasalueella muodostuneista jätevesistä. Tehtasalueen jätevedenpuhdistusprosessissa on neljä eri pistettä (kuva 2) mistä näytteitä analyysaattoreille ohjataan; S1 Syöttö (S1S, neutraloinin jälkeen), S1 Kirkaste (S1K, esiselkeytyksestä poistuva vesi), S2 Kirkaste (S2K, jälkiselkeytyksestä poistuva vesi) ja Viemäri 3 (V3, vesistöön poistuva vesi). COD-mittausta ei suoriteta S1S:ssä, koska puhdistusprosessissa on liikaa kuitua. COD-analyysaattori mittaa 3:stä eri näytevirtauksesta vuorotellen yhden näytteen noin 2 - 4 minuutin välein. Kokonaisfosforin analyysaattori mittaa vuorotellen 4:stä eri näytevirtauksen näytteestä noin 30 minuutin välein. Analyysaattoreiden mittaamiin tuloksiin on mahdollista lisätä alcontin kautta manuaalisesti muuntajakertoimia, joiden avulla mittausarvoja saadaan tasoitettua vertaillaessa laboratorion mittaamiin tuloksiin.

Tehtaan laboratoriossa tehdään myös COD- ja fosforianalyysyjä samoista näytepisteistä vuorokausitasolla kerätyistä kokoomanäytteistä. Näytteitä analysoidaan samoista pisteistä kuin analyysaattoreillekin saapuvia näytteitä. Laboratoriossa tehtävät näytteet analysoidaan yleensä neljänä päivänä viikossa sekä viikonlopun jälkeen suoritettava kolmen vuorokauden keräilynäyte. Työn aikana laboratoriossa tehdään mittauksia joka päivältä, jotta seuranta saadaan riittävän tarkaksi.

### 2.3.1 Jatkuvatoiminen mittaustoiminto

Jatkuvatoimisella mittaustoiminnolla tarkoitetaan laitteita, joiden tiedon kerääminen perustuu itsenäiseen automaatiotoimintaan. Jatkuvatoimisten laitteiden toiminta- ja tulosvarmuuden takaamiseksi laitteistoille on tehtävä asianmukaiset ja huolelliset asennukset, huollot ja kalibroinnit sekä niiden tuottamaa aineistoa on seurattava. Ongelmatilanteen sattuessa laitteistot on puhdistettava ja korjattava. Jatkuvatoimiset mittaamiset tarvitsevat rinnalleen myös käsin suoritettavan kerta-näytteenoton, jotka analysoidaan laboratorioissa. Näin ollen saadaan tietoja, jos jatkuvatoimisiin laitteistoihin on tullut häiriöitä. Oikein toimivilla laitteistoilla saadaan kattavaa ja tarkkaa tietoa mitattavien suureiden käyttäytymisestä. (Tattari, Tarvainen, Kallio, Lepistö, Näykki, Raateoja ja Seppälä 2019, 11.)

### 2.3.2 COD-analysaattori

COD:n mittaamiseen tehtaalla on käytössä LAR:n QuickCOD<sub>ultra</sub> analysaattori (kuva 3). Laite on jatkuvatoiminen ja sen toiminta perustuu katalyyttivapaaseen kuumahapetukseen 1 200 °C:ssa. Analysaattori tarvitsee toimiakseen 5.0 (99,999 %) laatuista tyyppä. COD-analysaattorille syötetään näytettä 3:sta eri pisteestä ja se mittaa eri näytevirtauksista vuorotellen yhden näytteen n. 2 - 4 minuutin välein. QuickCOD<sub>ultra</sub> mittaa näytteen hapen kulutuksen termisen aksidoinnin avulla. Tunnistimena käytetään zirkoniumoksidipohjaista potentiometristä happideaktoria. (Operation manual for On-line analyzer LAR QuickCOD<sub>ultra</sub> 2019, 1.)

COD:n määrittämisessä tietty määrä näytettä syötetään laitteen reaktoriin analysaattorissa olevan neulan avulla ja näyte hapetetaan 1 200 °C:ssa. Lyhyen aikaa se aiheuttaa hapen pitoisuuden vähenemisen kantajakaasussa, joka havaitaan happi ilmaisimella. Nämä tallentuvat piikkeinä ja piikkien huiput ovat suoraan verrannollisia näytteen COD-pitoisuuteen. Analysaattorissa sijaitsevalta näytöltä voidaan jatkuvasti seurata mittaustuloksia. Neula puhdistaa itsensä puhtaan veden avulla vaihtaessaan mitattavaa näytettä, puhdistuksen avulla välttyvät mahdolliset näytepisteiden siirtovaikutukset. (Operation manual for On-line analyzer LAR QuickCOD<sub>ultra</sub> 2019, 1.)



Kuva 3. LAR QuickCOD<sub>ultra</sub> analysaattori (Operation manual for On-line analyzer LAR QuickCOD<sub>ultra</sub> 2019)

### 2.3.3 Fosforianalysaattori

Kokonaisfosforin mittaamiseen jätevesistä Varkauden tehtaalla on käytössä Applitekin TOPHO-analysaattori (kuva 4), jonka toiminta perustuu märkäkemialliseen kolorimetrisen mittaamiseen. Laite on jatkuvatoiminen ja se mittaa 4:stä eri näytevirtauksesta vuorotellen yhden näytteen n. 30 minuutin välein. Analysaattorin kokonaisfosforipitoisuuden määrittäminen perustuu standardimenetelmän 4500-P askorbiinihappomenetelmän (molybdenum blue) mukaisesti. Analysoinnissa laite käyttää neljää eri reagenssia fosforipitoisuuden määrittämiseen; SuperOxi A (hapetusreagenssi), SuperOxi C (hapetusreagenssi), Reducing reagent (pelkistysreagenssi) ja Color solution (värireagenssi), taulukossa 2 kuvattuna reagenssiliuosten sisältö.



Kuva 4. Applitek TOPHO kokonaisfosfori analysaattori (Applitek.com 2019)

Analysaattorille tuleva näyte sekoitetaan hapetusreagenssi SuperOxi A:n ja SuperOxi C:n kanssa, jonka jälkeen muodostunut liuos kuumennetaan laitteessa olevassa uunissa 110 °C:seen. Tämän prosessin aikana orgaaniset ja epäorgaaniset fosforyhdisteet syöpyvät ja muuttuvat ortofosfaatiksi ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), joka reagoi värireagenssin kanssa muodostaen fosfomolybdeenihappoa ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Pelkistysreagenssin avulla happo pelkistyy voimakkaasti värjättyksi molybdeenisisiseksi kompleksiksi. Fosforipitoisuuden määrittäminen perustuu värin muutokseen liuoksessa, joka mitataan laitteen sisältämän fotometrin avulla aallonpituudella 630 nm. (User's manual for On-line analyzer Applitek TOPHO 2019, 26 - 27.)

Fotometrisessä toiminnossa mittausperiaate perustuu valon imeytymiseen näyteliuoksessa. Mittaus-tapaa käytetään aineen pitoisuuden määrittämiseen. Näyteliuosta valaistaan eri aallonpituuksilla ja mitataan valon imeytyminen liuokseen. Jokaisella aineella on oma aallonpituutensa, jolla aine tehokkaimmin absorboi valoa. (Solunetti.fi 2019.)

