

Riikka Tupeli-Karhu

**VALKAISEMATTOMAN
HAVUPUUSELLUN TUOTANNON
VAIKUTUS JÄTEVEDENKÄSITTELYN
KEMIALLISEEN
HAPENKULUTUKSEEN**

Opinnäytetyö

Tekniikan korkeakoulututkinto

Biotuotetekniikka

2025



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tutkintonimike	Insinööri (AMK)
Tekijä	Riikka Tupeli-Karhu
Työn nimi	Valkaisemattoman havupuusellun tuotannon vaikutus jätevedenkäsittelyn kemialliseen hapenkulutukseen
Toimeksiantaja	Stora Enso Oyj Enocellin tehdas
Vuosi	2025
Sivut	60 sivua, liitteitä 1 sivu
Työn ohjaajat	Ritva Käyhkö, Ville Niemi

TIIVISTELMÄ

Työn tavoitteena oli vertailla, miten sellutehtaan toisen kuitulinjan siirtyminen valkaisuamattoman havupuusellun (unbleached kraft pulp, UKP) tuotantoon vaikuttaa tehtaan jätevesien kemialliseen hapenkulutukseen (chemical oxygen demand, COD) sekä jätevedenkäsittelyn eri vaiheissa tapahtuvaan COD-reduktioon verrattuna tilanteeseen, jossa kumpikin kuitulinja tuottaa valkaistua havupuusellua (northern bleached softwood kraft, NBSK). Kemiallisella hapenkulutuksella mitataan jätevesissä olevan orgaanisen aineksen määrää. COD määritettiin sekä pitoisuutena (mg/l) että virtaaman perusteella lasketuna päiväkohtaisena kuormana (tonnia päivässä, t/d). Osasta näytteenottopisteistä määritettiin myös liukoinen COD sekä COD-fraktiot.

Jälkiselkeytyksen jälkeisessä ja vesistöön laskevassa vedessä COD-pitoisuus oli tilastollisesti merkitsevästi alhaisempi UKP-ajolla verrattuna NBSK-ajoon. Kuivauskone 1:n nollaveden ja kuitulinja 2:n valkaisuamattoman suodoksien COD-pitoisuudet olivat merkitsevästi korkeampia UKP-ajolla. COD-kuorma oli suurimmassa osassa näytteenottopisteistä (tehtaalta poistuva vesi, ennen esiselkeytystä, tasausaltaan jälkeen, jälkiselkeytyksen jälkeen, vesistöön laskeva) UKP-ajolla NBSK-ajoa merkitsevästi alhaisempia. Kuivauskone 1:n nollaveden ja kuitulinja 2:n valkaisuamattoman suodoksien COD-kuorma oli merkitsevästi suurempi UKP-ajolla.

Liukoisen COD:n pitoisuus ja kuorma olivat merkitsevästi suurempia kuivauskone 1:n nollavedessä UKP-ajolla. Ilmastusaltaasta lähtevän veden liukoisen COD:n pitoisuus oli UKP-ajolla merkitsevästi pienempi. Toihan Oy:n tuottamien COD:n karakterisointien perusteella aktiivilieteprosessissa poistettavaa COD:ta oli UKP-ajolla kuivauskone 1:n nollavedestä 97 prosenttia ja ilmastusaltaaseen tulevassa vedessä 60 prosenttia. NBSK-ajolla ilmastusaltaaseen tulevassa vedessä oli aktiivilieteprosessissa poistettavaa COD:ta 66 prosenttia.

Yhteenvedonä tehty vertailu perusteella jätevedenkäsittelyyn tulee UKP-ajolla vähemmän COD:ta kuin NBSK-ajolla. Tulosten mahdollisia virhelähteitä ovat pienet otannat osassa näytteenottopisteistä, virtausmittarien tuottama epätarkkuus COD-kuorman laskentaan, pistonäytteiden ulkopuolelle jäävä vaihtelu sekä aktiivilieteprosessin toimintaan peilaten lyhyt seurantajakso UKP-ajolta.

Asiasanat: kemiallinen hapenkulutus, COD, valkaisuamaton havupuusellu, UKP, valkaistua havupuusellu, NBSK, fraktiointi

Degree title	Bachelor of Engineering
Author	Riikka Tupeli-Karhu
Thesis title	The impact of unbleached softwood pulp production on the chemical oxygen demand of wastewater treatment
Commissioned by	Stora Enso Oyj Enocell Mill
Time	2025
Pages	60 pages, 1 page of appendices
Supervisors	Ritva Käyhkö, Ville Niemi

ABSTRACT

The aim of the work was to compare how the conversion of the one fiber line of a pulp mill to the production of unbleached softwood pulp (UKP) affects the chemical oxygen demand (COD) of the mill's wastewater and the COD reduction in different stages of wastewater treatment compared to a situation where both fiber lines produce northern bleached softwood kraft pulp (NBSK). COD measures the amount of organic matter in wastewater. COD was determined both as a concentration (mg/l) and as a daily load (tons per day, t/d) calculated based on the flow rate. Soluble COD and COD fractions were also determined at some of the sampling points.

The COD concentration in water after secondary clarification and in the water leaving wastewater treatment was lower during UKP operation compared to NBSK operation. The COD concentration in the white water from dryer 1 and in the filtrates from the bleaching stages of fiber line 2 was higher during UKP operation. The COD load was lower in most sampling points (water leaving the mill, pre-sedimentation, after equalization, post-secondary clarification, and water leaving wastewater treatment) in the UKP operation. The COD load of the white water and of the bleaching filtrates from fiber line 2 was higher during the UKP operation.

The concentration and load of soluble COD were higher in the white water in the UKP operation. The concentration of soluble COD in the water leaving the aeration basin was lower in the UKP operation. Based on the COD characterizations produced by Toihan Oy (Ltd), the COD to be removed in the activated sludge process was 97 percent in the white water and 60 percent in the water entering the aeration basin in the UKP operation. The COD to be removed in the activated sludge process was 66 percent in the water entering the aeration basin in the NBSK operation.

In summary, the comparison shows that less COD is added to wastewater treatment with the UKP operation than with the NBSK operation. Potential sources of error in the results include the small sample sizes, possible inaccuracies in flow meter measurements affecting COD load calculations, variations outside grab sample data, and the relatively short monitoring period for UKP operation.

Keywords: chemical oxygen demand, COD, unbleached kraft pulp, UKP, northern bleached softwood kraft pulp, NBSK, fractionation

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	STORA ENSO OYJ, ENOCELLIN TEHDAS	8
3	VALKAISEMATON HAVUPUUSELLU.....	8
3.1	Sulfaattisellun valmistus	9
3.2	Kemikaalikierto	11
4	KEMIALLINEN HAPENKULUTUS, COD	12
4.1	COD:n lähteet sellun valmistuksessa	13
4.2	COD-fraktiot ja niiden merkitys jätevedenkäsittelyssä	15
5	JÄTEVEDENKÄSITTELY	18
5.1	Esineutralointi ja välppäys	20
5.2	Esiselkeytyksen	20
5.3	Tasaus- ja varoallas.....	20
5.4	Neutralointi ja jäähdytys.....	21
5.5	Ilmastusallas	21
5.6	Jälkiselkeytyksen.....	22
5.7	Niska-allas	22
6	COD:N MÄÄRITYS.....	23
6.1	Näytteenottopisteet.....	23
6.2	Näytteenottosuunnitelma	24
6.3	COD:n määrittäminen	24
6.4	COD-fraktiointi	25
7	TULOKSET.....	25
7.1	Tilastollinen analyysi.....	25
7.1.1	Kuivauskone 1:n nollavesi	27
7.1.2	Kuitulinja 2:n valkaisu-alkalinen suodos.....	29
7.1.3	Kuitulinja 2:n valkaisu-hapan suodos.....	30
7.1.4	Avo-oja.....	32

7.1.5	Puuosasto.....	33
7.1.6	Ennen esiselkeytintä.....	34
7.1.7	Tasausaltaan jälkeen.....	35
7.1.8	Ilmastusaltaasta lähtevä.....	36
7.1.9	Jälkiselkeytyksen jälkeen.....	37
7.1.10	Vesistöön laskeva.....	38
7.1.11	Yhteenveto tilastollisen analysoinnin tuloksista.....	39
7.2	COD-fraktioinnin tulokset.....	41
7.3	Tehtaan COD-tase valkaisuajon havupuusellun ajolla.....	47
8	POHDINTA.....	49
8.1	Johtopäätökset.....	52
	LÄHTEET.....	53
	KUVALUETTELO.....	57
	LIITTEET.....	61

Liite 1. Tehtaan jätevesien COD-tase UKP-ajolla

LYHENNE- JA KÄSITELUETTELO

Adsorptio	kiinnittyminen pintaan (esim. molekyyli aineen pintaan)
AOX	adsorboituneet orgaanisesti sitoutuneet halogeenit, adsorbable organic halogen
BOD	biologinen hapenkulutus, biological oxygen demand
COD	kemiallinen hapenkulutus, chemical oxygen demand
COD-kuorma	kemiallinen hapenkulutus tonneina päivässä, t/d
COD-pitoisuus	kemiallinen hapenkulutus milligrammoina litrassa, mg/l
DD-pesuri	rumpusuodin, jossa yhdellä laitteella voidaan toteuttaa useampi syrjäytyspesu vastavirtaperiaatteella (Seppälä ym. 2005, 104)
Inertti	reagoimaton, reaktiokyvytön
Inkubointi	<i>"kasvatuksen tai reaktion tapahtuminen valvotuissa olosuhteissa"</i> (Tieteen termipankki 2025a)
Kappaluku	mittasuure, joka kuvaa massassa olevan ligniinin määrää (Seppälä ym. 2005, 189).
NBSK	pohjoinen valkaistu havupuusellu, northern bleached softwood kraft
Reduktio	vähentäminen
UKP	valkaisematon havupuusellu, unbleached kraft pulp

1 JOHDANTO

Viime vuosikymmeninä on ollut havaittavissa trendi paperiteollisuuden tuotteissa, joissa painopaperin kulutus vähenee digitalisoitumisen myötä ja toisaalta pakkauspaperin ja -kartongin kulutus on kasvava. Pakkauspaperin ja -kartongin kulutusta kasvattaa lisääntynyt verkkokauppa sekä ympäristötietoisemmän pakkaamisen kehittyminen. Stora Enson Enocellin tehdas vastaa tähän kysynnän muutokseen ja tuottaa toisella kuitulinjallaan valkaisuamatonta havupuusellua (unbleached kraft pulp, UKP) muun muassa pakkauskartongin raaka-aineeksi.

Opinnäytetyön yhtenä tavoitteena on selvittää, miten toisen kuitulinjan siirtyminen valkaistun havupuusellun tuotannosta (northern bleached softwood kraft, NBSK) valkaisuamattoman havupuusellun tuotantoon vaikuttaa tehtaan jätevesien kemiallisen hapenkulutuksen (chemical oxygen demand, COD) taseeseen. Toisena tavoitteena on vertailla COD-pitoisuuden (mg/l) ja COD-kuorman (tonnia päivässä, t/d) eroja jätevedenkäsittelyssä edellä mainittujen ajotapojen välillä. Liukoisen COD:n ja COD-fraktioiden muutoksia tarkastellaan eri ajotapojen välillä tietyiltä näytteenottopisteiltä. COD-fraktioiden tuottaa suomalainen asiantuntijayritys Toihan Oy.

Opinnäytetyössä käytettävä COD-aineisto valkaisuamattoman havupuusellun ajolta kerättiin aikavälillä 7.10–3.11.2024. Tuona aikana kuitulinja 1 tuotti valkaisuamatonta havupuusellua ja kuitulinja 2 valkaistua havupuusellua. Valkaisuamattoman havupuusellun ajolta saatua COD-aineistoa verrataan valkaistun havupuusellun ajolla normaalissa tuotannon seurannassa kertyneeseen COD-aineistoon. Valkaistun havupuusellun ajolla kumpikin kuitulinja tuottaa samaa tuotetta.

2 STORA ENSO OYJ, ENOCELLIN TEHDAS

Stora Enson Enocellin tehdas on perustettu vuonna 1967 ja sen vuosituotanto on 630 000 tonnia. Enocellin tehdas sijaitsee Uimaharjun taajamassa Joensuuissa. Stora Enson Uimaharjun tehtaisiin mukaan luetaan Enocellin tehdas ja Uimaharjun saha, joiden kokonaishenkilöstömäärä on noin 300. (Stora Enso 2025a.)

Aikojen saatossa tehtaalla on tuotettu niin lehtipuusellua, liukosellua kuin havupuuselluakin (Ympäristölupapäätös 2016), joka valmistetaan sulfaattimene-
telmällä. Liukosellua tehtaalla tuotettiin vuodesta 2012 vuoteen 2021 (Matti-
la 2021). Tehtaan neljä pääosastoa ovat puunkäsittely, kuitulinjat, voimalaitos
sekä jätevedenkäsittely (Ympäristölupapäätös 2016). Tehtaalla on kaksi kuitu-
linjaa, joista kuitulinja 1 valmistui vuonna 1967 ja kuitulinja 2 vuonna 1992.
Kuitulinjalla 1 on neljä eräkeitintä ja kuitulinjalla 2 kymmenen eräkeitintä.

3 VALKAISEMATON HAVUPUUSELLU

Valkaisematonta havupuusellua voidaan käyttää pakkauksiin, aaltopahviin,
vuorauksiin, voimapaperiin sekä erikoispapereihin, kuten sähköpaperiin ja
suodattimiin. Valkaisematon havupuusellu valmistetaan männystä ja kuu-
sesta. (Stora Enso 2025b.) Valkaisemattoman havupuusellun markkinoiden
kasvuun viime vuosina ovat vaikuttaneet verkkokaupan lisääntyminen sekä
ympäristötietoisuuden ja pakkausteollisuuden kasvu. Aasian ja Tyynenmeren
alue on merkittävä markkina-alue valkaisemattomalle havupuusellulle johtuen
alueen nopeasta teollistumisesta sekä pakkausalan kasvusta erityisesti Kii-
nassa ja Intiassa. Valkaisemattomasta havupuusellusta valmistetut tuotteet
ovat kierrätettäviä ja biohajoavia, ja siten ympäristöystävällisempi vaihtoehto
kuin synteettiset tuotteet. Valkaisemattoman havupuusellun markkinoiden
haasteita ovat raaka-aineiden hintojen epävakaus sekä muiden pakkausmate-
riaalien saatavuus. Valkaisematonta havupuusellua voidaan käyttää myös
muiden biopohjaisien sovelluksien valmistukseen, kuten biokomposiitteihin tai
-kalvoihin, mikä osaltaan voi lisätä sen markkinaosuutta. (MarkWideResearch
2025.)

3.1 Sulfaattisellun valmistus

Sulfaattisellun valmistuksessa puuhaketta keitetään natriumhydroksidia (NaOH) ja natriumsulfidia (Na_2S) sisältävässä liuoksessa paineenalaisissa olosuhteissa puussa olevan ligniinin liuottamiseksi keittoliemeen ja yksittäisten kuitujen irrottamiseksi. Sellun valmistus tehtaalla alkaa puuraaka-aineen kuorinnalla ja haketuksella. (Liimatainen 2022.) Haketuksen jälkeen hake seulotaan, jotta keittoon menevä hake olisi mahdollisimman tasakokoista. Osittain jo keittimen haketytön aikana hake imeytetään lämminmustalipeällä ja samalla hakkeessa oleva ilma poistuu keittimen lämpötilan noustessa. Seuraavassa vaiheessa lämminmustalipeä syrjäytyy kuumamustalipeällä. Keiton imeytysvaihe loppuu 140 asteeseen, jonka jälkeen tapahtuu valkolipeätäyttö ja lämpötila nousee 160–165 asteeseen. Kun haluttu määrä ligniinimäärä on poistunut massasta liueten keittoliemeen, syrjäytetään keittoliemi syrjäytyslipeällä. Keitin tyhjenetään puskusäiliöön. (Seppälä ym. 2005, 78, 85–86; Niemi 2024.)

Keiton jälkeen massa pestään. Pesuvaiheiden tavoitteina ovat massan ja keittoliemen erottaminen, keittokemikaalien talteenotto regenerointia varten, keittoliemeen puusta liuenneiden aineiden talteenotto polttoa varten sekä päästöjen vähentäminen. Keittoliemen talteenotto pesussa pyritään toteuttamaan mahdollisimman pienellä laimentumisella. (Seppälä ym. 2005, 101.) Enocellin tehtaalla kuitulinjalla 1 massa pestään ensimmäiseksi kahdella rinnakkain kytketyllä imurumpusuotimella, sitten DD-pesurilla sekä pesupuristimella. Jos tuotetaan valkaisuamatonta havupuusellua, massa jatkaa tämän jälkeen kuituvaukseen. Kuitulinjalla 2 massa pestään ensin kahdella rinnakkain kytketyllä DD-pesurilla ja sen jälkeen vielä yhdellä DD-pesurilla. Seuraavaksi massa jatkaa happivalkaisuun, jonka jälkeen se menee pesupuristimelle ja lajittelun kautta kahdelle rinnakkain kytketylle pesusaostimelle. Tämän jälkeen massa jatkaa valkaisu vaiheisiin. (Ympäristölupapäätös 2016, Niemi 2024.)

Valkaisulla saadaan massaa vaaleammaksi ja puhtaammaksi. Eniten väriä massassa aiheuttaa jäännösligniini, joka pyritään poistamaan valkaisuissa mahdollisimman hyvin selluloosaa pilkkomatta. (Seppälä ym. 2005, 122.) Enocellin tehtaalla happivalkaisu on yksivaiheinen ja valkaisuut ovat kummallakin

kuitulinjalla nelivaiheiset. Valkaisuvaiheet ovat D0, OEP, D1 ja P2 (Ympäristölupapäätös 2016, Niemi 2024.) D0-vaiheessa käytetään valkaisukemikaalina klooridioksidia (ClO_2), joka on selektiivinen eikä hajota selluloosaa tai hemiseluloosaa. Klooridioksidilla on mahdollista saavuttaa korkea vaaleus ja hyvä massan lujuus. Yleisesti D0-vaiheen lämpötila on 40–60 astetta, kesto 20–60 minuuttia ja loppuvaiheen pH 1,5–3,5. OEP-vaiheessa valkaisukemikaaleina käytetään happea, natriumhydroksidia ja vetyperoksidia (H_2O_2) paineistetussa reaktorissa. OEP-vaiheen lämpötila on 60–90 astetta, kesto 60–90 minuuttia ja loppuvaiheen pH 10–10,5. OEP-vaiheen E viittaa alkaliin eli natriumhydroksidiin, joka uuttaa lisää ligniiniä massasta sekä neutraloi jäännösligniinjakeita. Vetyperoksidi ja happi tehostavat uuttovaihetta alentaen kappalukua ja lisäten vaaleutta. Myös D1-vaiheessa käytetään valkaisukemikaalina klooridioksidia, vaiheen kesto on 2–5 tuntia, lämpötila 55–80 astetta ja loppuvaiheen pH 3,5–4,5. P2-vaiheessa käytetään valkaisukemikaalina vetyperoksidia, joka alkalisissa olosuhteissa poistaa sekä ligniiniä että ligniinin värillisiä, kromoforisia ryhmiä. P2-vaiheen kesto on 60–180 minuuttia, lämpötila 80–85 astetta ja loppuvaiheen pH 9,5–10,5. (Ämmälä 2022.) Valkaisuvaiheiden pesureilta poistuvat pesusuodokset ohjautuvat jätevedenkäsittelyyn (Ympäristölupapäätös 2016).

Integroimattomalla sellutehtaalla, kuten Enocellin tehtaalla, valkaisun jälkeen sellu kuivataan ja paalataan. Ennen kuivausta massa jälkilajitellaan ja saostetaan. (Ympäristölupapäätös 2016.) Kuivauskoneen perälaatikosta laimennettu massa kulkee viiraosalle, jossa massasta muodostuu kuituverkosto, raina, ja siitä poistetaan vettä. Viiraosalta raina kulkee kuivauskoneen puristinosalle, jossa vettä poistetaan puristamalla. (Seppälä ym. 2005, 138.) Puristinosalta raina kulkee kuivatusosalle kuivauskaappiin, jossa se kuivataan 90 prosentin kuiva-ainepitoisuuteen. Kuivauksen jälkeen raina kulkee paalauslinjalle, jossa se leikataan arkeiksi ja paalataan. (Ympäristölupapäätös 2016.)

3.2 Kemikaalikierto

Kemikaalikierrossa sellunvalmistuksessa käytetyt kemikaalit regeneroidaan takaisin käyttökelpoiseen muotoon sekä otetaan talteen keittoliemeen puusta liuennut orgaaninen aines energiana. (Seppälä ym. 2005, 145–146.) Kemikaalien regenerointi ja uudelleenkäyttö on tärkeää sekä tehtaan energiatalouden että ympäristön kannalta (Koivuranta 2022).

Keitossa hakkeesta liukenee keittoliemeen orgaanisia yhdisteitä, kuten ligniiniä ja hemiselluloosaa. Massan pesussa pesuveteen siirtyy lisää keitossa liuenneita orgaanisia yhdisteitä. Keitosta ja pesusta saatu laihamustalipeä väkevöidään haihduttamalla. Haihdutuksen sivutuotteina saadaan metanolia, tärpättiä ja suopaa, josta saadaan jalostettua raakamäntyöljyä. Haihduttamolle menevä laihamustalipeä on kuiva-ainepitoisuudeltaan noin 15–18 prosenttia ja altista kuohumaan haihdutusprosessissa matalan kuiva-ainepitoisuutensa vuoksi. Laihamustalipeän kuiva-ainepitoisuutta nostetaan sekoittamalla siihen haihduttamolta saatavaa vahvempaa lipeää. Näin saatu syöttölipeä, joka on kuiva-ainepitoisuudeltaan noin 20–24 prosenttia, on valmista haihdutusprosessiin. Haihdutusprosessin loppuvaiheessa polttolipeän kuiva-ainepitoisuus on yli 70 prosenttia. (Seppälä ym. 2005, 145–148).

Monivaihehaihduttamo on yksi yleisimmistä haihduttamotyypeistä. Siinä haihdutus tapahtuu useassa vaiheessa ja vain ensimmäiseen vaiheeseen syötetään primäärihöyryä. Höyry ja lipeä kulkevat haihdutusprosessia toisiinsa nähdessä vastakkaisiin suuntiin eli primäärihöyry kuumentaa väkevintä lipeää. (Seppälä ym. 2005.) Haihdutuksessa primäärihöyry lauhtuu primäärilauhteeksi. Lipeästä haihtunutta toisiohöyryä käytetään seuraavassa haihdutinyksikössä haihdutuksen lämmönlähteenä ja sen lauhdetta kutsutaan sekundäärilauhteeksi. Toisessa vaiheessa lipeästä haihtunutta toisiohöyryä käytetään kolmannessa vaiheessa haihdutuksen lämmönlähteenä ja niin edelleen. (Holmlund & Parviainen 2000, 41.) Enocellin tehtaalla sekundäärilauhdetta voidaan käyttää massan pesussa sekä lämmönlähteenä (Niemi 2024).

Väkevöity mustalipeä poltetaan soodakattilassa, josta saatu kemikaalisula liuotetaan laihavalkolipeään ja saadaan viherlipeää. Viherlipeään lisätään poltet-

tua kalkkia (CaO) ja tapahtuu kalkin sammuttaminen, jossa poltetun kalkin kalsiumoksidi reagoi viherlipeän veden kanssa muodostaen kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ja lämpöä. Muodostunut kalsiumhydroksidi reagoi viherlipeän natriumkarbonaatin (Na_2CO_3) kanssa muodostaen natriumhydroksidia ja kalsiumkarbonaattia (CaCO_3) eli meesaa. Meesan erotuksen jälkeen muodostunut valkolipeä on valmista käytettäväksi keitossa. (Seppälä ym. 2005, 164.)

4 KEMIALLINEN HAPENKULUTUS, COD

Kemiallisella hapenkulutuksella, josta myöhemmin käytetään lyhennettä COD, tarkoitetaan ”*veteen liunneen tai sekoittuneen orgaanisen aineksen kemialliseen hapettamiseen tarvittavan hapen määrä*” eli ”*kemiallisen hapenkulutuksen arvo kuvaa orgaanisen aineksen määrää vedessä*” (Tieteen termipankki 2025b). COD-tulosten perusteella voidaan tehdä päätelmiä vedessä olevan orgaanisen aineksen määrästä. COD:n määrittämisessä voidaan hapettavana aineena käyttää joko kaliumdikromaattia ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) tai kaliumpermanganaattia (KMnO_4) (Dhanjai ym. 2019). Riippuen kumpaa menetelmää käytetään, merkitään se useimmiten tuloksissa alaindeksillä COD_{Cr} (kaliumdikromaatti) tai COD_{Mn} (kaliumpermanganaatti) (Geerdink ym. 2017).

Biologinen hapenkulutus (biological oxygen demand, BOD) kertoo aerobisten mikrobien kuluttaman hapen määrän, kun ne hajottavat vedessä olevan orgaanisen aineksen. BOD ilmoitetaan yleensä BOD5:nä, joka kuvaa kulutetun hapen määrää milligrammoina näytelitraa kohti, kun näytettä on inkuboitu viisi päivää 20 asteessa. COD:n etuna verrattuna BOD:n määrittämiseen on sen nopeampi valmistumisaika, joka on muutamia tunteja. Myös COD-tulos ilmoitetaan useimmiten kulutetun hapen määränä milligrammoina näytelitraa kohden. (Assman ym. 2017.)

COD:n määrittämisessä mitataan näytteen kemiallisesta hapettumisesta johtuvaa värimuutosta (Assman ym. 2017). COD:n määrittämisessä näyte hapettuu liuotessaan rikkihappoon ja kaliumdikromaattiin hopeasulfaatin ja elohopea(II)sulfaatin läsnä ollessa. Hopea toimii katalyyttinä hapettaen vaikeasti hajottavaa orgaanista ainesta. Elohopea vähentää kloridi-ionien aiheuttamaa häiriötä. Hapetusprosessissa käytetyn kaliumdikromaatin määrä määritetään mit-

taamalla muodostuneen kromi(III):n absorbanssia. Absorbanssimittausten tulokset muutetaan COD-arvoiksi. Yksi mooli kaliumdikromaattia vastaa kolmea moolia happea. (ISO 15705: 2002.)

4.1 COD:n lähteet sellun valmistuksessa

Sellutehtaan jätevedet sisältävät enimmäkseen orgaanisia aineita sekä valkaisuista peräisin olevia klooriyhdisteitä. Orgaanisten aineiden määrää jätevedessä mitataan BOD:na ja COD:na. Valkaisuista peräisin olevia orgaanisesti sidottuja klooriyhdisteitä mitataan AOX-luvulla (adsorbable organic halogen, AOX). Lisäksi jätevesissä esiintyy ravinnepäästöjä, kuten typpeä ja fosforia. Puuraaka-aineesta irtoaa myös pieniä pitoisuuksia metalleja. (Ukkonen 2005, 17.) Cabreran (2017, 127) mukaan EU-alueella sijaitsevan keskivertosulfaattisellutehtaan koko COD-päästö määrä tuotettua sellutonnin kohti on noin 55 kiloa.

Sellutehtaan merkittävimmät päästölähteet ovat puunkäsittely sekä massan pesu, lajittelu ja valkaisu. Puunkäsittelyssä eniten jätevesipäästöjä tuottaa kuorinta ja erityisesti kuoripuristimen suodos (Ånäs 2009, 20, 22), joka voi tuottaa jopa 50–80 prosenttia kuorinnan aiheuttamista COD-päästöistä (Saunamäki & Savolainen 1998). Cabreran (2017, 127) mukaan kuorinnan osuus keskivertosellutehtaan COD-päästöistä EU:n alueella on noin yhdeksän prosenttia ja viisi kiloa tuotettua sellutonnin kohti. Puunkäsittelyn jätevesissä on paljon kuoresta peräisin olevia vesiliukoisia yhdisteitä, kuten hiilihidraatteja, fenolisia monomeerejä ja tanniineja. Tanniinit aiheuttavat suurimman osan kuoren käsittelyssä vapautuvasta orgaanisesta aineksesta, jota mitataan COD:na. (Ånäs 2009, 22.)

Keitossa ja haihduttamalla syntyy COD-päästöjä noin 20–30 kiloa tuotettua sellutonnin kohti. Pesuvaiheessa havupuumassalla COD-päästöjä syntyy noin 5–10 kiloa tuotettua sellutonnin kohti pesuhäviönä. Erilaisista vuodoista prosessin eri vaiheissa COD-päästö määrien arvioidaan olevan noin 2–10 kiloa tuotettua sellutonnin kohti. (Ukkonen 2005, 17–19.) Toisaalta Cabreran (2017, 127) mukaan pesu ja lajittelu tuottavat kaksi kiloa COD-päästöjä tuotettua sellutonnin kohti.

Itse sellunvalmistuksessa eniten jätevesipäästöjä aiheuttaa valkaisu. Valkaisusta aiheutuneiden päästöjen määrä vaihtelee riippuen muun muassa käytetyistä kemikaaleista, sellun vaaleudesta ja kuinka suljettu valkaisun vesikierto on. (Ukkonen 2005, 17–19.) Cabreran (2017, 127) mukaan valkaisu tuottaa yli 60 prosenttia tehtaan COD-päästöistä, joita tulee noin 35 kiloa tuotettua sellutonna kohti. Valkaisun aiheuttamat COD-päästöt riippuvat myös valkaisemattoman sellun kappaluvusta (Ånäs 2009, 24). Kappaluvulla tarkoitetaan mitasuureta, joka kuvaa massassa olevan ligniinin määrää (Seppälä ym. 2005, 189). Vertailtaessa eri valkaisuvaiheiden tuottamia COD-päästöjä, on alkalisten vaiheiden havaittu tuottavan suuremman osan valkaisun COD-päästöistä. Havupuusellun valkaisussa alkalisten vaiheiden osuus valkaisun COD-päästöistä on 55–60 prosenttia. Valkaisun COD-päästöt koostuvat pääasiassa ligniinistä, hiilihydraateista, metanolista, uuteaineista ja hapoista. (Ånäs 2009, 24–26.) Erään lähteen mukaan valkaisemattoman sellun COD-päästöt vaihtelivat välillä 1,2–23 kiloa tuotettua tonnia kohti ja valkaistun sellun 5–20 kiloa tuotettua tonnia kohti. COD-päästöissä ei ollut eroteltu lehti- ja havupuusellua. Valkaistulla eukalyptussellulla COD-päästöjen vaihteluväli oli suurempi; 7,5–42 kiloa tuotettua sellutonna kohti. (Cabreran 2017, 127.)

Paperi- ja sellutehtaan jätevesien orgaanisen kuorman määrä vaihtelee vuodenaikojen mukaan. Widsten ym. (2003) tutkimuksessa havaittiin, että jäteveden orgaaninen kuorma ja siten myös COD kasvoi talvella ja oli alhaisin kesällä. Orgaaninen kuorma muodostui pääasiassa hiilihydraateista, kun taas ligniinin ja muiden orgaanisten yhdisteiden määrä pysyi vakaana vuodenaikojen vaihdellessa. Yksi selitys tälle on kuusen pintapuun korkea sokeripitoisuus talvella. (Widsten ym. 2003.)

4.2 COD-fraktiot ja niiden merkitys jätevedenkäsittelyssä

COD-arvo kertoo orgaanisen aineen määrästä vedessä, mutta se ei kuitenkaan kerro suoraan yhdisteiden biohajoavuudesta jätevedenkäsittelyssä (Płuciennik-Koropczuk & Myszograj 2019). Laboratorioanalyysien perusteella kokonais-COD voidaan jakaa biohajoavaan COD:iin ja biohajoamattomaan COD:iin (taulukko 1, Choi ym. 2017). Biohajoamattomasta COD:sta käytetään myös käsitettä inertti COD (Orhon & Cokgör 1997). Biohajoava COD voidaan jakaa vielä nopeasti biohajoavaan COD:iin sekä hitaasti biohajoavaan COD:iin. Biohajoamaton COD voidaan jakaa liukoiseen biohajoamattomaan COD:iin ja hiukkasmuotoiseen biohajoamattomaan COD:iin. (Choi ym. 2017.)

Taulukko 1. COD-fraktiot (Choi ym. 2017)

Kokonais-COD			
Biohajoava COD		Biohajoamaton (inertti) COD	
Nopeasti biohajoava COD	Hitaasti biohajoava COD	Liukoinen biohajoamaton COD	Hiukkasmuotoinen biohajoamaton COD

Nopeasti biohajoavaa COD:ta ovat esimerkiksi haihtuvat rasvahapot, pienimolekyyliset hiilihydraatit, alkoholit ja aminohapot, jotka hajoavat helposti mikrobien aineenvaihdunnassa (Choi ym. 2017, Stanyer 1997, 90). Sellutehtaan jätevesissä nopeasti biohajoava COD muodostuu selluloosan ja hemiseluloosan hajoamistuotteista, jäännösligniinin hapettuneista osista sekä valkaisuusta tulleista uuteaineiden jäännöksistä (Stanyer 1997, 91; Dahlman & Mörck 1993).

Hitaasti biohajoava COD koostuu hiukkasmaisesta orgaanisesta aineesta, joka hajoaa hitaasti mikrobien toimesta esimerkiksi adsorptiolla ja hydrolyysillä (Choi ym. 2017). Sellutehtaan jätevesissä hitaasti biohajoava COD koostuu jäännösligniinin hapettuneesta hajoamismateriaalista. Hitaasti biohajoava COD on kuitenkin molekyylikooltaan pienempää kuin liukeneva biohajoamaton COD. (Stanyer 1997,101).

Liukoinen, biohajoamaton COD on esimerkiksi teollisuuden käyttämiä aromaattisia yhdisteitä (Choi ym. 2017). Sellutehtaan jätevesissä liukoinen biohajoamaton COD koostuu suurelta osin suurimolekyylisistä orgaanisista

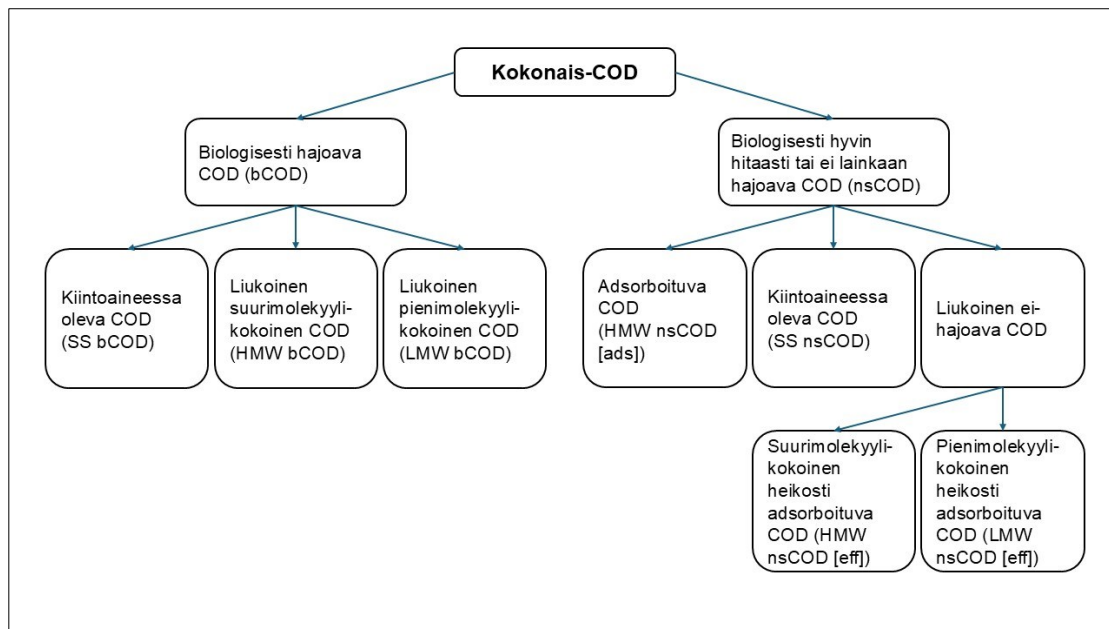
aineksesta, kuten voimakkaasti hapettuneesta jäännösligniinin hajoamismateriaalista ja sen johdannaisista. Arviolta 10 prosenttia liukoisesta biohajoamattomasta COD:sta on mikrobien tuottamaa. Koska liukoinen biohajoamaton COD ei juurikaan hajoa jätevedenkäsittelyssä, tuottaa se päästöjä ympäröivään vesistöön. (Stanyer 1997, 97; Franta ym. 1994, Choi ym. 2017.) Hiukkasmuotoinen biohajoamaton COD ei samaan tapaan tuota päästöjä ympäristöön kuin liukoinen biohajoamaton COD, koska se voidaan poistaa sedimentaation avulla jätevedenkäsittelyssä. (Choi ym. 2017.)

COD-fraktioiden osuudet vaihtelevat puuraaka-aineen ja käytettyjen prosessien mukaan (taulukko 2). Barañaon & Hallin (2004, 131) tutkimuksessa havupuusta valmistettua mekaanista massaa käyttävän sellu- ja paperitehtaan jätevesissä esiselkeyttimen jälkeen liki puolet COD:sta oli nopeasti biohajoavaa (taulukko 1). Stanyerin (1997, 105) tutkimuksessa valkaistua havupuusellua tuottavalla tehtaalla jätevedenkäsittelyyn tulevassa vedessä suurin COD-jae muodostui hitaasti hajoavasta COD:sta, mutta myös liukoista biohajoamatonta COD:ta oli runsaasti. Mustosen (2022, 47, 51) tutkimuksessa kuumahierreprosessista jätevedenkäsittelyyn tulevassa jätevedessä oli eniten nopeasti biohajoavaa COD:ta. Kyseisessä tutkimuksessa jätevedenkäsittelystä poistuvassa vedessä oli eniten liukoista biohajoamatonta COD:ta, 68–87 prosenttia, hiukkasmuotoista liukenematonta COD:ta 0–7 prosenttia ja biohajoavaa COD:ta 7–25 prosenttia.

Taulukko 2. COD-fraktioiden osuudet sellutehtaiden jätevesissä

COD-fraktiot	Stanyer (1997)	Barañaon & Hall (2004)	Mustonen (2022)
Nopeasti biohajoava COD	24 %	49 %	39–62 %
Hitaasti biohajoava COD	42 %	30 %	17–26 %
Liukoinen biohajoamaton COD	36 %	14 %	13–21 %
Hiukkasmuotoinen biohajoamaton COD	7 %	7 %	0–28 %

Edellä mainittu jaottelu on tutkimuskirjallisuudessa yleisesti käytetty. Suomalaisen asiantuntijayrityksen Toihan Oy:n tuottama COD:n karakterisointi jakaa COD-fraktiot hieman eri tavoin (kuva 1).



Kuva 1. COD-fraktiot suoraan lainaten Toihan Oy:n mukaan (Toivakainen 2015c, 2022)

Toihan Oy:n COD:n karakterisoinnissa kokonais-COD jakautuu biologisesti hajovaan COD:iin ja biologisesti hyvin hitaasti tai ei lainkaan hajovaan COD:iin. Biologisesti hajova COD jakautuu kiintoaineessa olevaan COD:iin, pienimolekyylirikokoiseen COD:iin ja suurimolekyylirikokoiseen COD:iin. Biologisesti hyvin hitaasti tai ei lainkaan hajova COD jakautuu adsorboituvaan eli hiukkasten pinnalle kiinnittyvään COD:iin, kiintoaineessa olevaan COD:iin ja liukoiseen ei-hajovaan COD:iin, joka jakautuu vielä pieni- ja suurimolekyylirikokoiisiin COD:eihin. Toisaalta jaottelu voidaan tehdä jakamalla kokonais-COD kiintoaineeseen sitoutuneeseen COD:iin, liukoiseen suurimolekyylirikokoiseen COD:iin ja liukoiseen pienimolekyylirikokoiseen COD:iin, jotka voidaan edelleen jakaa biologisesti helposti hajovaan, hitaasti hajovaan ja biologisesti inerttiin. Aktiivilieteprosessissa poistettavia COD-fraktioita ovat kaikki biologisesti hajovan COD:n fraktiot sekä biologisesti hitaasti hajovan tai hajoamattoman COD:n adsorboituva COD ja kiintoaineessa oleva COD. Aktiivilieteprosessin kannalta haasteellisin on liukoinen, ei-hajova COD. (Toivakainen 2015c.)

5 JÄTEVEDENKÄSITTELY

Jätevedenkäsittely Enocellin tehtaalla perustuu aktiivilieteprosessiin, joka on yleisin jätevedenkäsittelymenetelmä metsäteollisuusyrityksissä Suomessa (Ojanen 2001, 39). Metsäteollisuuden jätevesien orgaaninen kuorma on usein biologisesti heikosti hajoavaa, jonka vuoksi aktiivilieteprosessin tulee olla matalakuormitteinen (Toivakainen 2015b, 16). Aktiivilieteprosessilla saadaan poistettua 60–97 prosenttia jäteveden COD:sta (Toczyłowska-Mamińska 2017).