Taulukko 2. Fosforianalysaattorin reagenssit (User's manual for On-line analyzer Applitek TOPHO 2019, 29 - 30)

<b>Applitek TOPHO, reagenssit</b>	<b>Liuoksen sisältö</b>	<b>Kemiallinen kaava</b>
<b>SuperOxi A</b> (Hapetus reagenssi)	Natriumperoksidisulfaattiliuos	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
<b>SuperOxi C</b> (Hapetus reagenssi)	Rikkihappoliuos	$\text{H}_2\text{SO}_4$
<b>Reducing reagent</b> (Pelkistävä reagenssi)	Askorbiinihappo	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
<b>Color solution</b> (Väri reagenssi)	Ammoniumheptamolybdaatti, kaliumantimonitartaatti ja riikkihappoliuos	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
		$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$
		$\text{H}_2\text{SO}_4$

### 3 COD-MITTAUKSEN DATAN KÄSITTELY JA VERTAILUANALYYSIT

COD-mittausta suoritetaan 3:sta eri näytevirtauksesta tehtaan jätevesien puhdistusprosessissa; S1K, S2K ja V3. Työn mittaustuloksissa ja vertailussa esitetään COD-analysaattorin sekä laboratorion viikoittaiset keskiarvotulokset. COD-mittausten arvot ovat esitettyinä yksikössä mg/l. COD-mittausten seuranta aloitettiin laitteiden toimittajan tekemän vuosihuollon jälkeen 28.3.2019 ja sitä jatkettiin 30.6.2018 asti, eli yhteensä noin 14 viikon ajan.

#### 3.1 Kerätty mittausdata COD:n jatkuvatoimisesta mittauksesta

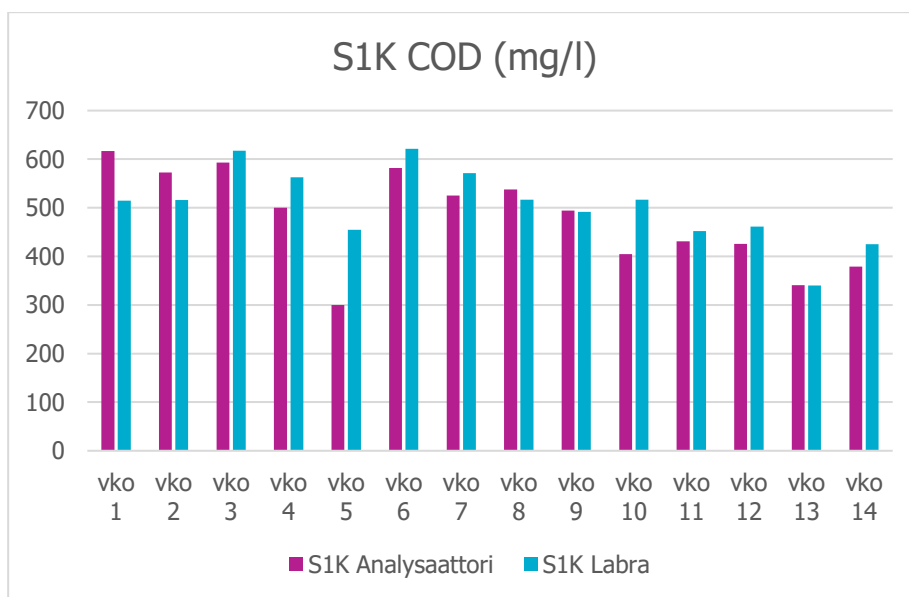
Alla olevissa kuvissa (kuva 5, kuva 6 ja kuva 7) on esitettyinä S1K (esiselkeytyksestä poistuva vesi), S2K (jälkiselkeytyksestä poistuva vesi) ja V3 (vesistöön poistuva vesi) analysaattorin sekä laboratorion mittaamat viikoittaiset keskiarvotulokset. Alla olevassa taulukossa (taulukko 3) on myös esitetty COD-analysaattorin viikoittaiset keskiarvotulokset. Näytepiste S1K on tehtaan jäteveden puhdistuksen (kuva 2) ensimmäinen piste mistä kemiallista hapenkulutusta mitataan. Mittausarvot ovat tässä pisteessä korkeimmillaan COD:n osalta. Näytepisteessä S2K mittausarvot COD:n osalta ovat jo huomattavasti laskeneet. Näytepiste V3 on prosessin viimeinen mittauspiste, josta COD:a mitataan ja tässä pisteessä COD:n arvo on pienimmillään.

Taulukko 3. COD-analysaattorin viikoittaiset keskiarvotulokset

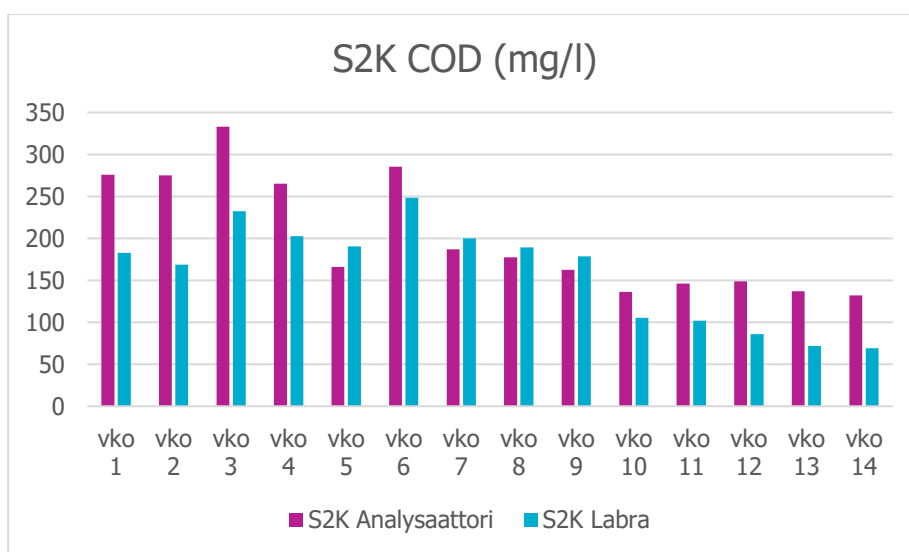
<b>Analysaattori COD</b>			
<b>28.3 - 30.6.2019</b>			
	<b>S1K</b> (mg/l)	<b>S2K</b> (mg/l)	<b>V3</b> (mg/l)
<b>vko 1</b>	617	276	249
<b>vko 2</b>	572	275	232
<b>vko 3</b>	593	333	248
<b>vko 4</b>	500	265	273
<b>vko 5</b>	300	166	136
<b>vko 6</b>	582	285	179
<b>vko 7</b>	525	187	119
<b>vko 8</b>	538	177	117
<b>vko 9</b>	494	163	106
<b>vko 10</b>	405	136	110
<b>vko 11</b>	431	146	115
<b>vko 12</b>	426	149	129
<b>vko 13</b>	341	137	116
<b>vko 14</b>	379	132	132

COD-analysaattorin mittaamat arvot olivat seurannan alussa korkeampia kuin laboratorion mittaamat arvot, kuten alla olevasta taulukosta (taulukko 5) voi huomata, myös prosentuaaliset erot analysaattorin ja laboratorion välisissä viikoittaisissa tuloksissa esitettyinä taulukossa 6. Tuloksia pyrittiin

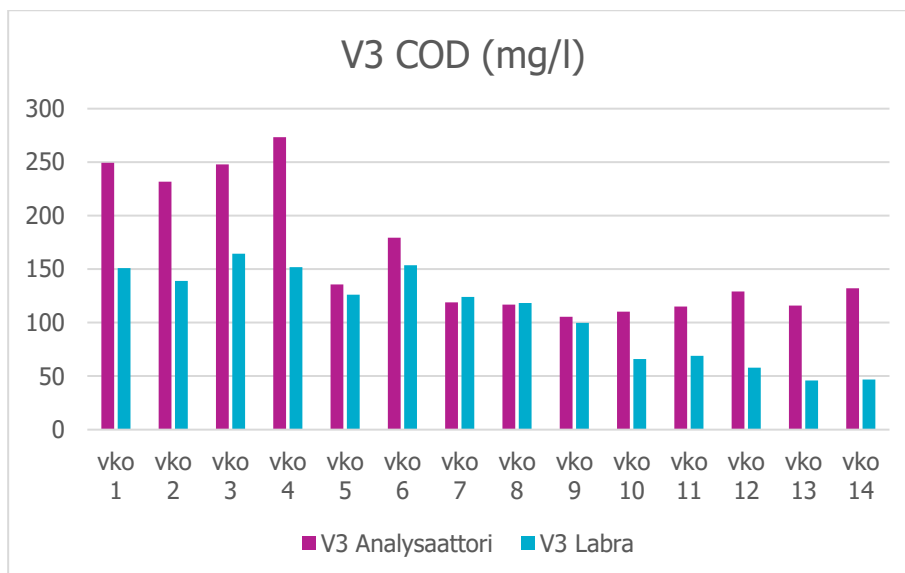
tasoittamaan seurannan aikana analysaattorin tuloksiin lisättävillä muuntajakertoimilla. Kertoimia lisättiin ensimmäisen kerran viikolla 6 ja kertoimiin tehtiin muutoksia lisäksi viikoilla 9 ja 12.