Tehtaalta lähtevä jätevesi kulkee ensin esineutralointiin ja sieltä avo-ojaa pitkin esiselkeytykseen (kuva 2). Esiselkeytyksen jälkeen jätevesi voidaan ohjata joko varoaltaaseen tai tasausaltaaseen. Tasausaltaasta jätevesi menee neutralointiin ja jäähdtykseen. Seuraava vaihe on ilmastusallas, johon tulee myös Uimaharjun ja Ukkolan kunnallinen jätevesi (Ympäristölupapäätös 2016). Ilmastusaltaasta jätevesi ohjautuu kolmelle jälkiselkeyttimelle. Jälkiselkeyttimiltä jätevesi kulkee Niskaoojaa pitkin Niska-altaaseen ja siitä lopulta Rukaveen. (Punta 2001, 14.)



Kuva 2. Jätevedenkäsittelyn osayksiköt ja näytteenottopisteet (AO=avo-oja, EE=ennen esiselkeytintä, TJ=tasausaltaan jälkeen, IT=ilmastusaltaaseen tuleva, IL=ilmastusaltaasta lähtevä, JS=jätkiselkeytyksen jälkeen ja VL=vesistöön laskeva)

5.1 Esineutralointi ja välppäys

Esineutraloinnissa valkaisuvaiheiden happamat suodokset neutraloidaan kalkilla pH:n nostamiseksi. Muita tehtaalta tulevia jätevesijakeita ei ole tarvetta esineutraloida. Avo-ojaan tulevassa jätevedessä ovat yhdistyneenä kaikki tehtaalta tulevat jätevesijakeet (kuva 2). Avo-ojan näytteenottopisteen jälkeen ennen esiselkeytintä jäteveteen yhdistyy puuosaston jätevesijae. Ennen esiselkeytintä jätevesi kulkee raaka- ja hienovälppien läpi. Raakavälppät seuloivat vedestä kaikki suuremmat, kiinteät kappaleet. Raakavälppien jälkeen ovat hienovälppät, jotka seuloivat jätevedestä halkaisijaltaan noin parin senttimetrin luokkaa olevat kiinteät kappaleet (Puru 2015, 10).

5.2 Esiselkeytys

Hienovälppien jälkeen jätevesi pumpataan esiselkeytysaltaaseen (kuva 2). Esiselkeyttimellä vettä raskaammat partikkelit laskeutetaan esiselkeytysaltaan pohjalle, josta ne siirtyvät laahaimen avulla altaan pohjan keskiosassa olevaan pumppaustaskuun (Ojanen 2001, 40). Pumppaustaskusta primääriliete pumpataan puuosastolle puristettavaksi. Puristettu primääriliete poltetaan kuorikattilassa ja primäärilietteen suodos palautuu jätevedenkäsittelyyn puuosastolta tulevien vesien mukana. (Niemi 2024.) Esiselkeytetty vesi kulkee altaan reunassa olevaan poistokouruun ja siitä eteenpäin pumpattuna joko tasaustai varoaltaaseen. Esiselkeytyksen COD-reduktio vaihtelee välillä 0–20 prosenttia (Toivakainen 2015a).

5.3 Tasaus- ja varoallas

Tasausaltaan tehtävänä on tasata jäteveden laatua ja määrää. Tasausaltaassa tulevaa jätevettä sekoitetaan altaassa jo olevaan jäteveteen pintailmastimien avulla, jolloin jäteveden laatu ja aktiivilieteprosessin kuormitus tasoituu. Poikkeustilanteissa, jolloin jätevedessä esiintyy aktiivilieteprosessille haitallisia määriä epäpuhtauksia, voidaan jätevesi ohjata kulkemaan varoaltaaseen (kuva 2). Varoaltaasta epäpuhtauksia sisältävä vesi voidaan annostella kontrolloidusti tasausaltaaseen muun jäteveden sekaan ja näin turvataan aktiivilieteprosessin toiminta. (Ojanen 2001, 41.) Tasausaltaasta jätevesi menee neutralointiin ja jäähdytykseen.

5.4 Neutralointi ja jäähdytys

Enocellin tehtaalla neutraloinnissa jäteveteen voidaan annostella kalkkia, fosforihappoa, rikkihappoa tai ureaa. Metsäteollisuuden jätevedet ovat vähäravinteisia ja useimmiten aktiivilieteprosessin toiminnan kannalta ravinnelisäys on tarpeen (Ukkonen 2005, 16). Typpeä ja fosforia tulee olla oikeassa suhteessa ja mitä enemmän jätevedessä on mikrobeille sopivaa orgaanista ainesta hajotettavaksi, sitä enemmän ne tarvitsevat ravinteita (Toivakainen 2015a). Kunnallisen jäteveden ravinteiden vaikutus Enocellin tehtaalla aktiivilieteprosessin toimintaan on vähäinen, kunnallisen veden virtaaman ollessa reilu prosentti suhteessa tehtaalla jäteveden virtaamaan (Ympäristölupapäätös 2016). Jäteveteen lisätään neutralointivaiheessa ureaa aktiivilieteprosessin mikrobien typpisaannin takaamiseksi. Neutraloinnin jälkeen jätevesi pumpataan kahteen ilmajäähdytystorniin. Ilmastusaltaalle menevää jätevettä jäähdytetään, koska suosituslämpötila ilmastusaltaalle on noin 37 astetta ja suuria lämpötilan vaihteluita tulisi välttää mikrobien turvaamiseksi. Jos ilmastusaltaaseen tuleva vesi on yli 44 astetta, aiheuttaa se mikrobien kuoleman. (Ojanen 2001, 41.) Ilmajäähdytystorneilta jätevesi jatkaa ilmastusaltaaseen (kuva 2).

5.5 Ilmastusallas

Ilmastusallas on aktiivilieteprosessin tärkein prosessivaihe. Aktiivilietteellä tarkoitetaan ilmastusaltaan mikrobeja, jotka hajottavat sinne tullutta orgaanista ainesta samalla itse lisääntyen. Mikrobien toiminnan kannalta on tärkeää riittävä hapensaanti, joka taataan ilmastusaltaan pohjassa olevilla ilmastimilla. (Ojanen 2001, 41.) Mikrobien hajottaessa orgaanista ainesta syntyy reaktiotuotteena vettä, hiilidioksidia ja ammoniakkia. Aktiivilieteprosessissa tavoitellaan flokkimaisen lietteen muodostumista. Flokkimainen liete laskeutuu ja on siten poistettavissa jälkiselkeyttimillä. (Ukkonen 2005, 16.) Enocellin tehtaalla jälkiselkeyttimiltä ilmastusaltaaseen tulevaan palautuslietteeseen lisätään ferrisulfaattia ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) vedessä olevan fosforin saostamiseksi (Enocellin laboratoriotyöntekijä 2024). Ferrisulfaatti reagoi jäteveden liukoisen fosforin kanssa ja muodostaa fosfaattisakkaa, joka poistuu jälkiselkeytyksessä ylijäämälietteen mukana. (Ojanen 2001, 45). Koska fosforia saostetaan sekä biologisesti että kemiallisesti on kyseessä rinnakkaissaostus. Vaikka fosfori saostuu lietteeseen, säilyy se yleensä käyttökelpoisena mikrobeille. (Laukkanen 2015.)

Aktiivilieteprosessissa typpi poistetaan hapettamalla pelkistyneitä typpiyhdisteitä, kuten ammoniakkia, nitraateiksi ja pelkistämällä nitraatteja typpikaasuksi (Ojanen 2001, 42). Ilmastusaltaan happipitoisuus, palautuslietteen määrä ja aktiivilietteen ikä (15–30 vrk) ovat puhdistustuloksen kannalta tärkeitä tekijöitä sopivan lämpötilan, pH:n (6–8,5) ja ravinnesuhteen lisäksi. Mikrobien kierrättäminen palautuslietteen mukana takaisin aktiivilieteprosessiin ylläpitää mahdollisimman suurta ja valikoitunutta mikrobipopulaatiota. (Ukkonen 2005, 16, Laukkanen 2015.)

5.6 Jälkiselkeytyks

Ilmastusaltaasta jätevesi johdetaan kolmelle jälkiselkeyttimelle (kuva 2), joissa vedessä oleva liete laskeutuu painovoimaisesti selkeytysaltaan pohjalle ja kirkas vesi ohjautuu jälkiselkeyttimien reunalla oleviin poistokouruihin. Jälkiselkeyttimiltä puhdistunut vesi ohjataan Niskaojaan, josta se virtaa Niska-altaaseen. Jälkiselkeyttimiltä liete menee biolietepumppaamoon, josta osa lietteestä palaa takaisin ilmastusaltaaseen ja osa pumpataan ylijäämälietteenä puuosastolle. Puuosastolla ylijäämäliete menee lietetiivistimelle, jossa kiintoaine jää tiivistimen pohjalle ja kirkaste ylikaadetaan. Tämän jälkeen liete pumpataan lietelinkoon, jossa siitä poistuu lisää vettä. Tiivistynyt liete poltetaan kuorikattilassa. Lietetiivistimen ja -lingon suodokset ohjataan takaisin jätevedenkäsittelyyn joko ennen esiselkeytintä tai ilmastusaltaaseen. (Niemi 2024.)

5.7 Niska-allas

Niska-allas toimii ekologisena altaana ennen veden laskemista vesistöön (Ympäristölupapäätös 2016). Niska-allas on kooltaan noin kahdeksan hehtaaria ja se on kevyesti ilmastettu (kuva 2). Altaan syvyys vaihtelee kolmesta yhdeksään metriin. Niska-altaaseen on istutettu siikoja, ruutanoita ja karppeja. (Punta 2001, 17.) Uimaharjun sahan vähäiset jätevedet lasketaan Niska-altaaseen (Ympäristölupapäätös 2016).

6 COD:N MÄÄRITYS

Jätevedenkäsittelyn COD-näytteiden ottaminen ja analysointi tapahtui Enocelin tehtaan laboratorion henkilökunnan toimesta. Kuivauskone 1:n nollaveden ja kuitulinja 2:n kanaalin COD-näytteet otti tuotannon henkilökunta.

6.1 Näytteenottopisteet

Jätevesien näytteenottopisteet valikoitiin siten, että saataisiin mahdollisimman tarkkaa tietoa tehtaan eri osastoilta tulevasta COD-kuormasta. Voimalaitoksen kanaali jätettiin pois haastavien näytteenotto-olosuhteiden takia. Eri ajotapojen vertailussa voimalaitoksen COD-kuorman tulkittiin pysyvän suhteellisen vakaana eikä aiheuttavan vaihteluita tehtaan COD-kuormaan.

Jätevesien kulkusuunnan mukaisesti ensimmäiset näytteenottopisteet olivat kuivauskone 1:n nollavesi, kuitulinja 2:n valkaisuun hapan ja alkalinen suodos sekä kuitulinja 2:n kanaali. Kuivauskoneen nollavesi on kuivauskoneen viira-, puristus- ja kuivausosalta talteen otettua vettä, josta suurin osa kierrätetään kuivauskoneen laimennus- ja suihkuvesinä. Nollavettä poistuu kuivauskoneelta jätevedeksi, kun tuorevettä lisätään kuivauskoneelle. (Toivakainen 2015b, 14.) Kuivauskone 1:n nollavedellä tässä työssä tarkoitetaan nollavesiä ylikäyttöä.

Kuitulinja 2:n valkaisuun happamassa suodoksessa on klooridioksidivaiheiden suodoksia sekä kuitulinja 1:n lämmönvaihtimilta tuleva sekundäärilauhde. Kuitulinja 2:n valkaisuun alkalisessa suodoksessa kuitulinja 2:n OEP-vaiheen (happi-alkali-vetyperoksidi) suodoksia. Kuitulinja 2:n kanaalista tulee kuitulinja 2:n jätevedet. (Niemi 2024.) Kaikki tehtaalta tulevat jätevesijakeet kulkevat avo-ojassa, jossa oli näytteenottopiste. Muut näytteenottopisteet sijaitsivat ennen esiselkeytintä, tasausaltaan jälkeen, ilmastusaltaaseen tulevalle ja lähtevälle vedelle, jälkiselkeytyksen jälkeen sekä vesistöön laskevasta vedestä.

6.2 Näytteenottosuunnitelma

Näytteenotto COD-määrityksiä varten tapahtui valkaisu- ja havupuuselun ajon aikana arkipäivisin aikavälillä 7.10.-3.11.2024. Avo-ojan, ennen esiselkeytintä, tasausaltaan jälkeen sekä jälkiselkeytyksen jälkeen näytteenottpisteiden näytteenotto toteutettiin kahdesta kolmeen vuorokauden keräilynäytteenä. Ennen esiselkeytintä näytteenotin ottaa vettä yhden desilitran virtauksen mukaan ja muissa näytteenottpisteissä näytteenotin ottaa yhden desilitran kerran tunnissa. (Enocellin laboratoriotyöntekijä 2024.) Ilmastusaltaaseen tulevasta ja ilmastusaltaasta lähtevästä vedestä otettiin aamulla ja iltapäivällä pistonäytteet, jotka yhdistettiin sen päivän keräilynäytteeksi. Kuitulinja 2:n kanalista ja kuivauskone 1:n nollavedestä otettiin pistonäytteet kerran päivässä. Kuitulinja 2:n valkaisu- ja happamasta suodoksesta näytteenotto toteutettiin viikon keräilynäytteenä, jossa näytteenotin ottaa 30 millilitraa tunnissa (Enocellin laboratoriotyöntekijä 2024).

6.3 COD:n määrittäminen

COD-määritys jätevesille tehtiin ISO 15705:2002-standardin mukaisesti suljetulla putkimenetelmällä. Riippuen näytteen sisältämän orgaanisen aineksen määrästä käytettiin joko Hach LCK514 (100–2000 mg/l O₂) tai LCI400 -reaktioputkia (0–1000 mg/l O₂). Kokonais-COD-näyte otettiin suoraan sekoitetusta näytteestä ja liukoinen COD näytteen suodoksesta. Näytteen suodatus tehtiin imupulloa käyttäen. (Korkalainen 2019.)

COD-määritys eteni seuraavasti. Reaktioputki sekoitettiin huolellisesti, jonka jälkeen reaktioputkeen pipetoitiin näytettä kaksi millilitraa. Näyte laimennettiin tarpeen mukaan. Nollanäyte valmistettiin pipetoimalla LCI400 -reaktioputkeen kaksi millilitraa tislattua vettä. Suljettu reaktioputki sekoitettiin huolellisesti, jonka jälkeen se laitettiin kuivahauteeseen 150 asteen lämpötilaan kahdeksi tunniksi. Kahden tunnin jälkeen reaktioputki otettiin pois kuivahauteesta samalla kääntäen sitä muutaman kerran sisällön sekoittamiseksi. Kuumen reaktioputken annettiin jäähtyä ennen mittaamista Hach-spektrofotometrillä. Ennen mittaamista spektrofotometrillä näyteputki pyyhittiin nukkaamattomalla paperilla. Ensimmäisenä mitattiin nollaputki ja sen jälkeen näyteputki. Tulos luettiin spektrofotometrin näyttöltä muodossa mg/l O₂. (Korkalainen 2019.)

6.4 COD-fraktiointi

Asiantuntijayritys Toihan Oy:n tekemä COD-fraktiointi tehtiin kuivauskone 1:n nollavedelle, ilmastusaltaaseen tulevalle vedelle sekä ilmastusaltaasta lähtevälle vedelle. Ilmastusaltaan lähtevän ja tulevan veden COD-fraktioinnilla voidaan tarkastella, kuinka COD:n eri fraktiot reduktoituvat ilmastusaltaassa. Kuivauskone 1:n nollaveden fraktioinnilla halutaan selvittää eri fraktioiden osuudet valkaisemattomalla havupuusellulla, kun kuivauskoneen vesikierrrot ovat muuttuneet. Lisäksi valkaisemattoman havupuusellun ajolla kuivauskone 1:ltä jätevedenkäsittelyyn tuleva jae on suurempi verrattuna valkaistun havupuusellun ajoon, koska nollaveden käyttö valkaisuvaiheissa jää pois. Valkaisemattomalla havupuusellulla on korkeampi ligniinipitoisuus, jonka myötä COD:n eri fraktioiden osuudet voivat poiketa valkaistusta havupuusellusta. (Niemi 2024.) Näytteenotto COD-fraktiointia varten tapahtui Enocellin tehtaan laboratorion henkilöstön toimesta.

7 TULOKSET

7.1 Tilastollinen analyysi

Tutkimustulosten tilastollinen analyysi suoritettiin IBM SPSS Statistics -ohjelmalla. Tilastollisessa vertailussa verrattiin valkaisemattoman ja valkaistun havupuusellun ajon COD-arvoja eri näytteenottopisteillä. Vertailun kohteena olevat näytteenottopisteet olivat kuivauskone 1:n nollavesi, kuitulinja 2:n valkaistun alkalinen ja hapan suodos, avo-oja, laskennallinen puuosastolta tuleva, ennen esiselkeytintä, tasausaltaan jälkeen, ilmastusaltaasta lähtevä, jälkiselkeytyksen jälkeen sekä vesistöön laskeva. Vertailu tehtiin COD-pitoisuudelle (mg/l) ja virtaaman perusteella lasketuille päivittäiselle COD-kuormalle (tonnia päivässä, t/d). Jos arvojen yhteydessä ei erikseen mainita kokonais-COD tai liukoinen COD, on kyseessä kokonais-COD:n arvot. Valkaisemattomasta havupuusellusta käytetään tulosten yhteydessä lyhennettä UKP (unbleached kraft pulp) ja valkaistusta havupuusellusta NBSK (northern bleached softwood kraft). Tulosten kirjoitusasun selkeyttämisessä on käytetty tekoälyohjelma ChatGPT:n GPT-4-turbo -versiota.

Tilastollinen vertailu aloitettiin testaamalla noudattavatko arvot normaalijakaumaa. Koska arvoja oli kussakin ryhmässä alle 50, käytettiin Shapiro-Wilkin

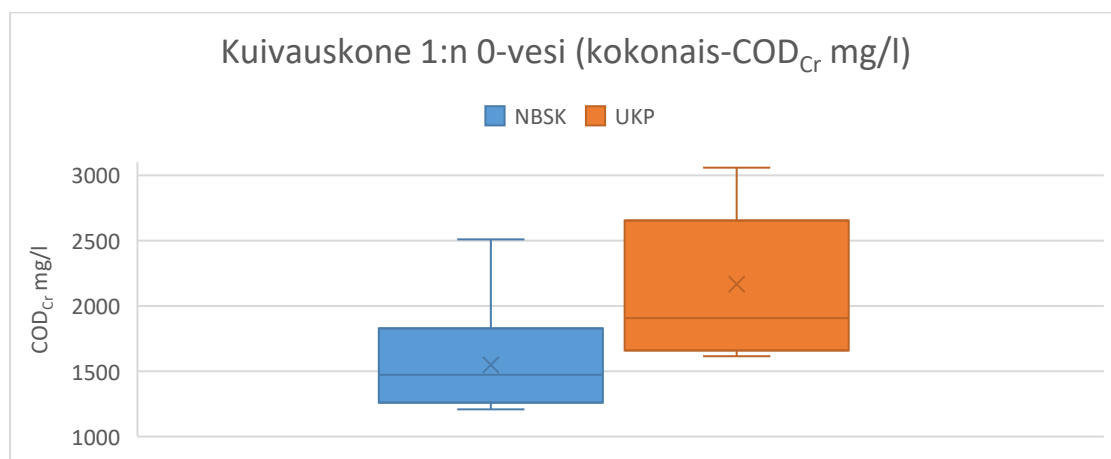
testiä Kolmogorov-Smirnovin testin sijaan. Jos kyseisen näytteenottopisteen sekä UKP- että NBSK-ajon COD-arvot olivat normaalijakautuneita, jatkettiin tilastollista vertailua parametrisellä Studentin t-testillä. Jos jommankumman tai kummankaan ryhmän COD-arvot eivät noudattaneet normaalijakaumaa, tilastollista vertailua jatketaan epäparametrisellä Mann-Whitneyn U-testillä. Jos oli mahdollista, käytettiin parametrisiä testejä epäparametristen sijaan niiden paremman herkkyyden takia.