Kuva 5. Näytepisteen S1K viikoittaiset COD-tulokset



Kuva 6. Näytepisteen S2K viikoittaiset COD-tulokset



Kuva 7. Näyteenpisteen V3 viikoittaiset COD-tulokset

### 3.2 Mittausdatan käsittely

COD-analysaattorille on asetettu mittausväli siten, että se mittaa noin 35 minuutin aikana 5 mitausta jokaisesta mitattavasta näyteenpisteestä (S1K, S2K ja V3) 1,5 tunnin välein. Mittauksen jälkeen analysaattori suorittaa näytelinjan huuhtelun, joka kestää noin 10 minuuttia ennen siirtymistä seuraavaan mitattavaan näyteenpisteeseen. Mittaustuloksia yhdestä näyteenpisteestä tulee vuorokauden aikana yhteensä noin 50. Näistä lasketaan vuorokauden keskiarvotulos, joka on käytössä tehtaan käyttämissä tuloksissa ja vertailuissa. Laboratorion mittaamissa tuloksissa on käytössä kerran vuorokaudessa otettava kokoomanäyte, jonka mittaustulos on myös käytössä tehtaan käyttämissä tuloksissa ja vertailuissa. Tämän työn tuloksissa on esitetty vuorokauden keskiarvotuloksista laskettu viikottainen keskiarvotulos.

Seuranta aloitettiin 28.3.2019 analysaattorin toimittajien suorittaman huollon jälkeen. Alussa kertomia analysaattoriin tuloksiin ei käytetty lainkaan, jotta seuraaminen päästäisiin aloittamaan mahdollisimman puhtaalta pöydältä. COD-analysaattorin tuottamat mittaustulokset olivat alkuun huomattavan paljon korkeampia varsinkin näyteenpisteissä S2K ja V3. Viikoilla 1 - 4 analysaattorin sekä laboratorion tulokset reagoivat näyteenpisteissä lähes samoilla tavoilla. Eroja toki tuloksissa oli havaittavissa. Viikolla 5 COD:n osalta mittauservot laskivat huomattavasti. Syynä tähän mittaustulosten laskuun oli, että COD-analysaattorin näytelinja oli tukkeutunut. Tulokset olivat laskeneet lähes nollaan pariksi päiväksi. Alla olevassa taulukossa (taulukko 4) esitetty viikon 5 päivittäiset keskiarvotulokset. Puhdistustoimenpiteiden jälkeen tulokset palasivat aikaisemmalle tasolle.

Taulukko 4. COD-analysaattorin seurantaviikon 5 tulokset

<b>Analysaattori COD</b>			
<b>Vko 5</b>			
	<b>S1K</b> (mg/l)	<b>S2K</b> (mg/l)	<b>V3</b> (mg/l)
<b>25.4.</b>	494	261	274
<b>26.4.</b>	214	108	135
<b>27.4.</b>	13	3	1
<b>28.4.</b>	1	1	4
<b>29.4.</b>	345	183	131
<b>30.4.</b>	527	296	197
<b>1.5.</b>	504	311	207

Viikolla 6 analysaattorin tuloksiin lisättiin kertoimia ensimmäisen kerran näytepisteissä S2K ja V3. Näytepisteen S1K analysaattorin mittaustulokset olivat melko lähellä laboratorion vertaamiin tuloksiin nähden, joten siihen ei kertoimia lisätty. Tulokset olivat hyviä kerroin lisäysten jälkeen aina viikolle 9 asti. Viikolta 10 eteenpäin analysaattorin mittaamat tulokset näytepisteissä S2K ja V3 pysyivät huomattavan paljon korkeampina kuin laboratorion mittauservot aina seurannan loppuun asti. Analysaattorille tehtiin puhdistus- ja huoltotoimepiteitä, mutta tulokset eivät enää olleet vertailukelpoisia laboratorion mittaamiin tuloksiin nähden. Analysaattorin tulokset pysyivät keskimääräisesti samoissa arvoissa viikosta 10 viikkoon 14. Ainoastaan näytepisteen S1K tulokset olivat seurannan loppuvaiheessa vertailukelpoisia, pois lukien viikon 10 tulokset.

Laitteiden toimittajan toimesta analysaattorille tehtiin huolto seuranta-ajan jälkeen, jossa selvisi, että COD-näytteenottimen poistoputki oli liian ahdas ja aiheutti tulolinjaan liian suurta imua. Huollon jälkeen analysaattorin COD-arvot ovat olleet jälleen hyviä vertaillessa laboratorion arvoihin.

### 3.3 COD-vertailuanalyysit Varkauden Stora Enson laboratorista

Analysaattorin ja laboratorion tuloksia vertaillessa alla olevasta taulukosta (taulukko 5 ja taulukko 6), on huomattavissa eroja mittaustuloksissa. COD-analysaattorin mittaamat tulokset olivat seurannan alkuvaiheessa korkeampia kuin laboratorion tulokset. Tulokset kulkivat lineaarisesti lähekkäin sekä reagoivat näytepisteissä tapahtuviin muutoksiin, mutta tulosten arvoissa oli eroavaisuuksia. Analysaattorin tuloksiin lisättyjen kertoimien avulla mittauservoja pyrittiin saamaan lähemmäksi toisiaan.

Näytepiste S1K oli ainoa, jonka mittauksiin ei kertoimia lisätty ja se oli myös ainoa missä arvot pysyivät tasaisina pieniä heittoa lukuun ottamatta koko seurannan aikana (kuva 5). Viikolla 5 COD-analyssaattorissa oli häiriö, minkä vuoksi tulokset eivät ole vertailukelpoisia laboratorion tuloksiin nähden. Seuranta viikolla 6 kertoimia lisättiin pisteelle S2K ja V3, jonka jälkeen näytepisteiden mittauservot tasoittuivat vertaillessa laboratorion arvoihin. Tulokset pysyivät hyvinä ja tasaisina muutaman viikon ajan kuten yllä olevista kuvista voi huomata (kuva 6 ja kuva 7). Laboratorion mittaamat arvot COD:n osalta näytepisteistä S2K ja V3 laskivat viikolla 10 vertaillessa analysaattorin tuloksiin, samalla myös kertoimia hieman muutettiin.

Taulukko 5. Analysaattorin ja laboratorion viikoittaiset COD-tulokset. Taulukossa esitettyinä myös sinisellä keskiarvot, oranssilla pienimmät arvot sekä vihreällä korkeimmat arvot mittauksista seurannan ajalta.

<b>Analysaattori COD</b> <b>28.3 - 30.6.2019</b>			<b>Laboratorio COD</b> <b>28.3 - 30.6.2019</b>				
	<b>S1K</b> (mg/l)	<b>S2K</b> (mg/l)	<b>V3</b> (mg/l)		<b>S1K</b> (mg/l)	<b>S2K</b> (mg/l)	<b>V3</b> (mg/l)
<b>vko 1</b>	617	276	249	<b>vko 1</b>	514	183	151
<b>vko 2</b>	572	275	232	<b>vko 2</b>	516	169	139
<b>vko 3</b>	593	333	248	<b>vko 3</b>	618	233	164
<b>vko 4</b>	500	265	273	<b>vko 4</b>	563	203	152
<b>vko 5</b>	300	166	136	<b>vko 5</b>	455	190	126
<b>vko 6</b>	582	285	179	<b>vko 6</b>	621	249	154
<b>vko 7</b>	525	187	119	<b>vko 7</b>	571	200	124
<b>vko 8</b>	538	177	117	<b>vko 8</b>	517	189	118
<b>vko 9</b>	494	163	106	<b>vko 9</b>	491	179	100
<b>vko 10</b>	405	136	110	<b>vko 10</b>	517	105	66
<b>vko 11</b>	431	146	115	<b>vko 11</b>	452	102	69
<b>vko 12</b>	426	149	129	<b>vko 12</b>	461	86	58
<b>vko 13</b>	341	137	116	<b>vko 13</b>	340	72	46
<b>vko 14</b>	379	132	132	<b>vko 14</b>	425	69	47
<b>ka</b>	<b>479</b>	<b>202</b>	<b>162</b>	<b>ka</b>	<b>504</b>	<b>159</b>	<b>108</b>
<b>min</b>	<b>341</b>	<b>132</b>	<b>106</b>	<b>min</b>	<b>340</b>	<b>69</b>	<b>46</b>
<b>max</b>	<b>617</b>	<b>333</b>	<b>273</b>	<b>max</b>	<b>621</b>	<b>249</b>	<b>164</b>

Vertaillen näytepisteiden S2K ja V3 eroavaisuuksia (taulukko 5 ja taulukko 6) analysaattorin ja laboratorion välillä, seurantaviikon 10 jälkeen arvoja ei saatu enää lähekkäin seurannan aikana. Laitteiden toimittajan huoltomies kävi suorittamassa huollon laitteille seuranta-ajan jälkeen. Analysaattorin mittausarvot COD-pitoisuuden osalta laskivat ja rupesivat jälleen olemaan vertailukelpoisia laboratorion mittaamiin tuloksiin nähden näytepisteissä S2K ja V3. COD:n osalta analysaattorin ja laboratorion mitaamat tulokset saatiin aika ajoin kulkemaan melko lähekkäin toisiaan seurannan aikana prosentuaalisen eron jäädessä alle 10 prosenttiin viikon 6 asetetun kertoimien jälkeen.

Taulukko 6. Prosentuaalinen ero COD:n viikottaisissa keskiarvotuloksissa analysaattori/laboratorio

<b>Prosentuaalinen ero COD</b>			
<b>Analysaattori/Laboratorio</b>			
	<b>S1K</b>	<b>S2K</b>	<b>V3</b>
<b>vko 1</b>	17 %	34 %	39 %
<b>vko 2</b>	10 %	39 %	40 %
<b>vko 3</b>	-4 %	30 %	34 %
<b>vko 4</b>	-12 %	24 %	44 %
<b>vko 5</b>	-52 %	-15 %	7 %
<b>vko 6</b>	-7 %	13 %	14 %
<b>vko 7</b>	-9 %	-7 %	-4 %
<b>vko 8</b>	4 %	-7 %	-1 %
<b>vko 9</b>	1 %	-10 %	5 %
<b>vko 10</b>	-28 %	23 %	40 %
<b>vko 11</b>	-5 %	30 %	40 %
<b>vko 12</b>	-8 %	42 %	55 %
<b>vko 13</b>	0 %	47 %	60 %
<b>vko 14</b>	-12 %	48 %	64 %
<b>ka</b>	<b>-8 %</b>	<b>21 %</b>	<b>31 %</b>
<b>min</b>	<b>0 %</b>	<b>-7 %</b>	<b>-1 %</b>
<b>max</b>	<b>-52 %</b>	<b>48 %</b>	<b>64 %</b>

## 4 FOSFORIMITTAUKSEN DATAN KÄSITTELY JA VERTAILUANALYYSIT

Fosforimittausta suoritetaan 4:sta eri näytevirtauksesta tehtaan jätevesien puhdistusprosessissa; S1S, S1K, S2K ja V3. Työn mittaustuloksissa esitetään fosforianalysaattorin sekä laboratorion mittaamat viikottaiset keskiarvotulokset. Fosforimittausten arvot ovat esitettyinä yksikössä mg/l. Fosforimittausten seuranta aloitettiin laitteiden toimittajan tekemän vuosihuollon jälkeen 28.3.2019 ja sitä jatkettiin 30.6.2019 asti, eli yhteensä noin 14 viikon ajan.

### 4.1 Kerätty mittausdata fosforin jatkuvatoimisesta mittauksesta

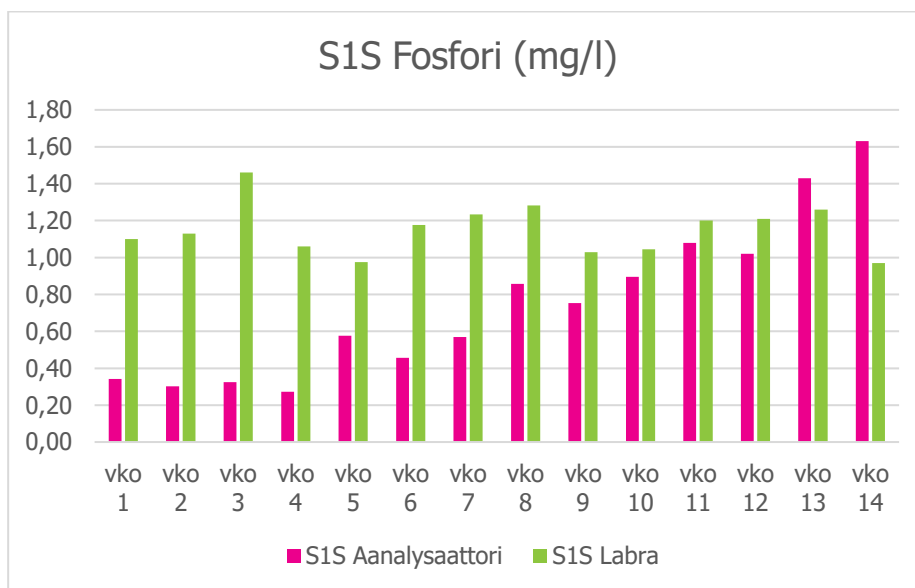
Alla olevissa kuvissa (kuva 8, kuva 9, kuva 10 ja kuva 11) on esitettyinä S1S (neutraloinin jälkeen), S1K (esiselkeytyksestä poistuva vesi), S2K (jälkiselkeytyksestä poistuva vesi) ja V3 (vesistöön poistuva vesi) analysaattorin sekä laboratorion mittaamat viikoittaiset keskiarvotulokset. Alla olevassa taulukossa (taulukko 7) on esitetty fosforianalysaattorin viikoittaiset keskiarvotulokset. Näytepiste S1S on ensimmäinen piste tehtaan jäteveden puhdistusprosessia missä fosforia mitataan. Fosforipitoisuus on myös korkeimmillaan tässä pisteessä. Näytepisteissä S1K ja S2K fosforin arvot ovat jo hieman pienemmät. Vastaavasti näytepisteessä V3 fosforipitoisuuden arvo on jo huomattavasti pienempänä. Tämä toimii myös viimeisenä näytepisteenä jäteveden puhdistus prosessissa ennen puhdistettujen prosessivesien johtamista vesistöön.