Tilastollisessa vertailussa nollahypoteesin (H_0) mukaan eroa ei ole ja vaihtoehdoisen hypoteesin (H_1) mukaan eroa on. Aineiston normaalijakautuneisuutta testattaessa nollahypoteesina on, että aineiston ja normaalijakauman välillä ei ole eroa. Jos normaalijakautuneisuutta testaavasta Shapiro-Wilkin testistä saatava p-arvo on suurempi kuin 0,05, voidaan aineistoa pitää normaalisti jakautuneena. Eri ajotapojen välissä vertailussa joko parametrisella tai epäparametrisella testillä nollahypoteesina on, että eri ajotapojen välillä ei ole eroa COD-arvoissa kyseisellä näytteenottopisteellä. Testistä saatava p-arvo kertoo erehtymisriskin, jos väitämme eri ajotapojen välillä olevan eroa COD-arvoissa. Tässä opinnäytetyössä p-arvon rajana käytettiin 0,05 nollahypoteesin hylkäämiseen. (Taanila 2013a.)

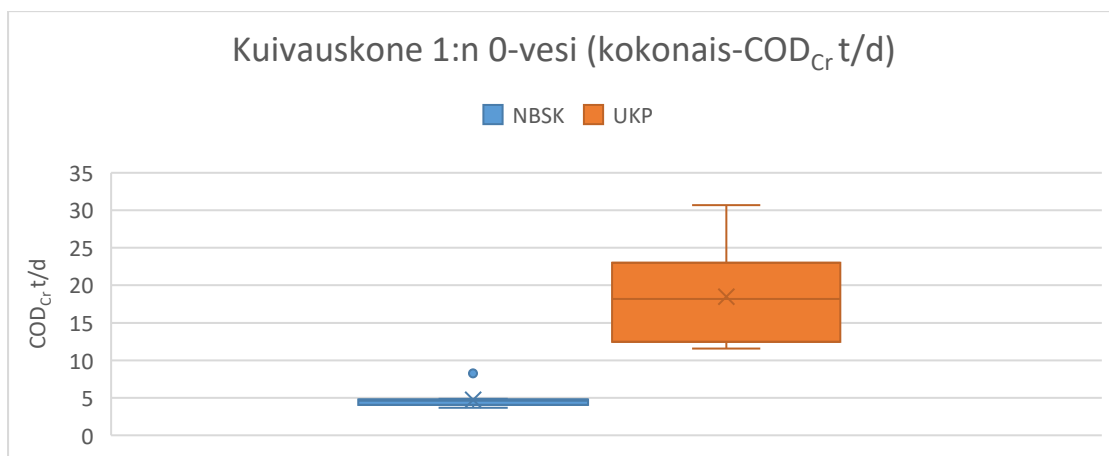
Tilastollisen analyysin tulokset esitetään sekä tekstissä että laatikko-janakuviolla (esimerkiksi kuva 3). Laatikko-janakuviolla aineisto jaetaan neljään osaan havaintojen lukumäärän perusteella. Aineiston jaottelu tehdään viiden tunnusluvun perusteella: minimi, alakvartiili, mediaani, yläkvartiili ja maksimi. Janan alapää edustaa aineiston pienintä arvoa ja yläpää suurinta arvoa, ellei mukana ole poikkeavia havaintoja. Laatikon sisällä oleva viiva osoittaa medianin ja rasti keskiarvon. Alempi jana kattaa ensimmäisen neljänneksen havaintoja, laatikon alempi puolisko sisältää toisen neljänneksen, laatikon ylempi puolisko sisältää kolmannen neljänneksen ja ylempi jana kattaa ylimmän neljänneksen havaintoja. (Kvantitatiivisen tutkimuksen verkkokäsikirja 2021.) Mahdollinen poikkeava arvo esitetään janan ulkopuolella olevana pisteinä. Poikkeavan arvon rajana pidetään puolitoista kertaista laatikon mittaa laatikon reunasta. (Taanila 2013b.)

7.1.1 Kuivauskone 1:n nollavesi

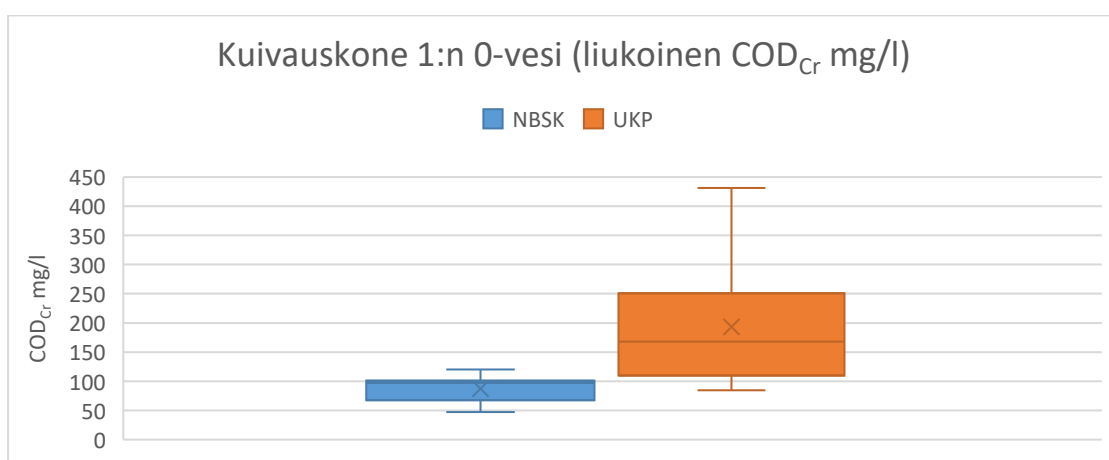
Kuivauskone 1:n nollaveden COD-tuloksille käytettiin vertailujaksona NBSK-ajolta ajanjaksoa marraskuun puolivälistä joulukuun alkupuolelle vuonna 2024. Sekä UKP- että NBSK-ajolla COD-näytteistä määritettiin kokonais-COD ja liukoinen COD. Normaalijakaumaoletus ei ollut voimassa kaikilla kokonais-COD:n arvoilla (mg/l: UKP $p=0,204$ ja NBSK $p=0,010$; t/d: UKP $p=0,433$ ja NBSK $p<0,001$), kun taas liukoisen COD:n arvoilla oli (mg/l: UKP $p=0,101$ ja NBSK $p=0,309$; t/d: UKP $p=0,068$ ja NBSK $p=0,075$). Kokonais-COD-pitoisuuksissa oli tilastollisesti merkitsevä ero eri ajotapojen välillä ($p=0,004$) (kuva 3), kuin myös kokonais-COD-kuormassa ($p<0,001$) (kuva 4). Liukoisen COD:n tulosten vertailu tehtiin sekä Studentin t-testillä että Mann-Whitneyn U-testillä pienten otoskokojen vuoksi (UKP $n=9$ ja NBSK $n=11$). Kummankin testin mukaan liukoisen COD:n pitoisuuksissa ja kuormissa oli tilastollisesti merkitsevä ero eri ajotapojen välillä (mg/l: t-testi $p=0,018$ ja U-testi $p=0,001$; t/d: t-testi ja U-testi $p=0,001$) (kuvat 5 ja 6). Sekä kokonais-COD:ssa että liukoisessa COD:ssa UKP-ajon COD-tulokset olivat korkeampia.



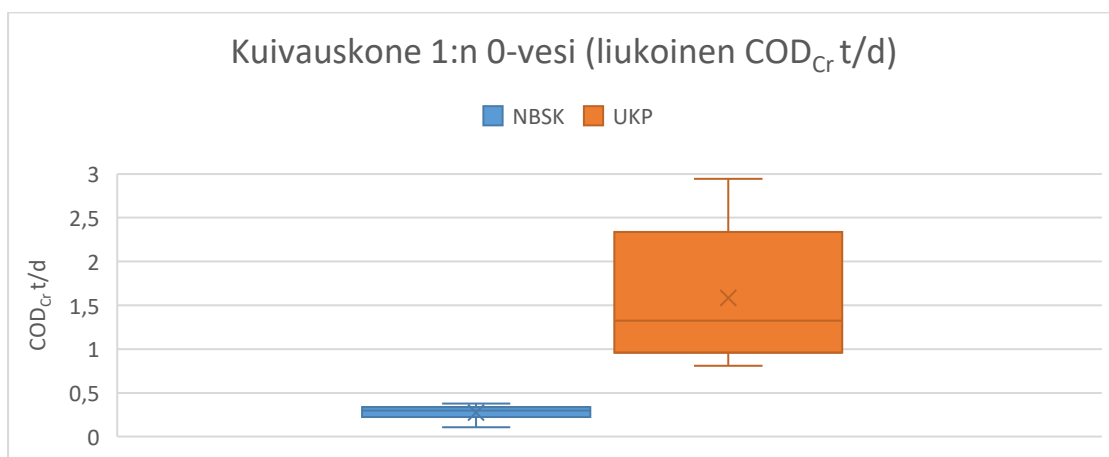
Kuva 3. Kuivauskone 1:n nollaveden kokonais-COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK $n=11$, ka 1549,36 mg/l, s 383,16 ja UKP $n=9$, ka 2165,33 mg/l, s 539,20)



Kuva 4. Kuivauskone 1:n nollaveden kokonais-COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=11, ka 4,74 t/d, s 1,23 ja UKP n=9, ka 18,50 t/d, s 6,35)



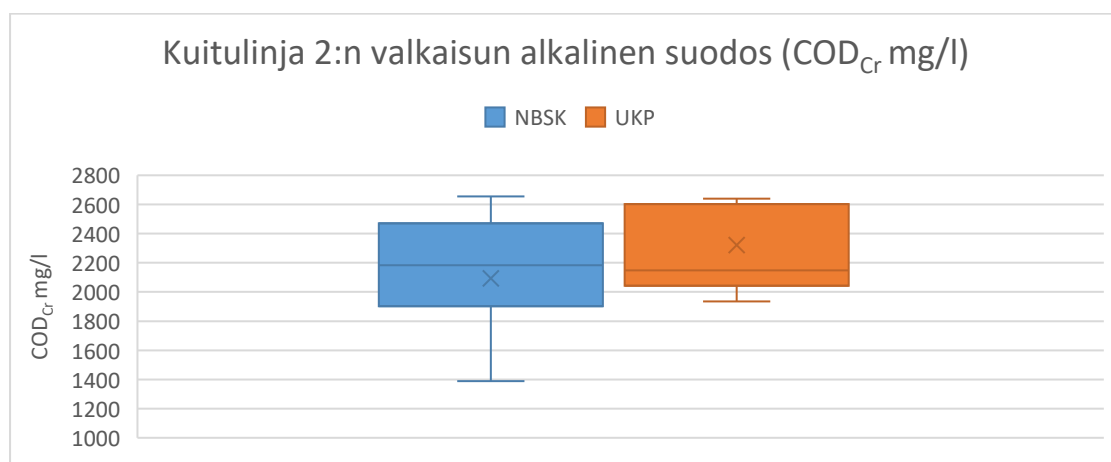
Kuva 5. Kuivauskone 1:n nollaveden liukoisen COD:n pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=11, ka 87,2 mg/l, s 23,21 ja UKP n=9, ka 193,09 mg/l, s 106,92)



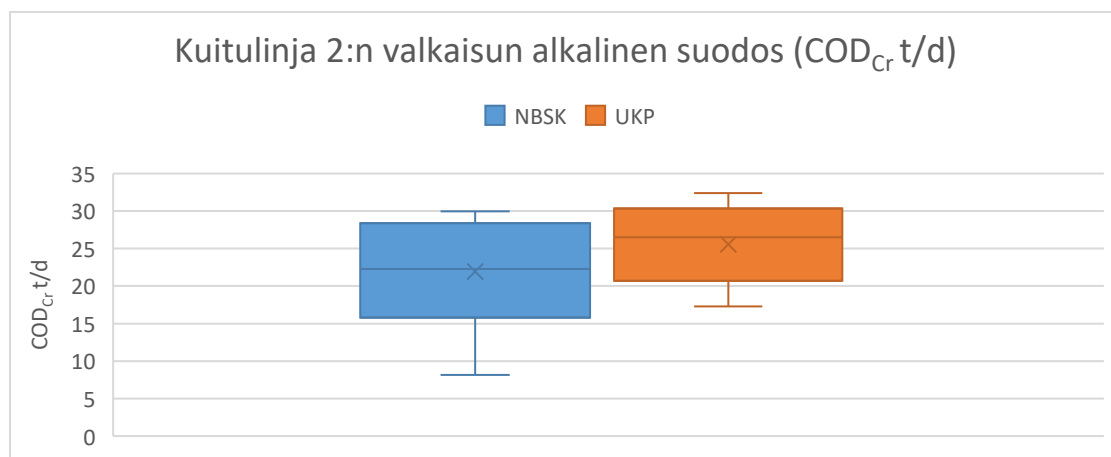
Kuva 6. Kuivauskone 1:n nollaveden liukoisen COD:n kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=11, ka 0,27 t/d, s 0,09 ja UKP n=9, ka 1,58 t/d, s 0,79)

7.1.2 Kuitulinja 2:n valkaisuun alkalinen suodos

Kuitulinja 2:n valkaisuun alkalisen suodoksen COD-tuloksille käytettiin NBSK-ajolta vertailujaksona elokuuta 2024, jolloin kuukausituotantomäärä vastasi UKP-ajon aikaista tuotantomäärää. Normaalijakaumaoletus ei ollut voimassa millään COD:n arvoilla (mg/l: UKP ja NBSK $p < 0,001$; t/d UKP $p = 0,044$ ja NBSK $p = 0,001$). Eri ajotavoilla ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa COD-pitoisuuksissa ($p = 0,249$) (kuva 7), kun taas COD-kuormissa ero oli tilastollisesti merkitsevä ($p = 0,039$) (kuva 8) UKP-ajon COD-kuorman ollessa suurempi.



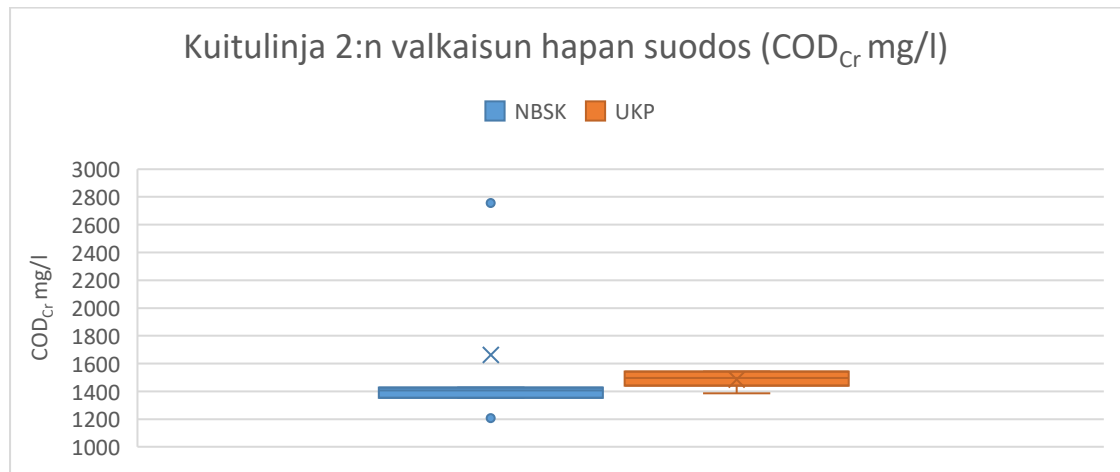
Kuva 7. Kuitulinja 2:n valkaisuun alkalisen suodoksen COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 2092,71 mg/l, s 465,67 ja UKP n=25, ka 2321,96 mg/l, s 299,75)



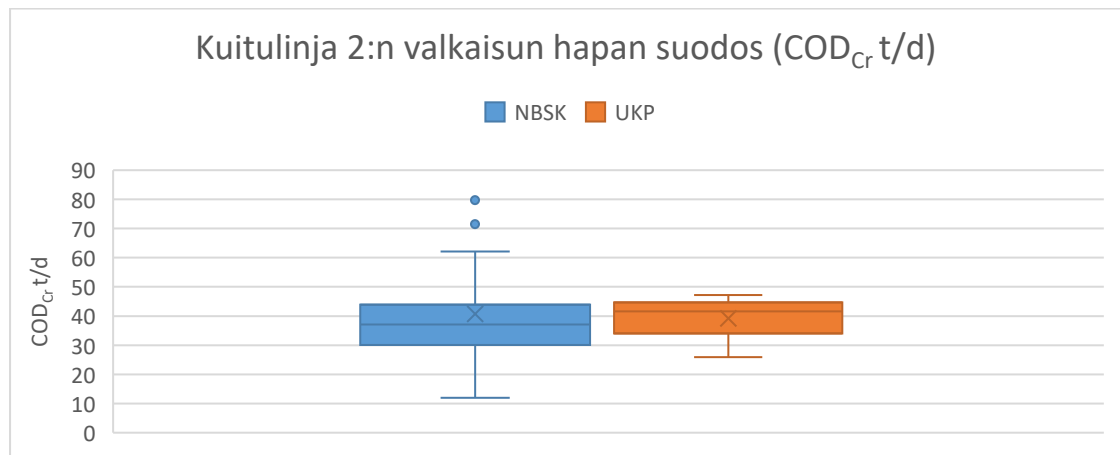
Kuva 8. Kuitulinja 2:n valkaisuun alkalisen suodoksen COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 21,94 t/d, s 6,61 ja UKP n=25, ka 25,55 t/d, s 5,12)

7.1.3 Kuitulinja 2:n valkaisuun hapan suodos

Kuitulinja 2:n valkaisuun happaman suodoksen COD-tuloksille käytettiin NBSK-ajolta vertailujaksona elokuuta 2024. Normaalijakaumaoletus ei ollut voimassa millään COD:n arvoilla (mg/l: UKP ja NBSK $p < 0,001$; t/d: UKP $p = 0,005$ ja NBSK $p < 0,001$). COD-pitoisuuksissa oli tilastollisesti merkitsevä ero ajotapojen välillä ($p = 0,015$) (kuva 9), mutta COD-kuormissa eroa ei ollut ($p = 0,280$) (kuva 10).



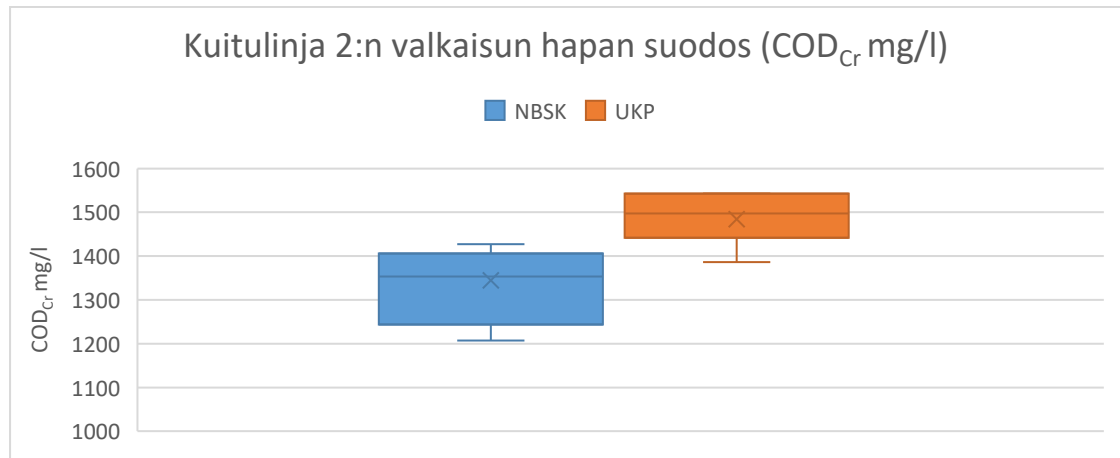
Kuva 9. Kuitulinja 2:n valkaisuun happaman suodoksen COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 1663,06 mg/l, s 604,65 ja UKP n=25, ka 1484,44 mg/l, s 59,50)



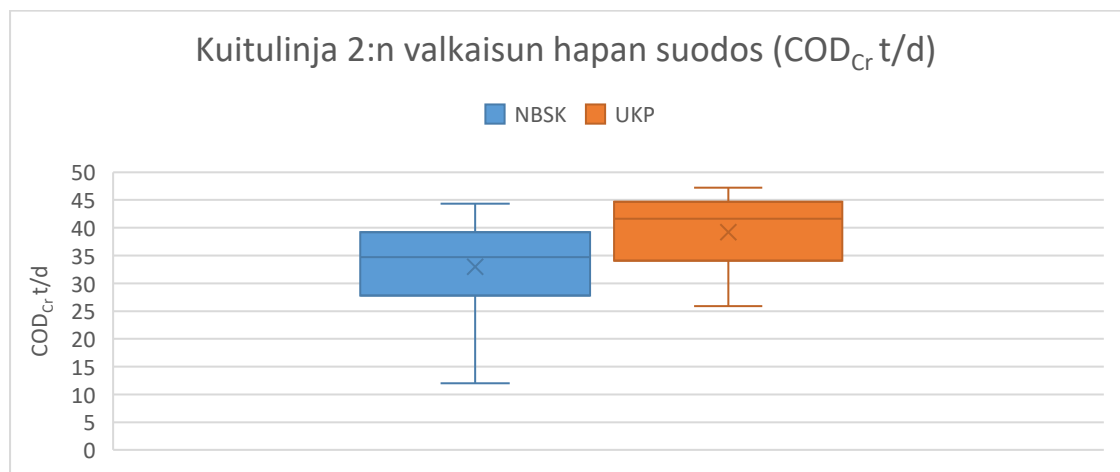
Kuva 10. Kuitulinja 2:n valkaisuun happaman suodoksen COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 40,76, s 17,93 ja UKP n=25, ka 39,20, s 6,69)

Kuitulinja 2:n valkaisuun happaman suodoksen COD-tuloksissa oli NBSK-ajolla poikkeava arvo (2756,00 mg/l; ilman sitä ka 1344,29 mg/l). Poikkeavan arvon poistamisen jälkeen vain NBSK-ajon COD-kuorman tulokset noudattivat normaalijakaumaa ($p = 0,099$). Poikkeavan arvon poistamisen jälkeen eri ajotapojen välillä oli tilastollisesti merkitsevä ero sekä COD-pitoisuuksissa ($p < 0,001$)

(kuva 11) että COD-kuormissa ($p=0,005$) (kuva 12) UKP-ajon COD-tulosten ollessa korkeampia.