Taulukko 7. Fosfori analysaattorin viikottaiset keskiarvotulokset

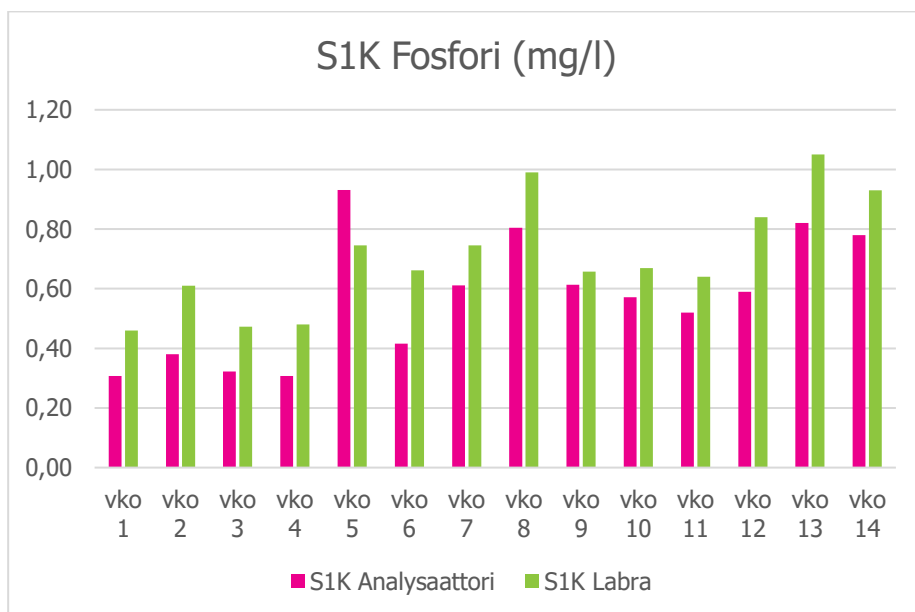
<b>Analysaattori P</b>				
<b>28.3 - 30.6.2019</b>				
	<b>S1S</b> (mg/l)	<b>S1K</b> (mg/l)	<b>S2K</b> (mg/l)	<b>V3</b> (mg/l)
<b>vko 1</b>	0,34	0,31	0,26	0,15
<b>vko 2</b>	0,30	0,38	0,28	0,14
<b>vko 3</b>	0,33	0,32	0,36	0,18
<b>vko 4</b>	0,27	0,31	0,26	0,18
<b>vko 5</b>	0,58	0,93	0,89	0,86
<b>vko 6</b>	0,46	0,42	0,54	0,26
<b>vko 7</b>	0,57	0,61	0,58	0,26
<b>vko 8</b>	0,86	0,80	0,68	0,28
<b>vko 9</b>	0,75	0,61	0,60	0,23
<b>vko 10</b>	0,90	0,57	0,36	0,16
<b>vko 11</b>	1,08	0,52	0,33	0,20
<b>vko 12</b>	1,02	0,59	0,39	0,23
<b>vko 13</b>	1,43	0,82	0,70	0,28
<b>vko 14</b>	1,63	0,78	0,83	0,26

Fosforianalysaattorin mittaamat arvot olivat ennen seurannan aloittamista sekä seurannan alussa pienempiä kuin laboratorion mittaamat arvot, kuten taulukosta 9 voi huomata, myös prosentuaaliset erot analysaattorin ja laboratorion välisissä viikottaisissa tuloksissa esitettyinä taulukossa 10. Tuloksia

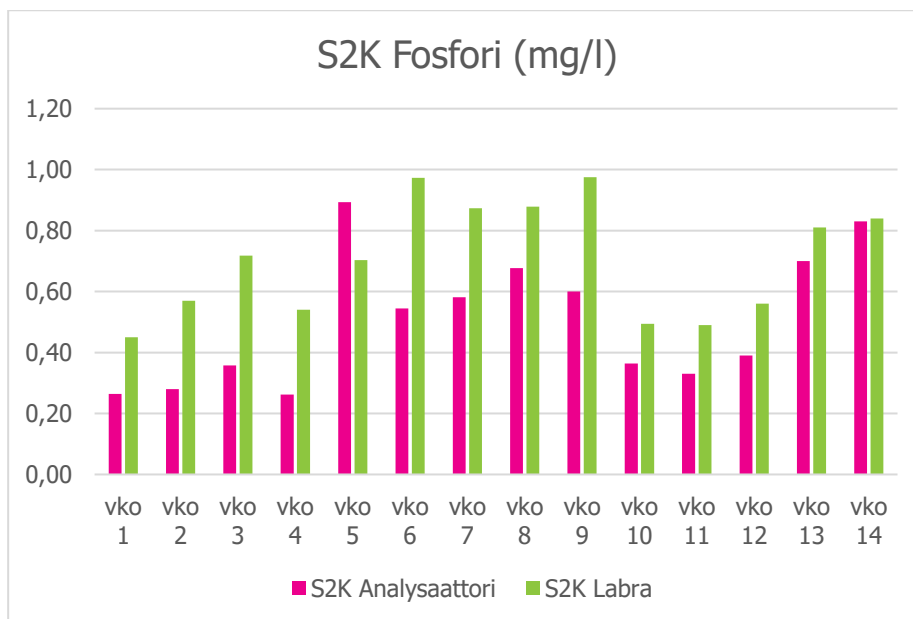
pyrittiin tasoittamaan seurannan aikana analysaattorin tuloksiin lisättävillä muuntajakertoimilla. Fosforianalysointituloksiin lisättiin kertoimia ensimmäisen kerran seurantaviikolla 6. Kertoimiin tehtiin muutoksia lisäksi seurantaviikolla 9.



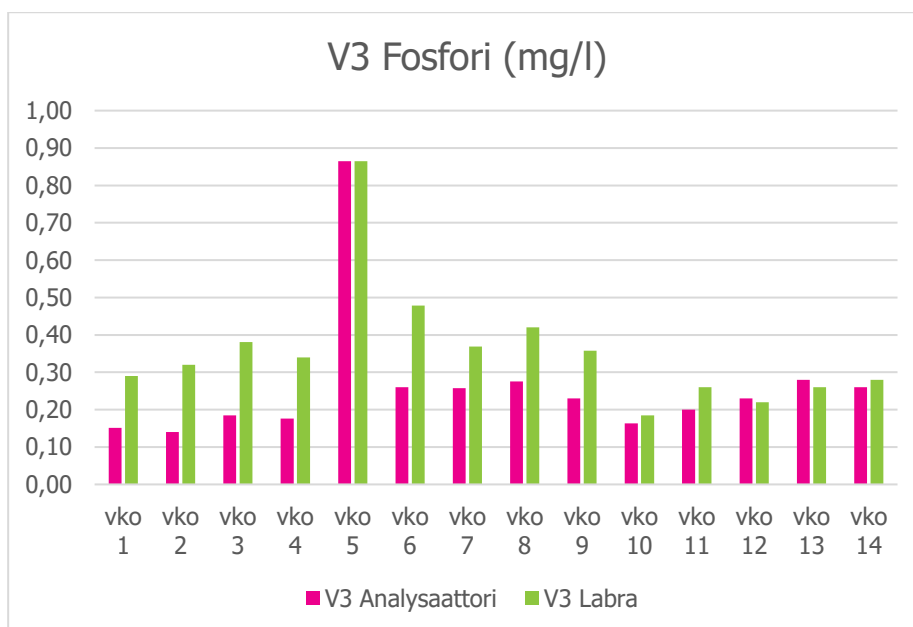
Kuva 8. Näytepisteen S1S viikoittaiset fosforimittausten tulokset



Kuva 9. Näytepisteen S1K viikoittaiset fosforimittausten tulokset



Kuva 10. Näytepisteen S2K viikoittaiset fosforimittausten tulokset



Kuva 11. Näytepisteen V3 viikoittaiset fosforimittausten tulokset

#### 4.2 Mittausdatan käsittely

Fosforianalysointilaitteille on asetettu mittausväli siten, että se mittaa noin 35 minuutin aikana 5 mitausta mitattavista näytepisteistä (S1K, S2K ja V3) 1,5 tunnin välein. Näytepisteessä S1S mitataan yhden kerran noin 3 tunnin välein. Mittauksen jälkeen analysointilaitteita suoritetaan näytteen ottoa, joka kestää noin 10 minuuttia ennen siirtymistä seuraavaan mitattavaan näytepisteeseen. Mittaustuloksia yhdestä näytepisteestä (S1K, S2K ja V3) tulee yhteensä noin 50 ja näytepisteestä S1S noin 8 yhden vuorokauden aikana. Näistä lasketaan vuorokauden keskiarvotulos, joka on käytössä tehtaan käyttämissä tuloksissa ja vertailuissa. Laboratorion mittaamissa tuloksissa on käytössä kerran vuorokaudessa otettava kokoomanäyte, jonka mittaustulos on myös käytössä tehtaan käyttämissä tuloksissa ja vertailuissa. Tämän työn tuloksissa on esitetty vuorokauden keskiarvotuloksista laskettu viikottainen keskiarvotulos.

Seuranta aloitettiin 28.3.2019 laitteiden toimittajan suorittaman huollon jälkeen. Alkuun kertoimia analysaattorin tuloksiin ei lisätty. Seuranta haluttiin aloittaa ilman ylimääräisiä vaikutuksia tuloksiin. Fosforianalysaattorin tuottamat tulokset olivat todella paljon matalampia kuin laboratorion mittaamat arvot (taulukko 9). Suurimmat eroavaisuudet olivat näytepisteessä S1S, jonka voi huomata taulukosta 10.

Seurannan alkuvaiheessa viikkojen 1 - 4 välillä näytepisteiden S1S, S1K ja S2K tulokset olivat melkein tasoissa toistensa kanssa, vaikka jokainen piste oli eri vaiheessa puhdistusprosessia. Ainoastaan pisteessä V3 tapahtui laskua mittausrvojen osalta. Laboratorion mittaamiin arvoihin vertailtaessa, kuvaajista (kuva 8, kuva 9, kuva 10 ja kuva 11) huomaa, että vaikka molempien mittaustulokset reagoivat eri näytepisteissä lähes samalla tavalla, laboratorion tuloksissa erot ovat huomattavasti suurempia. Viikolla 5 myös fosforin osalta mittausrvot tekivät suuren muutoksen, analysaattorin tuottamat arvot nousivat huomattavasti, kuten alla olevasta taulukosta (taulukko 8) voi huomata. Laite oli mennyt vikatilaan samaan aikaan kuin COD-analysaattorissakin oli häiriötä laitteen toiminnassa. Fosforianalysaattorin osalta mittaustulokset nousivat korkealle. Laite suljettiin ja käynnistettiin uudelleen, jonka jälkeen tulokset palasivat aiemmalle tasolle.

Taulukko 8. Fosforianalysaattorin seurantaviikon 5 tulokset

<b>Analysaattori P</b>				
<b>Vko 5</b>				
	<b>S1S</b> (mg/l)	<b>S1K</b> (mg/l)	<b>S2K</b> (mg/l)	<b>V3</b> (mg/l)
<b>25.4.</b>	0,26	0,27	0,26	0,18
<b>26.4.</b>	0,8	0,76	0,67	2
<b>27.4.</b>	0,76	2	2	2
<b>28.4.</b>	0,67	2	2	0,7
<b>29.4.</b>	0,69	0,59	0,56	0,86
<b>30.4.</b>	0,49	0,48	0,37	0,14
<b>1.5.</b>	0,36	0,42	0,39	0,17

Seurantaviikolla 6 kertoimia lisättiin ensimmäisen kerran jokaiseen fosforianalysaattorin mittaamiin näytepisteisiin. Analysaattorin mittausrvot nousivat ja tasoituivat hiukan laboratorion mittaamiin tuloksiin nähden. Myös pisteissä tapahtuviin muutoksiin analysaattorin tulokset reagoivat paremmin, mutta erot olivat silti vielä suuria. Näytepisteen S1K mittausrvot olivat lähimpänä laboratorion mittaamiin tuloksiin nähden. Seuranta näillä kertoimilla jatkettiin viikolle 9 asti, jolloin tehtiin muutoksia vielä lisää. Tulokset tasoituivat entisestään ja reagointi oli hyvää muutoksiin. Pisteessä V3 tulos oli parhain seurannan loppu aikana. Myös S2K tulokset tasoituivat viimeisillä viikoilla. Pisteessä S1K erot suurenevät viikolla 12, sama kävi myös pisteessä S1S, kuten yllä olevista kuvista (kuva 8 ja kuva 9) voi huomata. Fosforianalysaattorille tehtiin puhdistustoimenpiteitä ja analysaattoria käytettiin pois päältä, mutta alkupään pisteiden tuloksissa erot pysyivät.

Seurannan jälkeen laitteiden toimittajan toimesta analysaattoreille tehtiin huolto, sillä analysaattorin tulokset heikkenivät entisestään. Fosforianalysaattorin huuhteluventtiili ei sulkeutunut ja oli laimennanut tulevaa näytettä. Myös COD-analysaattorin poistoputken ahtaus, joka aiheutti tulolinjaan liian suurta imua, vaikutti fosforianalysaattorin toimintaan, sillä se ei saanut kunnolla näytettä. Huollon jälkeen fosforianalysaattori rupesi jälleen reagoimaan paremmin eri näytepisteissä tapahtuviin muutoksiin.

#### 4.3 Fosforin vertailuanalyysit Varkauden Stora Enson laboratorion

Kokonaisfosforin osalta analysaattorin ja laboratorion mittausarvoissa on huomattavissa suuria eroja seurannan alkuvaiheessa (taulukko 9 ja taulukko 10). Analysaattorin mitaamat arvot olivat paljon pienempiä kuin laboratorion arvot. Seurannan alkuvaiheessa näytepisteessä S1S erot olivat selkeimmät. Muiden näytepisteiden (S1K, S2K ja V3) mittausarvot kulkivat melko yhdenvertaisesti sekä reagoivat näytepisteissä tapahtuviin muutoksiin vertaillessa laboratorion arvoihin. Myös fosforianalysointilaitteen mitaamiin tuloksiin lisättiin kertoimia, jotta mittausarvot saataisiin lähemmäksi toisiaan.

Viikolla 5 fosforianalysointilaitteita oli vikatilassa, joten sen viikon arvot eivät ole vertailukelpoisia laboratorion tulosten kanssa. Seurantaviikolla 6 kertoimia lisättiin ensimmäisen kerran, jolloin mittausarvoissa tapahtui hieman tasoittumista. Näytepisteessä S1S erot olivat edelleen selkeimmät. Viikolla 9 kertoimia hieman muutettiin, jonka jälkeen mittausarvot tasoittuivat huomattavasti jokaisessa näytepisteessä, kuten yllä olevista kuvista (kuva 8, kuva 9, kuva 10 ja kuva 11) voi huomata.

Taulukko 9. Analysaattorin ja laboratorion viikottaiset fosforitulokset. Taulukossa esitettyinä myös sinisellä keskiarvot, oranssilla pienimmät arvot sekä vihreällä korkeimmat arvot mittauksista seurannan ajalta.