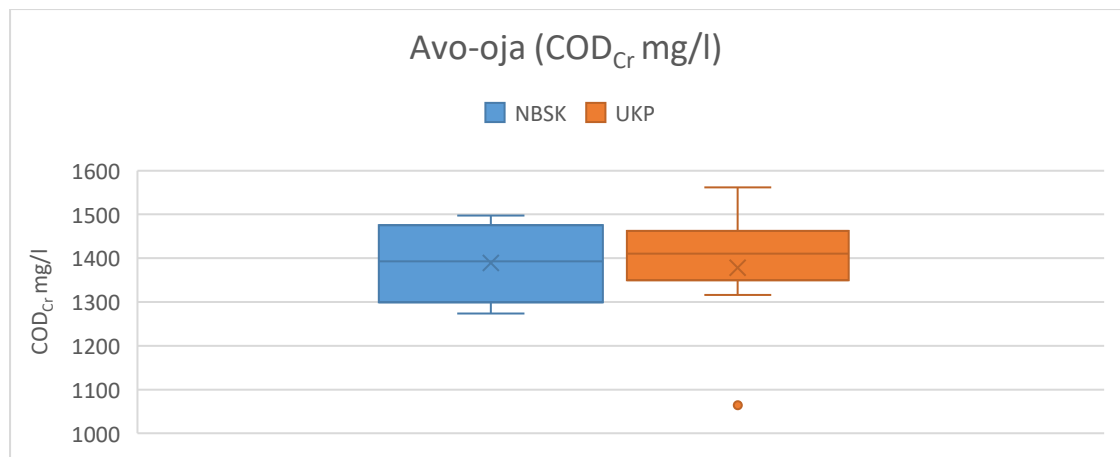
Kuva 11. Kuitulinja 2:n valkaisu hapan suodoksen COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=24, ka 1344,29 mg/l, s 85,37 ja UKP n=25, ka 1484,44 mg/l, s 59,50) ilman poikkeavaa arvoa



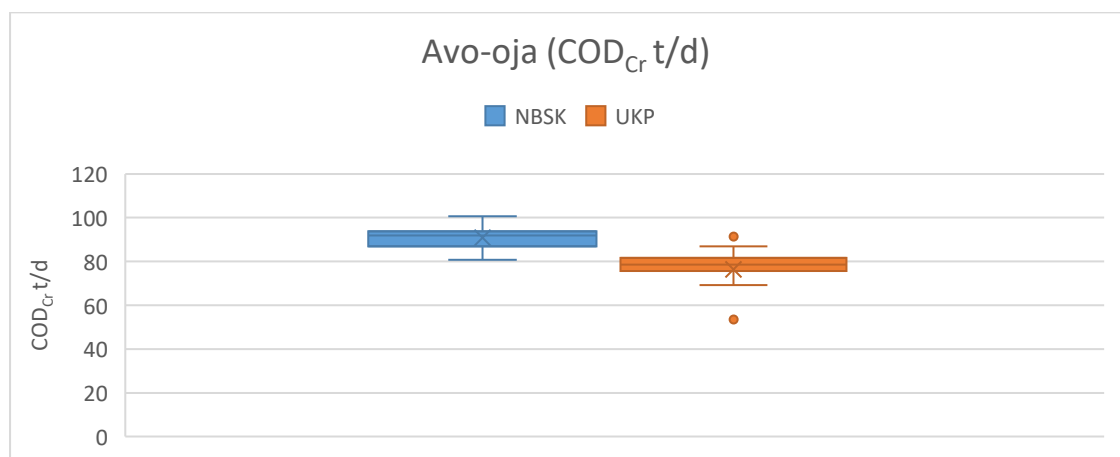
Kuva 12. Kuitulinja 2:n valkaisu hapan suodoksen COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=24, ka 32,96 t/d, s 8,80 ja UKP n=25, ka 39,20 t/d, s 6,69) ilman poikkeavaa arvoa

7.1.4 Avo-oja

Avo-ojan COD-tuloksille käytettiin NBSK-ajolta vertailujaksona elokuuta 2024. Normaalitytilanteessa avo-ojan COD määritetään alkuviikon kahden päivän keräilystä, kun taas UKP-ajon aikana COD määritettiin jatkuvana kahdesta kolmeen päivän keräilynäytteistä. Tämän vuoksi NBSK-ajolla otantakoko oli pieni ($n=8$) ja tilastollinen vertailu tehtiin ilman normaalijakautuneisuuden testausta Mann-Whitneyn U-testillä, jonka mukaan COD-pitoisuuksissa ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa eri ajotapojen välillä ($p=0,793$) (kuva 13), kun taas COD-kuormissa oli ($p=0,001$) (kuva 14) NBSK-ajon tulosten ollessa korkeampia.



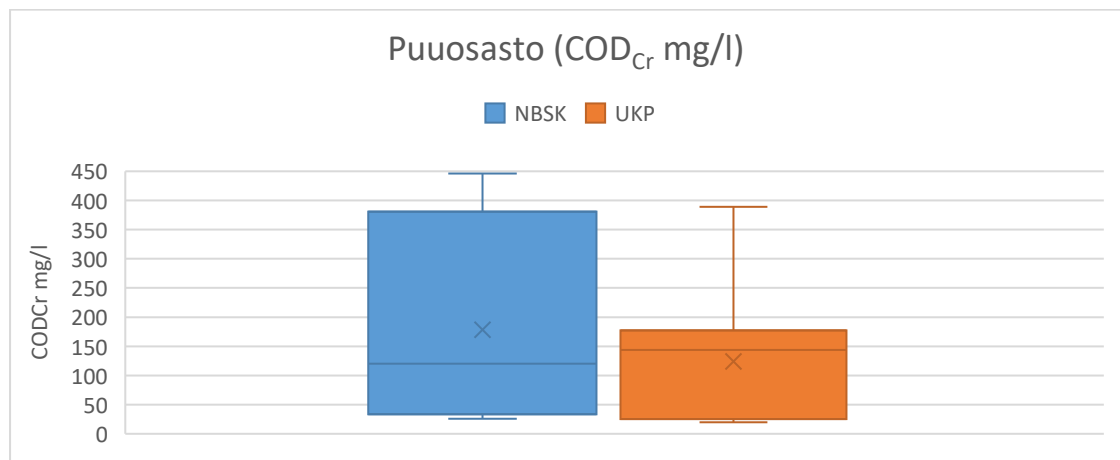
Kuva 13. Avo-ojan veden COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK $n=8$, ka 1389,25 mg/l, s 77,57 ja UKP $n=21$, ka 1377,90 mg/l, s 145,99)



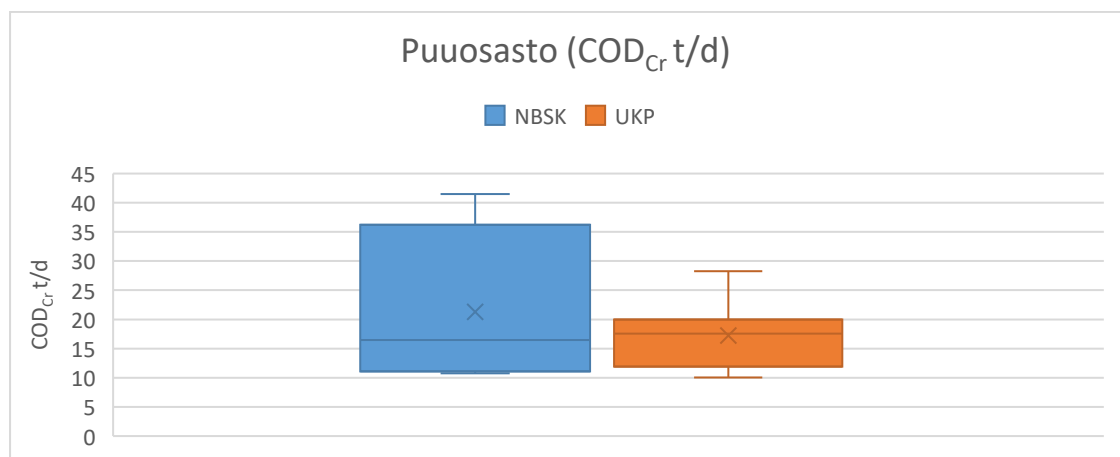
Kuva 14. Avo-ojan veden COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK $n=8$, ka 90,79 t/d, s 5,89 ja UKP $n=21$, ka 76,33 t/d, s 10,27)

7.1.5 Puuosasto

Puuosastolta tulevan veden COD-tulokset ovat laskennallisia tuloksia, jotka on saatu ennen esiselkeytintä ja avo-ojan tulosten erotuksena. NBSK-ajolta vertailujaksona käytettiin elokuuta 2024. NBSK-ajolla otantakoko oli pieni ($n=8$) ja tilastollinen vertailu tehtiin ilman normaalijakautuneisuuden testausta Mann-Whitneyn U-testillä, jonka mukaan eri ajotapojen välillä ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa COD-pitoisuuksissa ($p=0,473$) (kuva 15) eikä COD-kuorissa ($p=0,734$) (kuva 16).



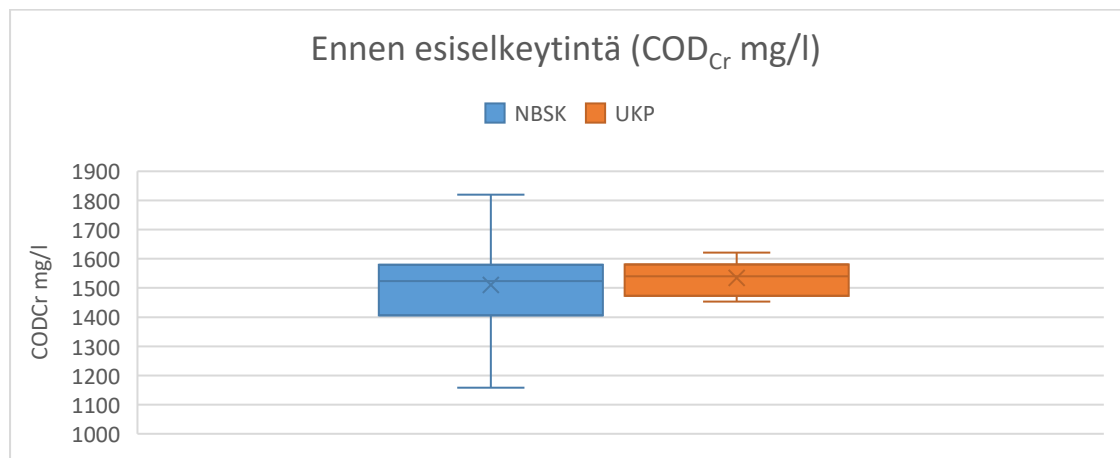
Kuva 15. Puuosastolta tulevan veden COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK $n=8$, ka 178,25 mg/l, s 176,96 ja UKP $n=12$, ka 124,08 mg/l, s 107,17)



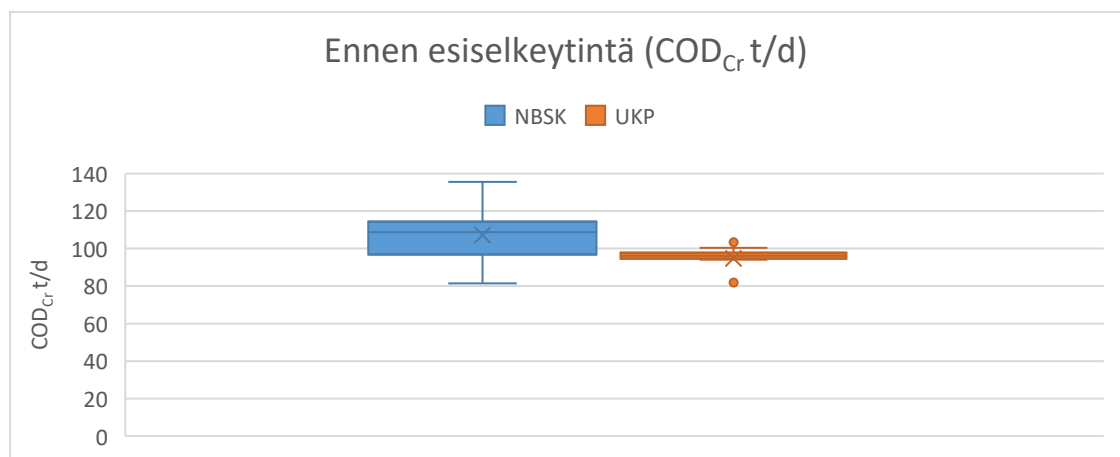
Kuva 16. Puuosastolta tulevan veden COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK $n=8$, ka 21,28 t/d, s 13,10 ja UKP $n=12$, ka 17,22 t/d, s 5,60)

7.1.6 Ennen esiselkeytintä

Ennen esiselkeytintä olevan näytteenottopisteen COD-tuloksille käytettiin NBSK-ajolta vertailujaksona elokuuta 2024. Normaalijakaumaoletus ei ollut voimassa kaikilla COD:n arvoilla (mg/l: UKP $p=0,036$ ja NBSK $p=0,176$; t/d: UKP $p=0,002$ ja NBSK $p=0,722$). COD-pitoisuuksissa ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa eri ajotapojen välillä ($p=0,284$) (kuva 17), kun taas COD-kuormissa ero oli tilastollisesti merkitsevä ($p<0,001$) (kuva 18) NBSK-ajon tulosten ollessa korkeampia.



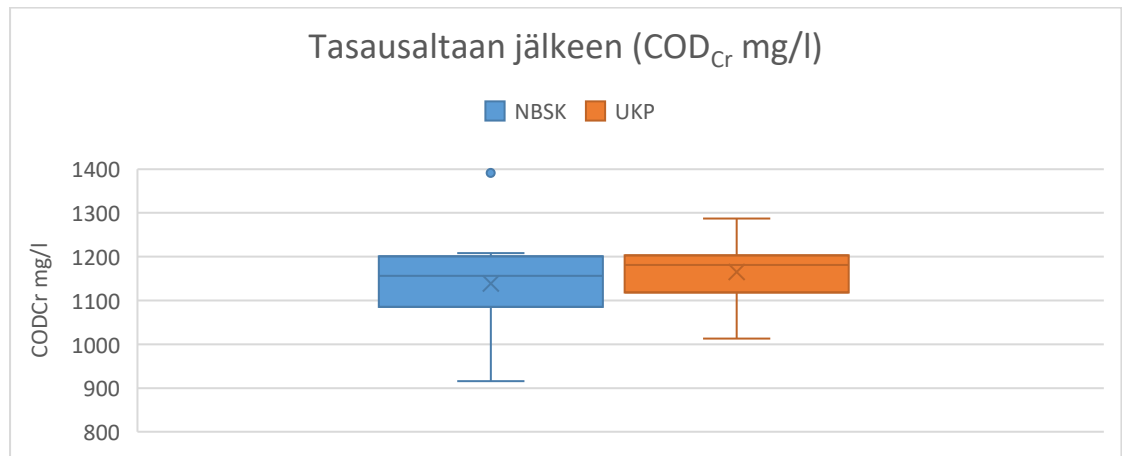
Kuva 17. COD-pitoisuudet ennen esiselkeytintä NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=29, ka 1509,72 mg/l, s 165,74 ja UKP n=21, ka 1533,86 mg/l, s 59,04)



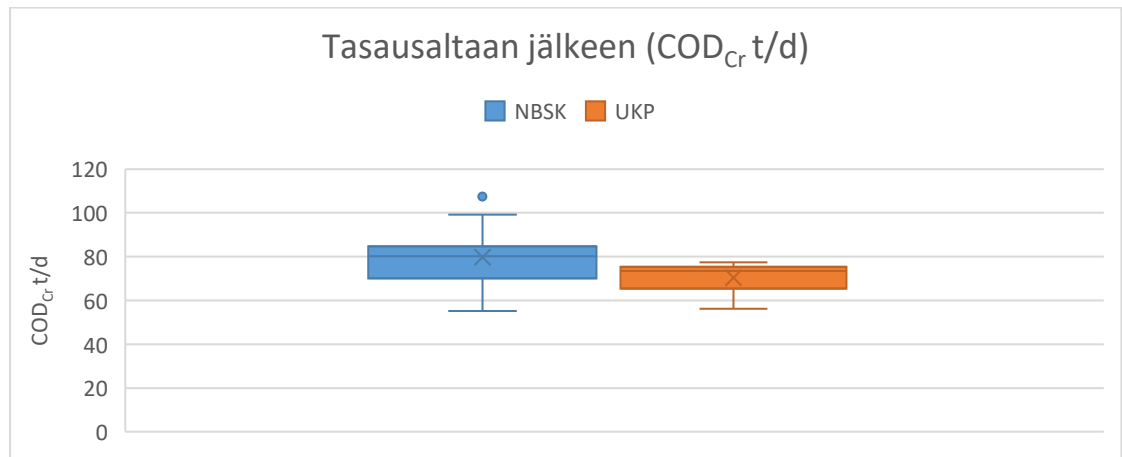
Kuva 18. COD-kuormat ennen esiselkeytintä NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=29, ka 107,1 t/d, s 16,87 ja UKP n=21, ka 94,71 t/d, s 5,91)

7.1.7 Tasausaltaan jälkeen

Tasausaltaan jälkeen olevan näytteenottopisteen COD-tuloksille käytettiin NBSK-ajolta vertailujaksona elokuuta 2024. Normaalijakaumaoletus ei ollut voimassa kaikilla COD:n arvoilla (mg/l: UKP $p=0,031$ ja NBSK $p=0,068$; t/d: UKP $p=0,002$ ja NBSK $p=0,924$). COD-pitoisuuksissa ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa ($p=0,292$) (kuva 19) eri ajotapojen välillä, kun taas COD-kuormissa oli ($p=0,002$) (kuva 20) NBSK-ajon tulosten ollessa korkeampia.