Analysaattori P 28.3 - 30.6.2019					Laboratorio P 28.3 - 30.6.2019				
	S1S (mg/l)	S1K (mg/l)	S2K (mg/l)	V3 (mg/l)		S1S (mg/l)	S1K (mg/l)	S2K (mg/l)	V3 (mg/l)
vko 1	0,34	0,31	0,26	0,15	vko 1	1,10	0,46	0,45	0,29
vko 2	0,30	0,38	0,28	0,14	vko 2	1,13	0,61	0,57	0,32
vko 3	0,33	0,32	0,36	0,18	vko 3	1,46	0,47	0,72	0,38
vko 4	0,27	0,31	0,26	0,18	vko 4	1,06	0,48	0,54	0,34
vko 5	0,58	0,93	0,89	0,86	vko 5	0,98	0,75	0,70	0,86
vko 6	0,46	0,42	0,54	0,26	vko 6	1,18	0,66	0,97	0,48
vko 7	0,57	0,61	0,58	0,26	vko 7	1,23	0,75	0,87	0,37
vko 8	0,86	0,80	0,68	0,28	vko 8	1,28	0,99	0,88	0,42
vko 9	0,75	0,61	0,60	0,23	vko 9	1,03	0,66	0,98	0,36
vko 10	0,90	0,57	0,36	0,16	vko 10	1,04	0,67	0,49	0,19
vko 11	1,08	0,52	0,33	0,20	vko 11	1,20	0,64	0,49	0,26
vko 12	1,02	0,59	0,39	0,23	vko 12	1,21	0,84	0,56	0,22
vko 13	1,43	0,82	0,70	0,28	vko 13	1,26	1,05	0,81	0,26
vko 14	1,63	0,78	0,83	0,26	vko 14	0,97	0,93	0,84	0,28
ka	0,75	0,57	0,51	0,26	ka	1,15	0,71	0,71	0,36
min	0,27	0,31	0,26	0,14	min	0,97	0,46	0,45	0,19
max	1,63	0,93	0,89	0,86	max	1,46	1,05	0,98	0,86

Analysaattorin tuloksia vertaillaessa laboratorion mittaamiin arvoihin, mittaukset kulkivat jokaisessa näytepisteessä lähellä toisiaan (taulukko 9 ja taulukko 10) sekä reagoivat pisteissä tapahtuviin muutoksiin paljon paremmin kuin ennen kertoimien lisäämisiä, pois lukien näytepisteiden S1S ja S1K viimeisten viikkojen arvot. Laitteiden toimittajan huoltomies kävi huoltamassa laitteet seuranta-ajan päätyttyä, sillä analysaattorin tulokset rupesivat laskemaan seurannan jälkeen. Selvisi, että huuhteluventtiili ei sulkeutunut ja näyte oli laimentunutta, mikä osaltaan selittää viimeisten viikkojen eroavaisuuksia. Fosforin osalta analysaattorin ja laboratorion mittaamat tulokset saatiin kulkemaan melko lähemmäs toisiaan seurannan aikana. Fosforin osalta mittausalue on todella pieni, joten pienetkin muutokset näytepisteissä näkyvät isoina eroina.

Taulukko 10. Prosentuaalinen ero fosforin viikottaisissa keskiarvotuloksissa analysaattori/laboratorio

<b>Prosentuaalinen ero P</b>				
<b>Analysaattori/Laboratorio</b>				
	<b>S1S</b>	<b>S1K</b>	<b>S2K</b>	<b>V3</b>
<b>vko 1</b>	-222 %	-50 %	-70 %	-92 %
<b>vko 2</b>	-275 %	-61 %	-104 %	-129 %
<b>vko 3</b>	-349 %	-47 %	-101 %	-107 %
<b>vko 4</b>	-289 %	-56 %	-106 %	-94 %
<b>vko 5</b>	-69 %	20 %	21 %	0 %
<b>vko 6</b>	-157 %	-59 %	-79 %	-84 %
<b>vko 7</b>	-117 %	-22 %	-50 %	-43 %
<b>vko 8</b>	-50 %	-23 %	-30 %	-52 %
<b>vko 9</b>	-37 %	-7 %	-63 %	-56 %
<b>vko 10</b>	-17 %	-17 %	-36 %	-14 %
<b>vko 11</b>	-11 %	-23 %	-48 %	-30 %
<b>vko 12</b>	-19 %	-42 %	-44 %	4 %
<b>vko 13</b>	12 %	-28 %	-16 %	7 %
<b>vko 14</b>	40 %	-19 %	-1 %	-8 %
<b>ka</b>	<b>-111 %</b>	<b>-31 %</b>	<b>-52 %</b>	<b>-50 %</b>
<b>min</b>	<b>-11 %</b>	<b>-7 %</b>	<b>-1 %</b>	<b>0 %</b>
<b>max</b>	<b>-349 %</b>	<b>-61 %</b>	<b>-106 %</b>	<b>-129 %</b>

## 5 TULOKSET

Analysaattoreiden mittaustulosten lähempää seurantaä suoritettiin 14 viikon ajan. Fosforianalysaattorille näytepisteitä on 4 (S1S, S1K, S2K ja V3) ja COD-analysaattorille 3 (S1K, S2K ja V3). Analysaattorit tuottavat vuorokauden aikana paljon mittaustuloksia, joista on laskettu viikottaiset keskiarvot. Vertailu tuloksina käytettiin laboratorion mittaamia arvoja. Laboratorion tuloksissa oli käytössä vuorokauden kokoomanäyte, josta on myös laskettuna viikottaiset keskiarvotulokset. Vuorokauden aikana saadut tulokset olivat laboratorion toimesta siirrettynä excel-taulukoon. Samassa taulukossa oli myös kertoimia varten laskettava erotus kaava, jonka mukaan muuntajakertoimia syötettiin analysaattoreiden tuloksiin. Analysaattoreiden tuloksissa, varsinkin alussa, oli suuria eroavaisuuksia laboratorion mittaamiin arvoihin nähden. Tuloksia pyrittiin saamaan lähemmäksi toisiaan sekä reagoimaan paremmin näytepisteissä tapahtuviin muutoksiin analysaattoreiden tuloksiin lisättävillä muuntajakertoimilla. Tässä myös onnistuttiin kohtalaisella tavalla. Identtisiä mittauservoja ei tulosten välille voi saada, sillä analysaattori tuottaa vuorokauden aikana paljon mittaustuloksia ja laboratorion tuloksissa on käytössä vuorokauden kokoomanäyte.

COD-analysaattorin tuloksissa oli alussa suuremmat arvot kuin laboratorion tuloksissa. Mittausarvoja saatiin tasoitettua melko hyvin seurannan aikana. Seurannan loppua kohti mittauservot pisteissä S2K ja V3 kuitenkin eivät enää reagoineet niin hyvin kuin aiemmin. Laitteelle tehtiin vaadittavia huoltotoimenpiteitä, mutta tuloksia ei saatu enää reagoimaan laboratorion tuloksiin nähden. Laitteiden toimittajan toimesta tehty huolto seurannan jälkeen toi selvityksen, että COD-näytteenottimen poistoputki oli liian ahdas ja aiheutti tulolinjaan liian suurta imua. COD:n osalta tulokset palautuivat hyviksi huollon jälkeen.

Fosforianalysaattorin tuloksissa alussa oli huomattavan paljon alhaisemmat arvot kuin laboratorion mittaamissa tuloksissa. Fosforin osalta mittauserve on toki myös pienempi ja näytepisteissä tapahtuviin muutoksiin reagointi on suurempaa. Seurannan aikana tuloksia saatiin tasoiteltua ja näytepisteissä tapahtuviin muutoksiin analysaattorin tuloksia saatiin reagoimaan paremmin. Kohti seurannan loppua mentäessä näytepisteissä S1S ja S1K erot nousivat huomattavasti laboratorion mittauksiin nähden. Laitteelle tehtiin puhdistustoimenpiteitä, mutta tulokset eivät tasoittuneet. Seurannan loputtua analysaattorin tulokset tipahtivat jokaisessa näytepisteessä lähelle nollaa. Myös fosforianalysaattorille laitteiden toimittaja suoritti huollon, jonka jälkeen analysaattorin tulokset rupesivat reagoimaan paremmin näytepisteissä tapahtuviin muutoksiin. Fosforianalysaattorin huuhteluventtiili ei sulkeutunut kunnolla vaan laimensi tulevaa näytettä.

Analysaattoreiden toimiessa ja sopivien muuntajakertoimien löytyessä tulokset olivat hyviä ja verrannollisia laboratorion tuloksiin nähden. Analysaattoreiden tulokset myös laskivat oikein kohti loppupään näytepisteitä tehtaan jäteveden puhdistusprosessissa. Jatkuvat toimiset laitteet tarvitsevat kuitenkin rinnalleen vertailukohteen, mistä voi seurata tulosten yhdenmukaisuutta. Laitteita tulee huolta säännöllisesti ja niiden tuottamaa dataa on seurattava jatkuvasti. Jos analysaattoreiden tuloksissa rupeaa näkymään suuria eroja laboratorion mittaamiin tuloksiin nähden, ne on puhdistettava ja huollettava, muutoin niiden tuottaman datan oikeellisuutta ei voida taata.

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyön tavoitteena oli laatia käyttöönottoselvitys Stora Enson Varkauden tehtaan jätevedenpuhdistamolle hankituista jätevesianalysaattoreista. COD- ja fosforianalysaattoreiden tulosten seuranta suoritettiin yhteensä 14 viikon ajan. Tarkoituksena oli tehdä seuranta analysaattoreiden ja laboratorion mittaamien tulosten välillä, analysoida mittaustuloksia sekä saada selvyttä, että onko analysaattorit riittävät tehtaan tarpeisiin nähden.

Seurannan aikana laitteiden toiminta oli pääsääntöisesti hyvää. Vaikka alkuvaiheessa analysaattoreiden mittaustuloksissa oli suuria eroja laboratorion tuloksiin nähden, laitteiden tuottamat mittaustulokset saatiin kulkemaan paremmin laboratorion mittaamien arvojen kanssa ja eri näytepisteissä tapahtuviin muutoksiin molempien mittaamat tulokset reagoivat samanaikaisesti. Analysaattoreiden toimiessa ja sopivien muuntajakertoimien löytyessä tulokset olivat hyviä ja verrannollisia laboratorion tuloksiin nähden.

Laitteistot vaikuttaisivat olevan omimmillaan hieman puhtaammille ja vähemmän kiintoainetta sisältäville näytteille. Laitteet ovat herkkiä häiriöille ja tukkeutumisille, jotka häiritsevät osaltaan luotettavaa analysointia. Näytelinjat olivat usein tukossa näytepisteistä tulleesta kiintoaineesta, jotka heikentivät mittaustuloksia. Analysaattoreiden tuottamaa dataa on seurattava päivittäin sekä ne tarvitsevat rinnalleen vertailutuloksia laboratoriossa suoritettavista mittauksista, jotta laitteiden tuottaman mittaustuloksen oikeellisuus voidaan taata.

Laitteistoille on määritetty viikottainen, kuukausittainen, puolivuositainen ja vuosittainen huolto. Vuosihuolto suoritetaan laitteiden toimittajan toimesta. Viikottaiset, kuukausittaiset ja puolivuositaiset huollot suoritetaan tehtaan työntekijöiden osalta. Huoltoajankohtiin laitteiden toimittaja on määrittänyt vaadittavat huoltotoimenpiteet. Laitteiden huoltoväliä voisi kehittää hieman tiiviimmäksi, ainakin toimittajan tekemän huollon puolesta. Toimittajan tekemä huolto on määritetty suoritettavaksi kerran vuoteen, mutta jotta laitteet halutaan toimimaan kunnolla ja tulokset olisivat verrannollisia laboratorion tuloksiin nähden, voisi laitteiden toimittajan tekemän huoltovälin päivittää tiheämmäksi, jopa puolivuositaiseksi. Toimittajan tekemien huoltojen jälkeen, seurannan alussa ja seuranta-ajan päätyttyä, COD- sekä fosforianalysaattorin tulokset ovat olleet hyviä sekä laitteistot ovat toimineet hyvin. Myös lisäperehdyttäminen laitteiden puhdistus- ja huoltotoimenpiteisiin useammalle tehtaan työntekijöille on suotavaa. Näin saataisiin varmuutta laitteiden oikein toimivuudesta sekä korjattua mahdolliset mittauksia heikentävät häiriöt mahdollisimman nopeasti.

## LÄHTEET

APPLITEK 2019. TOPHO On-line Total Phosphorus Analyzer [verkkoaineisto]. [Viitattu 2019-05-09]  
Saatavissa: <https://www.applitek.com/products/topho>

KIISKINEN, Susanna 2019. Jätevesipuhdistamon toiminta. Stora Enso Oyj. Varkaus.

MAA- JA METSÄTALOUSMINISTERIÖ 2019. Metsäteollisuus Suomessa [verkkoaineisto]. [Viitattu 2019-05-05] Saatavissa: <https://mmm.fi/metsat/puun-kaytto/metsateollisuus-suomessa>

MARKKANEN, Severi. 2019-08-06. [Digitaaliset kuvat]. Sijainti: Kuopio. Tekijän sähköiset kokoelmat.

METSÄTEOLLISUUS 2019. Metsäteollisuus on onnistunut vesiensuojelutyössä erinomaisesti [verkkoaineisto]. [Viitattu 2019-07-05] Saatavissa: <https://www.metsateollisuus.fi/edunvalvonta/ymparisto-ja-vastuullisuus/tehtaiden-ymparistoasiat/metsateollisuus-onnistunut-vesiensuojelutyossa-erinomaisesti/>

METSÄTEOLLISUUS RY. Metsäteollisuuden tilastoja [verkkoaineisto]. [Viitattu 2019-02-05] Saatavissa: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/metsateollisuus/>

METSÄTEOLLISUUS RY. Ympäristön tilastoja [verkkoaineisto]. [Viitattu 2019-03-05] Saatavissa: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/ymparisto/>

Operation manual for On-line analyzer LAR QuickCOD<sub>ultra</sub>. Käyttöohjeet. [Viitattu 2019-06-10]

PAKARINEN, Tenho 2011. Jätevesipuhdistamon esittelyaineisto. Stora Enso Oyj. Helsinki.

Solunetti. Spektrofotometri. [verkkoaineisto]. [Viitattu 2019-05-05] Saatavissa: <http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/spektrofotometri/>

Storaenso.com. [verkkoaineisto]. [Viitattu 2019-01-05] Saatavissa: <https://www.storaenso.com/en/about-stora%20enso>

Storaenso.com. [verkkoaineisto]. [Viitattu 2019-01-05] Saatavissa: <https://www.storaenso.com/en/about-stora-enso/stora-enso-locations/varkaus-mill>

STORA ENSO OYJ VARKAUDEN TEHDAS. 2014. Hakemus ympäristöluvan tarkistamiseksi ja muuttamiseksi. Stora Enso Oyj. Varkaus.

TATTARI, Sirkka, TARVAINEN, Marjo, KALLIO, Kari, LEPISTÖ, Ahti, NÄYKKI, Teemu, RAATEOJA, Mika ja SEPPÄLÄ, Jukka. 2019. Laatukäsikirja jatkuvatoimisille vedenlaadun mittauksille. Suomen Ympäristökeskuksen raportteja 4/2019. [verkkoaineisto]. [Viitattu 2019-25-04] Saatavissa: [https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/299105/SYKEra\\_4\\_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/299105/SYKEra_4_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

User's manual for On-line analyzer Applitek TOPHO. Käyttöohjeet. [Viitattu 2019-06-09].