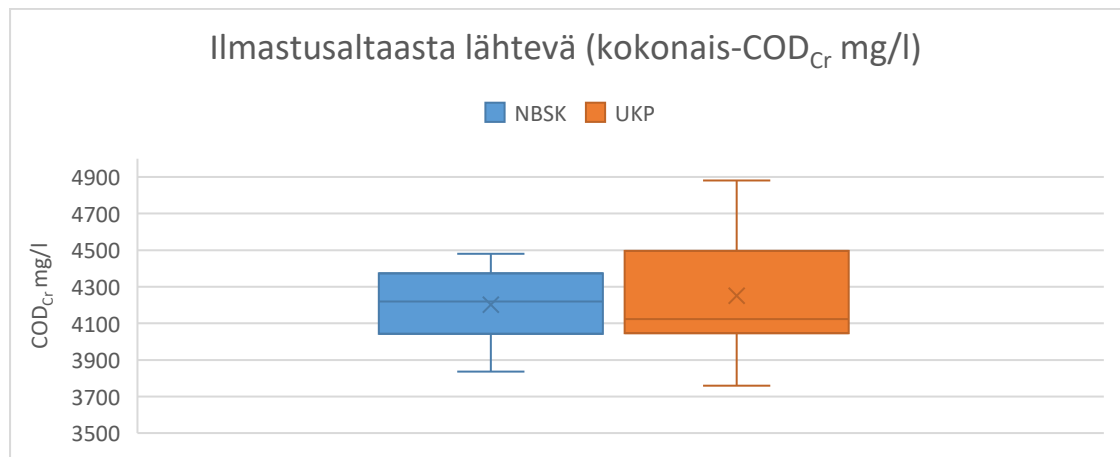
Kuva 19. COD-pitoisuudet tasaaltaan jälkeen NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 1138,48 mg/l, s 103,81 ja UKP n=21, ka 1164,71 mg/l, s 82,06)



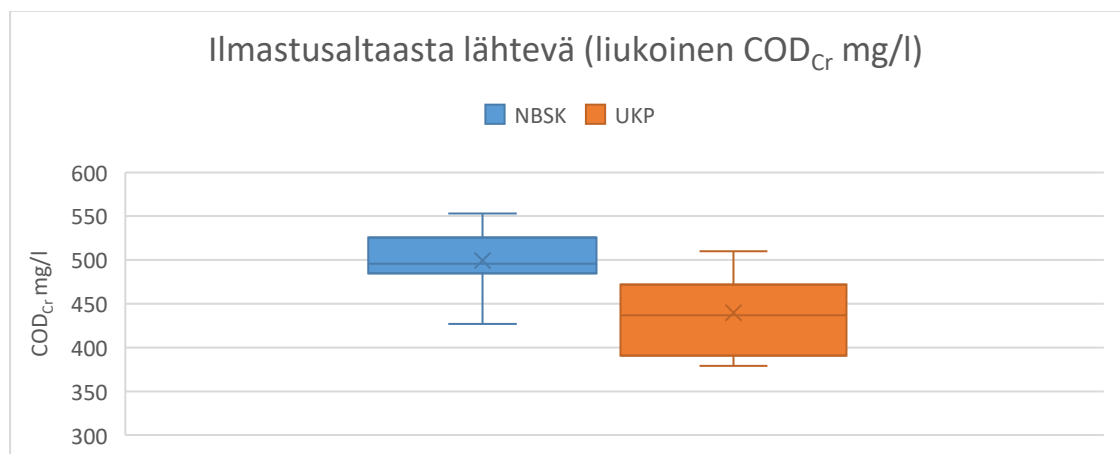
Kuva 20. COD-kuormat tasaaltaan jälkeen NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 79,76 t/d, s 11,94 ja UKP n=21, ka 70,45 t/d, s 6,73)

7.1.8 Ilmastusaltaasta lähtevä

Ilmastusaltaasta lähtevälle vedelle ei ole virtausmittaria, minkä vuoksi tilastollinen vertailu tehtiin vain COD-pitoisuuksille. NBSK-ajolta vertailujaksona käytettiin ajanjaksoa marraskuun puolivälistä joulukuun alkupuolelle vuonna 2024. Kummallakin ajotavalla COD-näytteistä määritettiin sekä kokonais-COD-pitoisuus että liukoisien COD:n pitoisuus. Normaalijakaumaoletus oli voimassa kaikilla COD:n arvoilla (kokonais-COD mg/l: UKP $p=0,223$ ja NBSK $p=0,252$; liukoinen COD mg/l: UKP $p=0,360$ ja NBSK $p=0,576$). COD-tulosten vertailu tehtiin sekä Studentin t-testillä että Mann-Whitneyn U-testillä pienten otoskokojen vuoksi (UKP $n=12$ ja NBSK $n=10$). Kummankin testin mukaan kokonais-COD-pitoisuuksissa ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa eri ajotapojen välillä (t-testi $p=0,713$ ja U-testi $p=0,872$) (kuva 21), kun taas liukoisien COD:n pitoisuuksissa oli (t-testi $p=0,003$ ja U-testi $p=0,004$) (kuva 22) NBSK-ajon tulosten ollessa korkeampia.



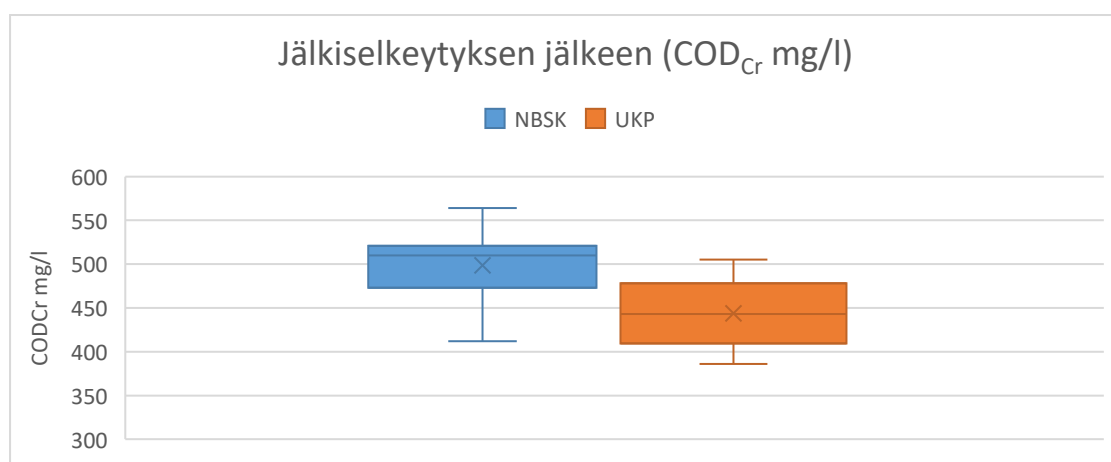
Kuva 21. Ilmastusaltaasta lähtevän veden kokonais-COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK $n=10$, ka 4202,60 mg/l, s 227,55 ja UKP $n=12$, ka 4250,83 mg/l, s 350,57)



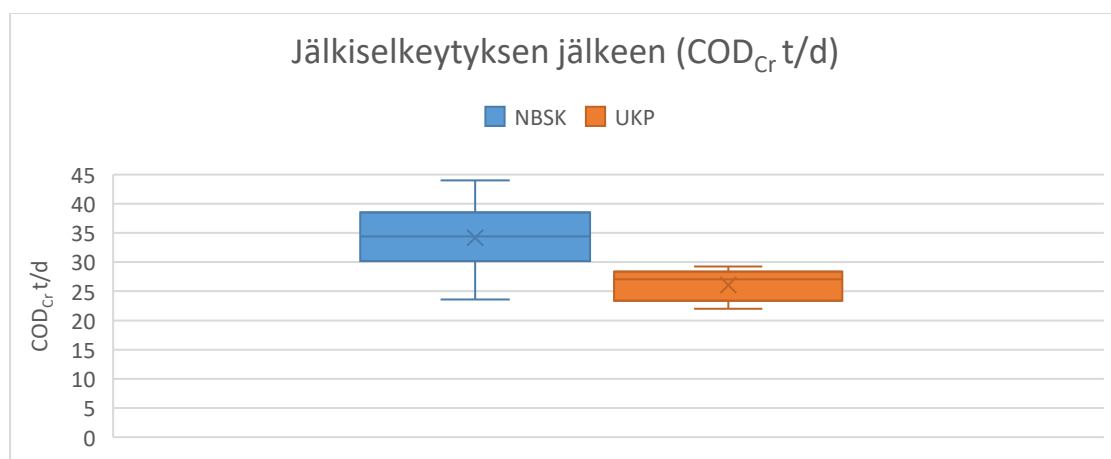
Kuva 22. Ilmastusaltaasta lähtevän veden liukoisien COD:n pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK $n=10$, ka 499,20 mg/l, s 34,42 ja UKP $n=12$, ka 439,92 mg/l, s 45,78)

7.1.9 Jälkiselkeytyksen jälkeen

Jälkiselkeytyksen jälkeen olevan näytteenottopisteen COD-tuloksille käytettiin NBSK-ajolta vertailujaksona elokuuta 2024. Normaalijakaumaoletus oli voimassa COD-pitoisuuksissa (UKP $p=0,143$ ja NBSK $p=0,075$), mutta ei molemmissa COD-kuormissa (UKP $p=0,009$ ja NBSK $p=0,788$). Studentin t-testin mukaan COD-pitoisuuksissa oli tilastollisesti merkitsevä ero ($p<0,001$) eri ajotapojen välillä (kuva 23). Myös COD-kuormissa oli tilastollisesti merkitsevä ero ($p<0,001$) Mann-Whitneyn U-testin mukaan (kuva 24). Sekä COD-pitoisuus että -kuorma olivat korkeampia NBSK-ajolla.



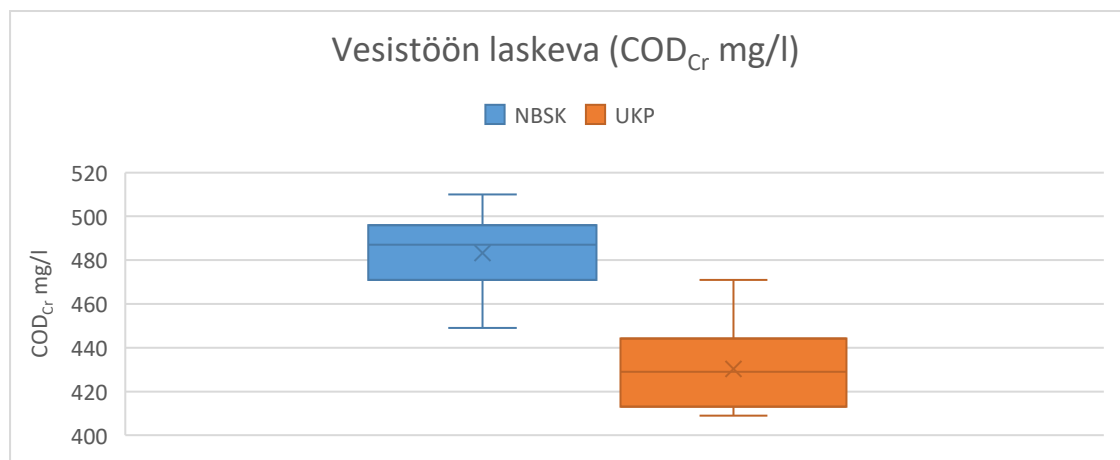
Kuva 23. COD-pitoisuudet jälkiselkeytyksen jälkeen NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK $n=31$, ka 498,71 mg/l, s 41,07 ja UKP $n=21$, ka 443,90 mg/l, s 37,92)



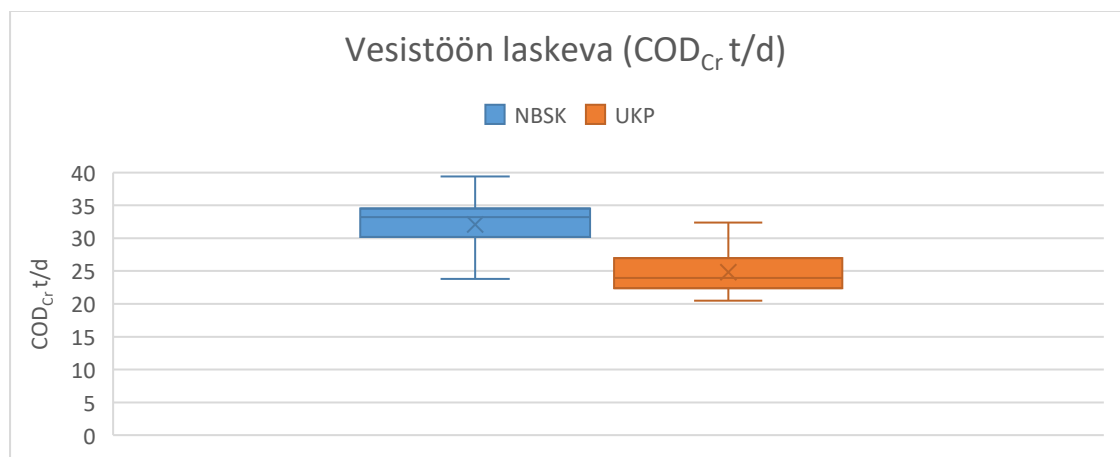
Kuva 24. COD-kuormat jälkiselkeytyksen jälkeen NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK $n=31$, ka 34,19 t/d, s 5,01 ja UKP $n=21$, ka 26,08 t/d, s 2,63)

7.1.10 Vesistöön laskeva

Vesistöön laskevalle veden COD-tuloksille käytettiin vertailujaksona NBSK-ajolta elokuuta 2024. Normaalijakaumaoletus ei ollut voimassa kaikissa COD-pitoisuuksissa (UKP $p=0,012$ ja NBSK $p=0,171$). COD-kuormissa normaalijakaumaoletus oli voimassa (UKP $p=0,120$ ja NBSK $p=0,137$). Mann-Whitneyn U-testin mukaan eri ajotapojen välillä oli tilastollisesti merkitsevä ero COD-pitoisuuksissa ($p<0,001$) (kuva 25). Studentin t-testin mukaan COD-kuormissa oli myös tilastollisesti merkitsevä ero eri ajotapojen välillä ($p<0,001$) (kuva 26). COD-tulokset olivat korkeampia NBSK-ajon aikaan.



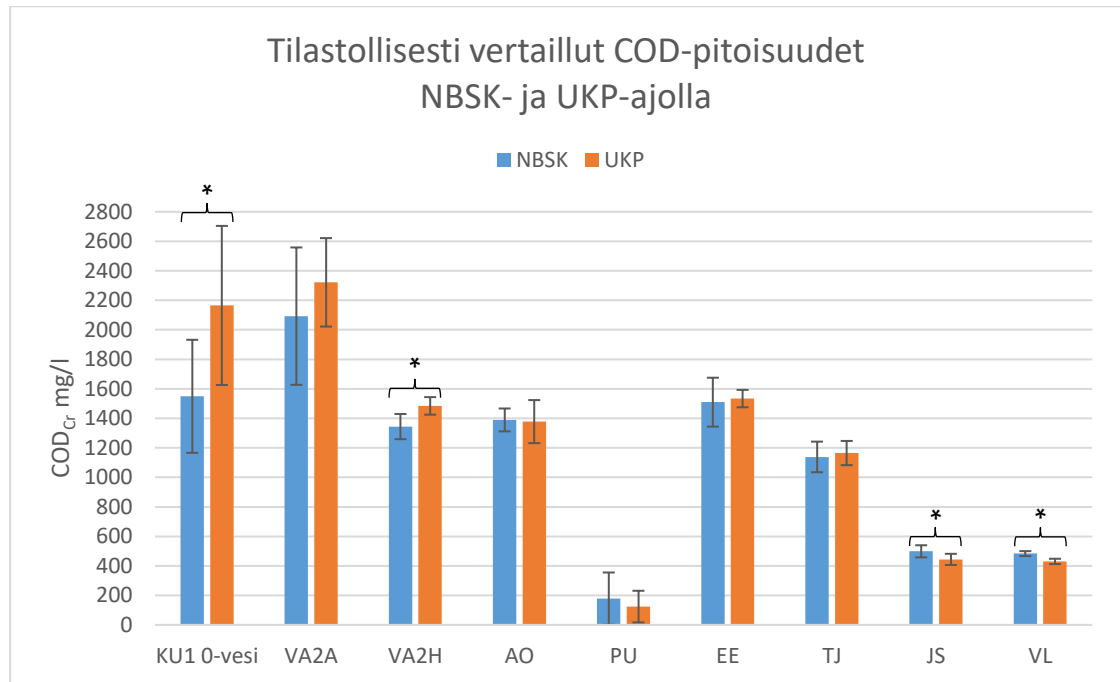
Kuva 25. Vesistöön laskevan veden COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 483,23 mg/l, s 16,80 ja UKP n=22, ka 430,32 mg/l, s 18,03)



Kuva 26. Vesistöön laskevan veden COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 32,07 t/d, s 3,96 ja UKP n=22, ka 24,82 t/d, s 3,13)

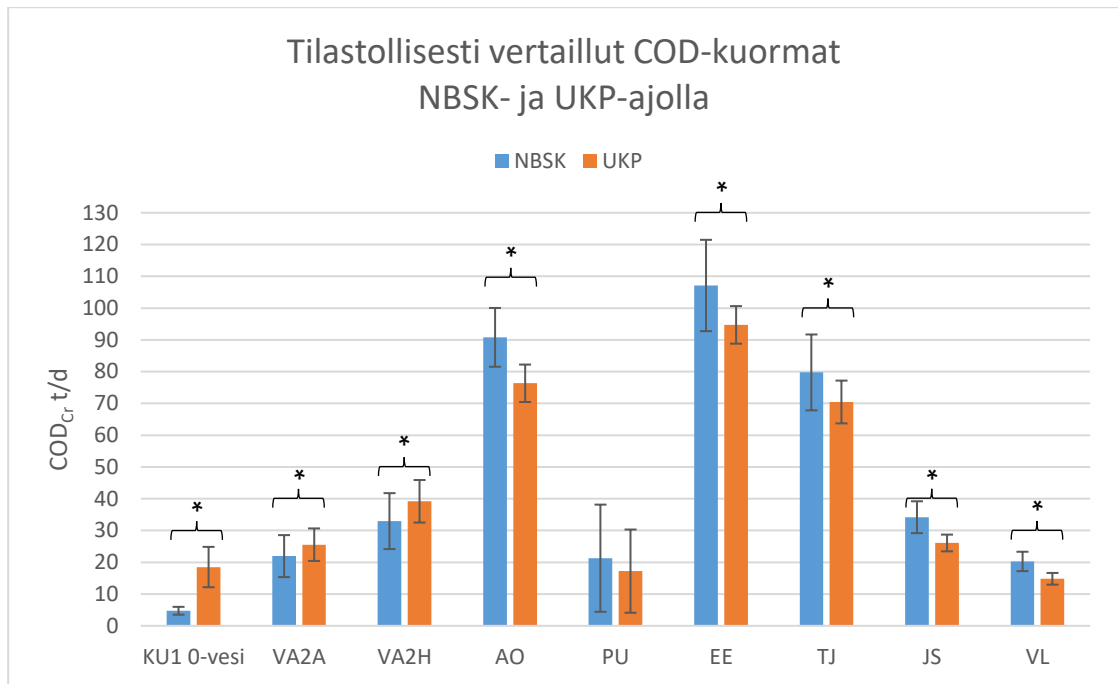
7.1.11 Yhteenveto tilastollisen analysoinnin tuloksista

IBM SPSS Statistics -ohjelmalla suoritetun tilastollisen analyysin perusteella oli tilastollisesti merkitsevä ero valkaisuamattoman ja valkaistun havupuusellun ajon välillä COD-pitoisuuksissa kuivauskone 1:n nollavedessä, kuitulinja 2:n valkaisuun happamassa suodoksessa, jälkiselkeytyksen jälkeisessä vedessä sekä vesistöön laskevassa vedessä (kuva 27).



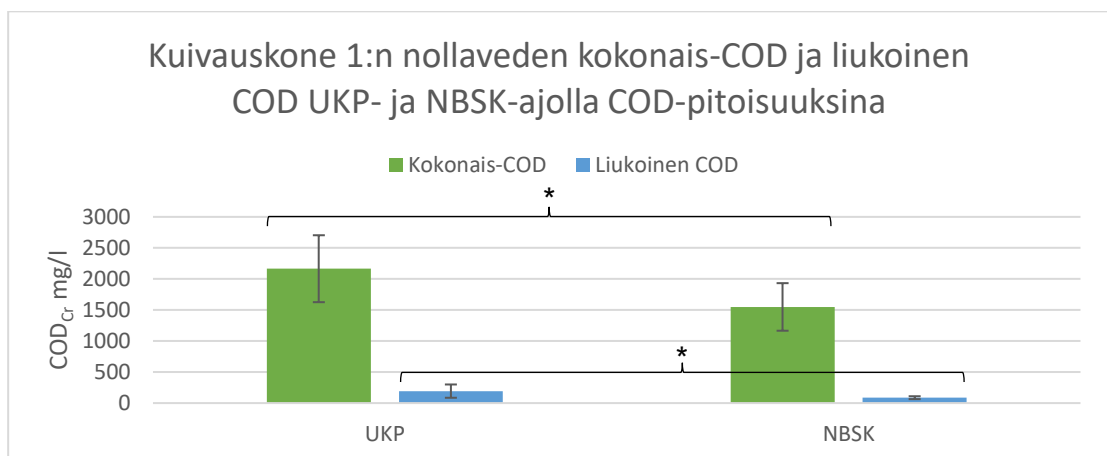
Kuva 27. Yhteenveto eri näytteenottpisteiden COD-pitoisuuksien keskiarvoista keskihajontoi-
neen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näyt-
teenottpisteen COD-tuloksissa merkitty asteriskilla. Ilmastusaltaasta lähtevä jätetty pois ku-
vaajasta visuaalisen vertailun helpottamiseksi. Näytteenottpisteiden lyhenteet: KU 1 nolla-
vesi = kuivauskone 1:n nollavesi, VA2A = kuitulinja 2:n valkaisuun alkalinen suodos, VA2H =
kuitulinja 2:n valkaisuun hapan suodos, AO = avo-oja, PU = puuosasto, EE = ennen esisel-
keytintä, TJ = tasausaltaan jälkeen, JS = jälkiselkeytyksen jälkeen ja VL = vesistöön laskeva.

COD-kuormassa oli tilastollisesti merkitsevä ero valkaisuamattoman ja valkaistun havupuusellun ajon välillä kuivauskone 1:n nollavedessä, kuitulinja 2:n val-
kaisuun alkalisessa ja happamassa suodoksessa, avo-ojan vedessä, vedessä
ennen esiselkeytintä, tasausaltaan jälkeisessä, jälkiselkeytyksen jälkeisessä
sekä vesistöön laskevassa vedessä (kuva 28).

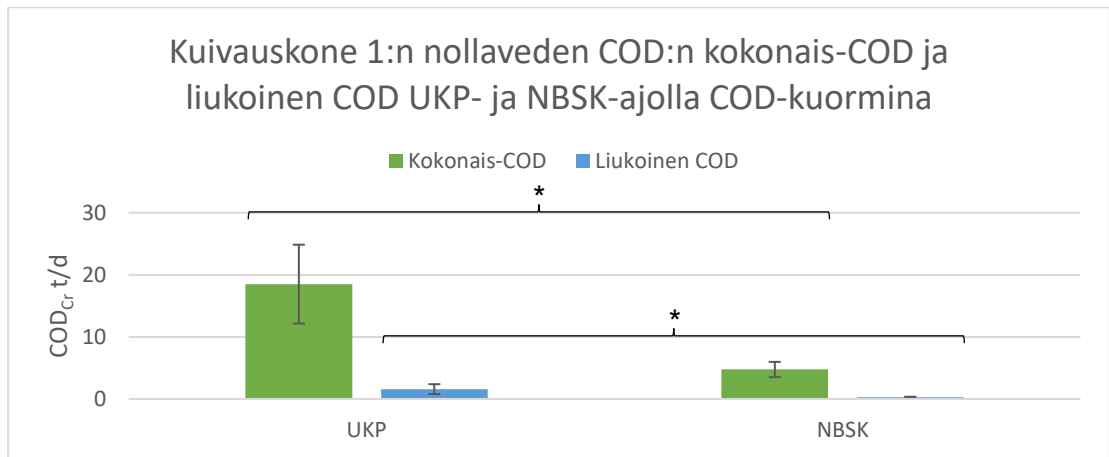


Kuva 28. Yhteenveto eri näytteenottpisteiden COD-kuormien keskiarvoista keskihajontoineen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näytteenottpisteiden COD-tuloksissa merkitty asteriskilla. Ilmastusaltaasta lähtevä jätetty pois kuvaajasta visuaalisen vertailun helpottamiseksi. Näytteenottpisteiden lyhenteet: KU 1 nollavesi = kuivauskone 1:n nollavesi, VA2A = kuitulinja 2:n alkalinen suodos, VA2H = kuitulinja 2:n hapan suodos, AO = avo-oja, PU = puuosasto, EE = ennen esiselkeytintä, TJ = tasausalttan jälkeen, JS = jälkiselkeytyksen jälkeen ja VL = vesistöön laskeva.

Kuivauskone 1:n nollavedestä ja ilmastusaltaasta lähtevästä määritettiin sekä kokonais-COD ja liukoinen COD. Kuten aiemmin mainittiin, oli kuivauskone 1:n nollavedessä tilastollisesti merkitsevä ero eri ajotapojen välillä kokonais-COD-pitoisuuksissa ja -kuormissa (kuvat 29 ja 30). Myös liukoisen COD:n pitoisuuksissa ja kuormissa oli tilastollisesti merkitsevä ero kuivauskone 1:n nollavedessä eri ajotapojen välillä.

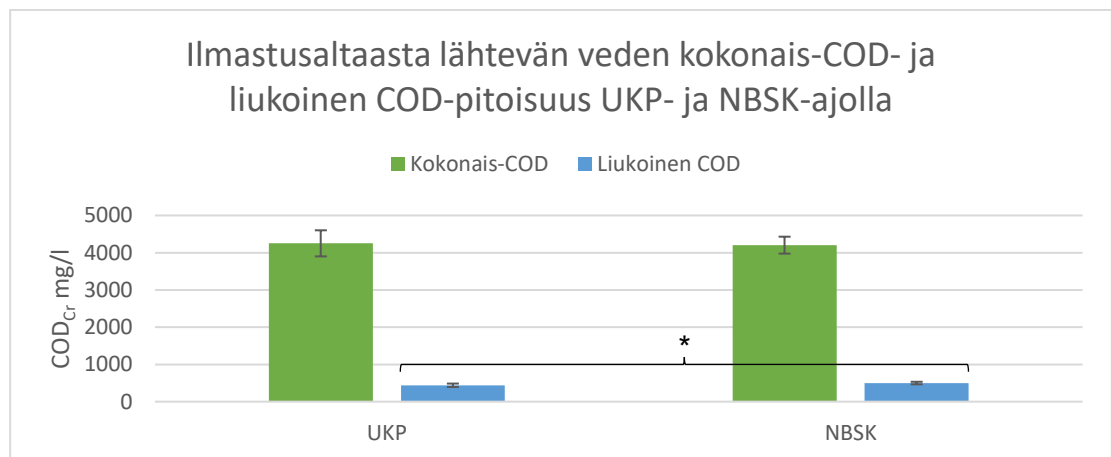


Kuva 29. Kuivauskone 1:n nollaveden COD-pitoisuuksien keskiarvot keskihajontoineen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näytteenottpisteiden COD-tuloksissa merkitty asteriskilla.



Kuva 30. Kuivauskone 1:n nollaveden COD-kuormien keskiarvot keskihajontoineen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näytteenottoasteen COD-tuloksissa merkitty asteriskilla.

Ilmastusaltaasta lähtevässä vedessä ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa kokonais-COD:n pitoisuudessa eri ajotapojen välillä, kun taas liukoisen COD:n pitoisuuden osalta ero oli tilastollisesti merkitsevä (kuva 31).

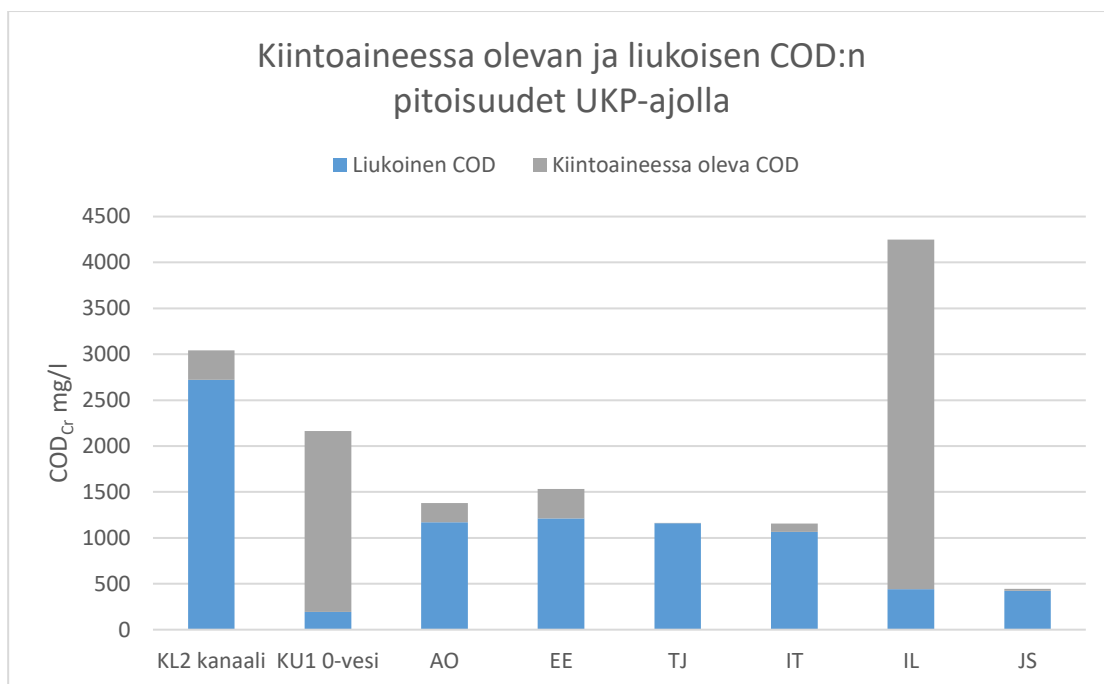


Kuva 31. Ilmastusaltaasta lähtevän veden COD-pitoisuuksien keskiarvot keskihajontoineen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näytteenottoasteen COD-tuloksissa merkitty asteriskilla.

7.2 COD-fraktioiden tulokset

Valkaisemattoman havupuusellun ajon aikana Enocellin tehtaassa laboratorioanalysoi kokonais-COD:n ja liukoisen COD:n osasta näytteenottoasteita. Näille COD-fraktioille ei ole vertailutuloksia valkaistun havupuusellun ajolta, pois lukien kuivauskone 1:n nollavesi ja ilmastusaltaasta lähtevä, joiden kokonais-COD:ta ja liukoista COD:ta kartoitettiin erikseen valkaistun havupuusellun ajon jälkeen. Kuvissa 32 ja 33 kiintoaineessa oleva COD saatiin laskeamalla erotus kokonais-COD:sta ja liukoisesta COD:sta.

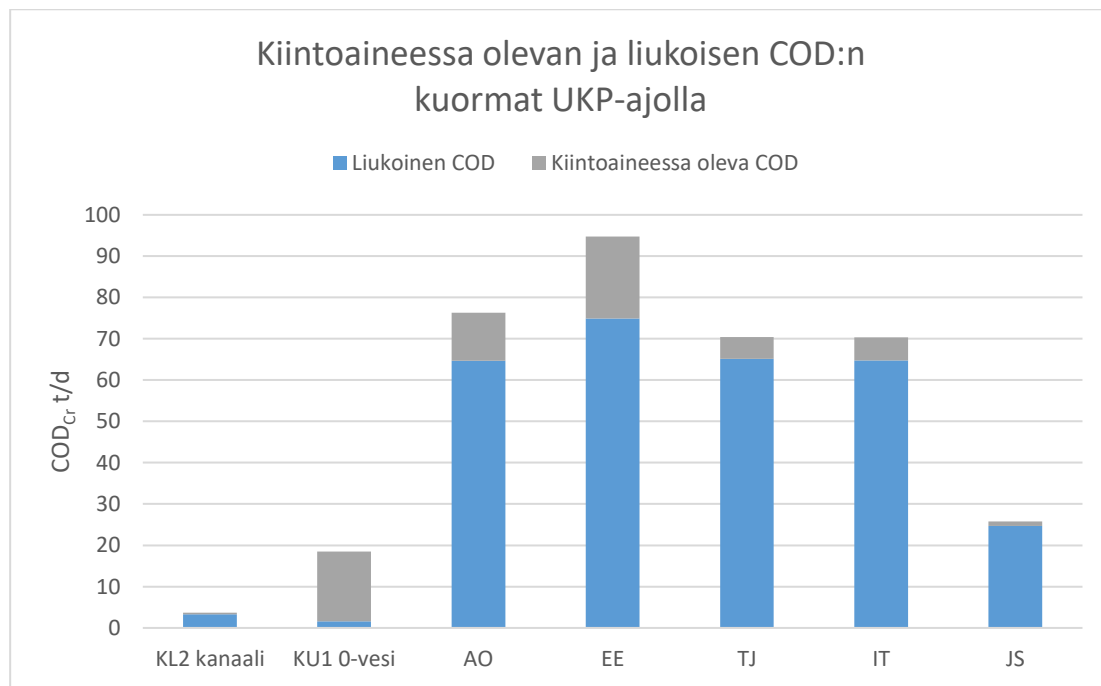
Kuvassa 32 näkyvät kiintoaineessa olevan ja liukoisen COD:n osuudet eri näytteenottopisteillä COD-pitoisuuksina UKP-ajolla. Kuivauskone 1:n nollavedessä on suhteessa paljon kiintoaineessa olevaa COD:ta, kuten on myös ilmastusaltaasta lähtevässä vedessä. Ilmastusaltaasta lähtevän veden COD-tuloksia tarkasteltaessa on huomioitava aktiiviliete-prosessin toiminta sekä ilmastuksesta lähtevän veden näytteenottopiste suhteessa siihen. Ilmastusaltaasta lähtevän veden kiintoaineessa olevaa COD:ta kasvattaa ilmastusaltaaseen syötetty palautusliete, jonka vuoksi ilmastusaltaaseen tulevan ja sieltä lähtevän veden kiintoaineessa olevan COD:n tuloksia ei voida sellaisenaan vertailla. Kiintoaineessa oleva COD saadaan suurelta osin poistettua jälkiselkeytyksessä, kun taas liukoisen COD:n osuus ei enää juurikaan muutu jälkiselkeytyksessä.



Kuva 32. Kiintoaineessa oleva ja liukoinen COD näytteenottopisteiden COD-pitoisuuksien keskiarvoina Enocellin tehtaan laboratorion määrittämänä. Näytteenottopisteiden lyhenteet: KL2 kanaali = kuitulinja 2:n kanaali, KU 1 nollavesi = kuivauskone 1:n nollavesi, AO = avo-oja, EE = ennen esiselkeytintä, TJ = tasausaltaan jälkeen, IT = ilmastusaltaaseen tuleva, IL = ilmastusaltaasta lähtevä ja JS = jälkiselkeytyksen jälkeen.

Kokonaiskuvan COD-tasoista ja -fraktioista eri näytteenottopisteillä UKP-ajolla saa paremmin COD-kuormista (kuva 33). Tarkasteltaessa kuvassa 33 kiintoaineessa olevan COD:n osuutta kuivauskone 1:n nollaveden ja avo-ojan tuloksissa, on tuloksissa havaittavissa epäloogisuutta kuivauskone 1:n nollaveden kiintoaineessa olevan COD:n ollessa suurempi (ka 16,92 t/d) kuin avo-ojan kiintoaineessa olevan COD:n (ka 11,65 t/d). On kuitenkin huomioitava, että

kuivauskone 1:n nollaveden näytteet otettiin pistoina kerran päivässä eli kuivauskone 1:n nollaveden COD-tasot ovat voineet vaihdella paljonkin. Avo-ojan näytteenotto taas tapahtui keräilyinä, jossa COD:n kokonaistaso tulee paremmin huomioiduksi.



Kuva 33. Kiintoaineessa oleva ja liukoinen COD näytteenotuspisteiden COD-kuormien keskiarvoina Enocellin tehtaan laboratorion määrittämänä. Näytteenotuspisteiden lyhenteet: KL2 kanaali = kuitulinja 2:n kanaali, KU 1 nollavesi = kuivauskone 1:n nollavesi, AO = avo-oja, EE = ennen esiselkeytintä, TJ = tasausaltaan jälkeen, IT = ilmastusaltaaseen tuleva, IL = ilmastusaltaasta lähtevä ja JS = jälkiselkeytyksen jälkeen.

Laskennallisesti puuosastolta tulee UKP-ajolla liukoista COD:ta keskiarvoisesti 10,24 t/d ja kiintoaineessa oleva COD:ta keskiarvoisesti 8,13 t/d, mikä selittää COD-tasojen kasvun ennen esiselkeytintä olevalla näytteenotuspisteellä. UKP-ajolla esiselkeytimellä kiintoaineessa olevasta COD:sta poistuu 73 prosenttia ja liukoisesta COD:sta 13 prosenttia. Ilmastusaltaassa ja jälkiselkeyttimillä kiintoaineessa olevasta COD:sta poistuu 23 prosenttia ja liukoisesta COD:sta 53 prosenttia. Liukoisen COD:n reduktio aktiivilieteprosessissa UKP-ajolla oli 67 prosenttia ja kiintoaineessa olevan COD:n 95 prosenttia kokonais-COD:n reduktion ollessa 73 prosenttia. Edellä kuvatut arvot ovat laskettu keskiarvojen perusteella ja käytännössä prosessiin sisältyy vaihtelua. On myös huomioitava, että COD:n reduktiota tapahtuu pienessä määrin myös Niska-altaassa.

Toihan Oy:n tuottamat COD:n karakterisoinnit

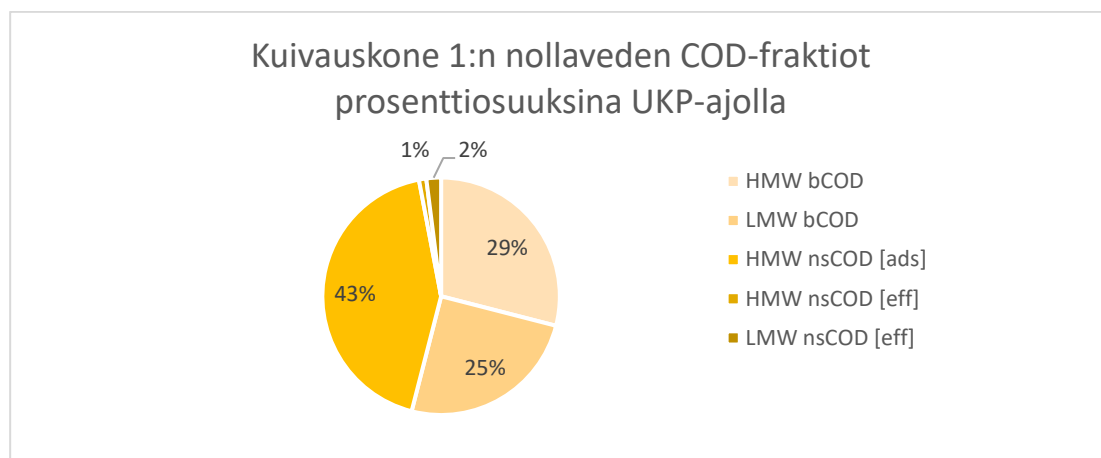
Toihan tuotti COD:n karakterisoinnit UKP-ajon aikaan otetuille näytteille kuivauskone 1:n nollavedestä, ilmastusaltaaseen tulevasta ja lähtevästä vedestä. Ilmastusaltaaseen tulevasta vedestä on Toihan Oy:n toimesta tehty vuonna 2022 COD:n karakterisointi NBSK-ajolla, jonka tuloksiin UKP-ajon tuloksia osin verrataan. Toihan Oy:n COD-fraktiointi ”*perustuu tutkittavan näytteen esikäsittelyyn (ultrasuodatus, saostus ja adsorptiokokeet), osajakeiden analysointiin laboratoriossa ja Toihanin referenssidataan metsäteollisuuden jäteveissä olevien COD-fraktioiden biohajoavuudesta puhdistamo-olosuhteissa*”. (Toivakainen 2022.) Taulukossa 3 ovat jatkossa esiintyvien lyhenteiden selitykset. Toihan Oy:n tuottamien tulosten yhteydessä käytetään kuvan 1 termistöä. Liukoisesta COD:sta voidaan käyttää myös termiä liuennut COD.

Taulukko 3. COD-fraktioiden lyhenteiden selitykset suoraan Toihan Oy:n tulosraporteista lainaten (Toivakainen 2022, Peuhkurinen 2024)

COD-fraktio	Selite
Liennut COD	Kiintoainevapaan näytteen COD
bCOD	Biologisesti hajoava COD
HMW bCOD	Suurimolekyylirikoinen liuennut COD
LMW bCOD	Pienimolekyylirikoinen liuennut COD
nsCOD	Hitaasti tai ei ollenkaan puhdistamo-olosuhteissa hajoava COD
HMW nsCOD [ads]	Biolietteeseen adsorboituva suurimolekyylirikoinen nsCOD
HMW nsCOD [eff]	Suurimolekyylirikoinen heikosti adsorboituva COD
LMW nsCOD [eff]	Pienimolekyylirikoinen heikosti adsorboituva COD

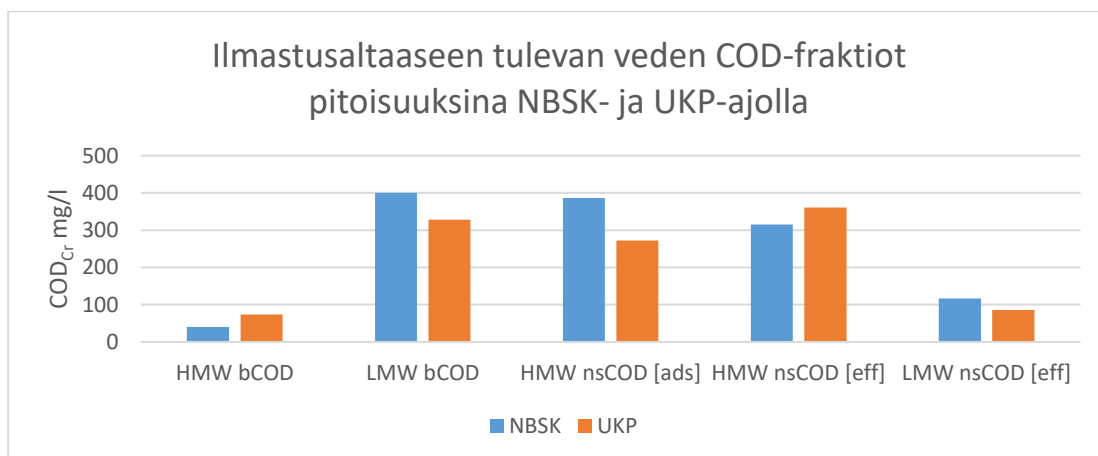
Kuvassa 34 on kuivauskone 1:n nollaveden liukoisessa COD:ssä olevat COD-fraktiot. Kuivauskoneen nollavedessä suurin fraktio on adsorboituvaa COD:ta (HMW nsCOD [ads], 43 %), seuraavaksi suurimmat jakeet ovat biologisesti hajoavat liukoiset COD:t (HMW bCOD 29 % ja LMW bCOD 25 %). Kuivauskone 1:n nollaveden COD:sta vain hyvin pienet osuudet on päästönä toimivaa

heikosti adsorboituvaa COD:ta (HMW nsCOD [eff] 1 % ja LMW nsCOD [eff] 2 %).



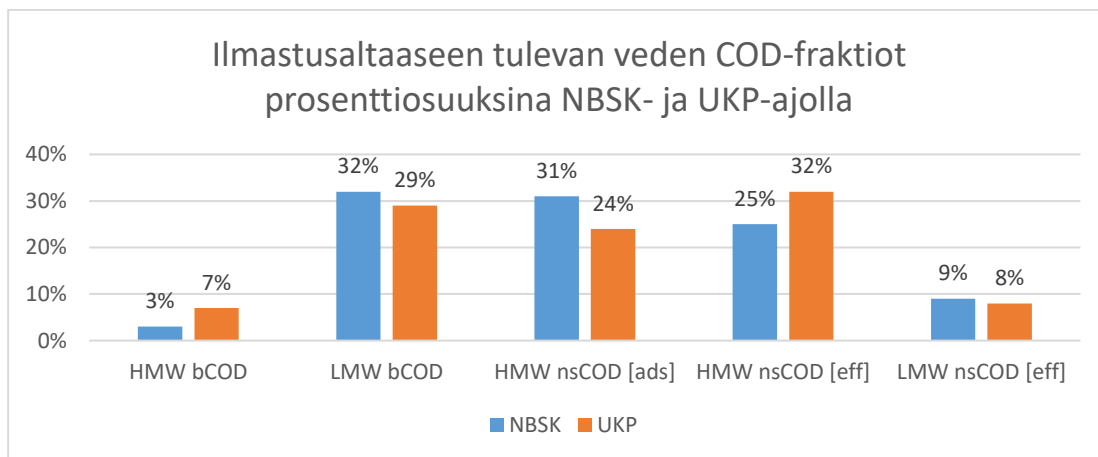
Kuva 34. Toihan Oy:n tuottamat kuivauskone 1:n nollaveden COD-fraktiot prosenttiosuuksina liukoisesta COD:sta (144 mg/l) UKP-ajolla (Peuhkurinen 2024)

Kuvassa 35 ovat ilmastusaltaaseen tulevan veden COD-fraktiot pitoisuuksina NBSK- ja UKP-ajolla. NBSK-ajolla ilmastusaltaaseen tulevan COD-näytteessä oli liuenutta COD:ta 1259 milligrammaa litrassa ja UKP-ajolla 1122 milligrammaa litrassa eli ero oli 137 milligrammaa litrassa. Toivakaisen (2015c) mukaan aktiivilieteprosessissa poistettavissa ovat kaikki biologisesti hajoavat COD-fraktiot, biologisesti hyvin hitaasti tai ei lainkaan hajoavasta COD:sta kiintoaineessa oleva COD sekä adsorboituva suurimolekyylinen COD. Tämän periaatteen mukaan ilmastusaltaaseen tulevasta vedestä aktiivilieteprosessissa poistettavaa COD:ta (HMW bCOD, LMW bCOD ja HMW nsCOD [ads]) liukoisesta COD:sta NBSK-ajolla oli 827 milligrammaa litrassa ja UKP-ajolla 674 milligrammaa litrassa. Liukoista ei-hajoavaa COD:ta, sisältäen suurimolekyylisen ja pienimolekyylisen heikosti adsorboituvan COD:n, oli ilmastusaltaaseen tulevasta NBSK-ajolla 432 milligrammaa litrassa ja UKP-ajolla 447 milligrammaa litrassa.



Kuva 35. Toihan Oy:n tuottamat ilmastusaltaaseen tulevan COD-fraktiot pitoisuuksina NBSK- ja UKP-ajolla liukoisesta COD:sta (Toivakainen 2022, Peuhkurinen 2024)

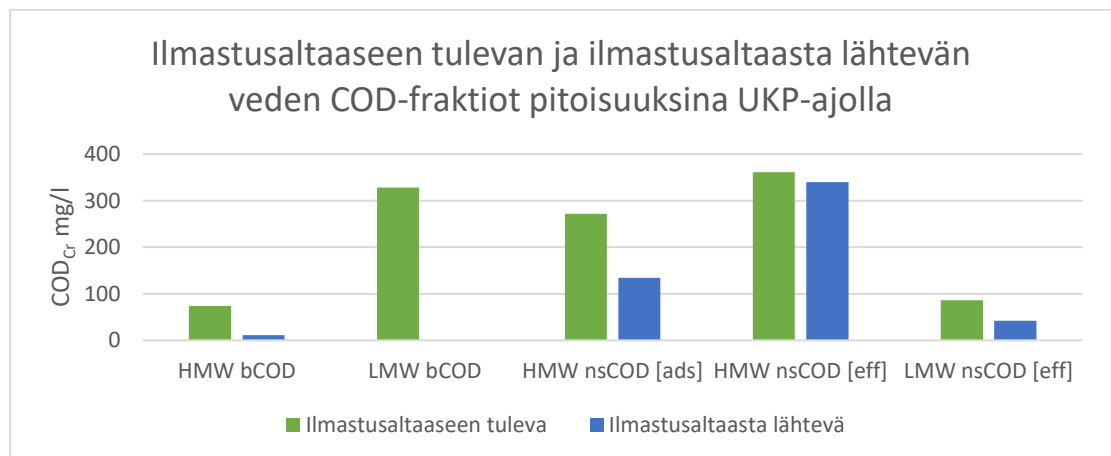
Edellä mainitut tulokset ovat esitetty myös prosenttiosuuksina kuvassa 36. Kuvasta 36 on havaittavissa, että aktiivilieteprosessissa poistettavaa COD:ta (HMW bCOD, LMW bCOD ja HMW nsCOD [ads]) NBSK- ajolla oli 66 prosenttia ja UKP-ajolla 60 prosenttia. Siten päästönä toimivaa liukoista ei-hajoavaa COD:ta (HMW nsCOD [eff] ja LMW nsCOD [eff]) oli NBSK-ajolla 34 prosenttia ja UKP-ajolla 40 prosenttia.



Kuva 36. Toihan Oy:n tuottamat ilmastusaltaaseen tulevan veden COD-fraktiot prosenttiosuuksina NBSK- ja UKP-ajolla liukoisesta COD:sta (Toivakainen 2022, Peuhkurinen 2024)

Kuvasta 37 voidaan tulkita COD:n eri fraktioiden reduktoitumista ilmastusaltaassa UKP-ajolla, kun verrataan ilmastusaltaaseen tulevia ja sieltä lähteviä COD-fraktioita. Aktiivilieteprosessissa hajoavista jakeista biologisesti hajoavaa, liukoista suurimolekyylistä COD:ta on ilmastusaltaaseen tulevassa vedessä vähiten ja siitä poistuu ilmastusaltaassa 85 prosenttia (63 mg/l). Aktiivilieteprosessissa hajoavista jakeista ilmastusaltaaseen tulevassa vedessä on eniten biologisesti hajoavaa, liukoista pienimolekyylistä COD:ta ja se poistuu

ilmastusaltaassa kokonaan. Biologisesti hyvin hitaasti tai ei lainkaan hajoavaa adsorboituvaa COD:ta on ilmastusaltaaseen tulevassa vedessä aktiivilieteprosessissa hajoavista jakeista toiseksi eniten. Adsorboituvasta COD:sta poistuu ilmastusaltaassa 51 prosenttia (138 mg/l). Päästönä toimivista liukoisesta ei-hajoavasta, suurimolekyylirikkoisesta, heikosti adsorboituvasta COD:sta poistuu ilmastusaltaassa 6 prosenttia (21 mg/l) ja liukoisesta, ei-hajoavasta, pienimolekyylirikkoisesta heikosti adsorboituvasta COD:sta 51 prosenttia (44 mg/l). Aktiivilieteprosessissa poistuvista jakeista poistuu ilmastusaltaassa siis 78 prosenttia (529 mg/l) ja liukoisesta, ei-hajoavasta COD:sta 15 prosenttia (65 mg/l) UKP-ajolla.

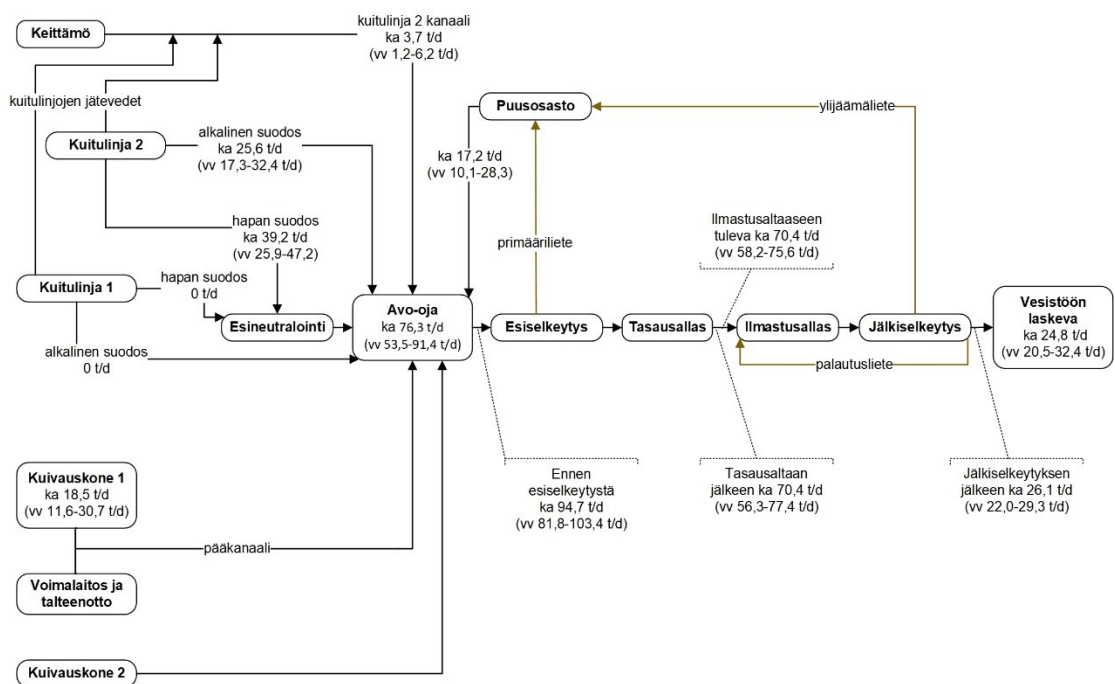


Kuva 37. Toihan Oy:n tuottamat ilmastusaltaaseen tulevan ja ilmastusaltaasta lähtevän veden COD-fraktiot pitoisuuksina UKP-ajolla liukoisesta COD:sta (Peuhkurinen 2024)

7.3 Tehtaan COD-tase valkaisemattoman havupuusellun ajolla

Työn yhtenä tavoitteena oli tuottaa taselaskelma tehtaan COD-tuloksista valkaisemattoman havupuusellun ajolla, mutta käytännössä taselaskelmaa ei pystytty tuottamaan sillä tarkkuudella kuin alun perin oli suunniteltu. Näytteenottotavat sekä näytteenottosykli vaihtelivat eri näytteenottopisteiden välillä, mikä aiheutti sen, ettei eri kohdissa tehdasta syntyvien jätevesijakeiden yhteenlaskettu COD-tulos täsmännyt avo-ojan veden COD-tulokseen. Avo-ojan veden COD-tulokset olivat 2–3 vuorokauden keräilynäytteistä, kuitulinja 2:n valkaisun suodoksilla viikon keräilynäytteistä, kuivauskone 1:n nollavedellä ja kuitulinja 2:n kanaalilla pistonäytteistä. Erityisesti kuivauskone 1:n nollavedessä ja kuitulinja 2:n kanaalivesissä voi olla sellaista vaihtelua, joka ei tule esiin pistoina otetuissa näytteissä.

Kuvassa 38 on suuntaa antava kokonaiskuva tehtaan COD-taseesta valkaise-mattoman havupuusellun ajolla. Kuvaan on koostettu eri näytteenottopisteiden COD-tulosten keskiarvot sekä vaihteluväli (minimi-maksimi). Kuvasta 38 voidaan nähdä, että suurimmat COD:n lähteet olivat kuitulinja 2:n valkaisu-suodokset sekä kuivauskone 1:n nollavesi. Pääkanaalin vesiä eikä voimalaitok-selta ja talteenotosta tulevia vesiä seurattu tämän opinnäytetyön puitteissa. Avo-ojaan tulevien eri jakeiden tuottaman COD:n yhteismäärän perusteella voidaan päätellä, että edellä mainituista kohteista ei juurikaan tullut COD:ta jä-tevesiin.



Kuva 38. Tehtaan jätevesien COD-tase UKP-ajolla. Lyhenteet ka = keskiarvo ja vv = vaihteluväli. Kuva on suurempana liitteissä.

8 POHDINTA

Kuivauskone 1:n muuttuneet vesikierrrot UKP-ajolla vaikuttivat nollaveden COD-tasoihin nostavasti. Kuivauskone 1:n nollavesi oli noin 40 prosenttia COD-pitoisempaa UKP-ajolla verrattuna NBSK-ajoon. Myös liukoisen COD:n tulokset olivat suurempia UKP-ajolla. Tämä yhdessä suuremman virtaaman kanssa nosti UKP-ajon COD-kuormaa merkittävästi suuremmaksi verrattuna NBSK-ajoon. Kuivauskone 1:n nollaveden COD ei kuitenkaan ole päästöjen aiheuttajana merkittävä tekijä, sillä suurin osa, yli 90 prosenttia ajotavasta riippumatta, sen COD:sta on kiintoaineessa olevaa ja siten jätevedenkäsittelyssä poistettavissa. Toihan Oy:n tuottaman COD-fraktioiden perusteella kuivauskone 1:n nollaveden liukoisesta COD:sta yhteensä 3 prosenttia oli päästönä toimivaa ei-hajoavaa COD:ta. Saatujen tulosten luotettavuutta heikentää kummankin ajotavan pienet otannat sekä erityisesti UKP-ajolla liukoisen COD:n tulosten suuri hajonta, joka todennäköisesti johtuu vaihtelusta ajotilanteessa ja COD-kuormassa virtausmittariin liittyvästä epätarkkuudesta. Tulevaisuudessa olisi hyvä selvittää miten kuivauskoneen nollaveden COD:n eri fraktiot eroavat UKP- ja NBSK-ajon välillä sekä kummalla ajotavalla liukoisen, ei-hajoavan COD:n osuus on suurempi. Ilman tätä vertailua on vaikea päätellä kasvaako liukoisen, ei-hajoavan COD:n osuus nollavedessä esimerkiksi valkaisemattoman havupuusellun suuremman ligniinipitoisuuden vuoksi.

Kuitulinja 2:n valkaisun alkalisen suodoksen COD-kuorma UKP-ajon aikana tilastollisesti merkitsevästi korkeampi NBSK-ajoon verrattuna. Kuitulinjalla 1:llä ajettava UKP-massa ei vaikuta kuitulinja 2:n alkaliseen suodokseen, mutta alkalisen suodoksen korkeampi COD-kuorma UKP-ajolla on kuitenkin huomioitava tehtäessä vertailua eri ajotapojen välillä myöhempänä tulevissa jätevedenkäsittelyn vaiheissa.

Kuitulinja 2:n valkaisun happamaan suodokseen kuitulinja 1:n UKP-ajo sen sijaan vaikuttaa, sillä UKP-ajon aikana näytepisteellä on mukana kuitulinja 2:n klooridioksidivaiheiden suodoksien lisäksi kuitulinja 1:n lämmönvaihtimilta tuleva sekundäärilauhde. Poikkeavan arvon sisältävässä aineistossa oli tilastollisesti merkitsevä ero eri ajotapojen välillä ainoastaan COD-pitoisuudessa. Poikkeavan arvon poistamisen jälkeen kuitulinja 2:n valkaisun happaman suo-

doksen COD-tasoissa oli tilastollisesti merkitsevä ero sekä COD-pitoisuudessa että -kuormassa. UKP-ajon korkeammat COD-tulokset selittyvät sekundäärilauhteen tuomalla COD-lisällä valkaisuun happamaan suodokseen. UKP-ajolla COD:ta oli kuitulinja 2:n happamassa suodoksessa keskiarvojen perusteella laskettuna COD-pitoisuudessa 10 prosenttia enemmän ja COD-kuormassa 19 prosenttia enemmän. Suhteellisesti suurempi nousu COD-kuormassa selittyy sekundäärilauhteen myötä lisääntyneellä virtaamalla.

Avo-ojan COD-pitoisuudessa ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa eri ajotapojen välillä. NBSK-ajon suurempi virtaama tuotti tilastollisesti merkitsevän eron COD-kuormaan. UKP-ajon NBSK-ajoa pienempi virtaama selittyy kuitulinja 1:n valkaisu vaiheiden ja niihin liittyvien pesuvaiheiden poisjäännillä. Kuitulinja 1:n valkaisu vaiheiden poisjäännin perusteella voisi olettaa, että avo-ojan veden COD-pitoisuudet olisivat olleet tilastollisesti merkitsevästi pienempiä UKP-ajolla. UKP-ajon aikana avo-ojan veden COD-pitoisuutta kuitenkin nostaa tehtaan jätevesiin poistuva sekundäärilauhde ja kuivauskone 1:n nollavesi. Saatujen tulosten luotettavuutta heikentää NBSK-ajon ajalta pieni otanta.

Puuosaston COD-tuloksissa ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa ajotapojen välillä, mikä onkin looginen tulos sillä toimintaolosuhteet puuosastolla eivät poikkea sen mukaan ajetaanko valkaistua vai valkaisematonta havupuusellua. Saatujen tulosten luotettavuutta heikentää NBSK-ajon pieni otanta ja kummallakin ajotavalla erittäin suuret hajonnat. Tulosten perusteella voidaan päätellä, että laskennallinen menetelmä puuosaston COD-jakeen selvittämiseksi ei ole kaikista luotettavin vaihtoehto.

Ennen esiselkeytintä olevan näytteenottopisteen veden COD-kuorman tilastollisesti merkitsevä ero johtuu NBSK-ajon suuremmasta virtaamasta. Esiselkeytyksessä COD:sta redukoituu kummallakin ajotavalla reilu 25 prosenttia. UKP-ajolla kiintoaineessa olevasta COD:sta redukoituu laskennallisesti esiselkeytyksessä sekä tasausaltaassa 73 prosenttia ja liukoisesta COD:sta 13 prosenttia. NBSK-ajolta ei ollut ennen esiselkeytystä ja tasausaltaan jälkeen olevilta näytteenottopisteiltä COD-tuloksia, joissa olisi eroteltu kokonais-COD ja liukoinen COD. Koska kummallakin ajotavalla COD:sta poistui samansuuruisen osuus verrattuna ennen esiselkeytystä ja tasausaltaan jälkeistä tulosta,

voidaan olettaa reduktion tapahtuvan samanlaisissa COD-fraktioissa kummallakin ajotavalla eli suurelta osin kiintoaineessa olevassa COD:ssa ja pienessä määrin liukoisessa COD:ssa.

Toihan Oy:n tuottaman COD-fraktioiden perusteella UKP-ajolla ilmastukseen tulevassa jakeessa on enemmän liukoista, ei-hajoavaa COD:ta (40 prosenttia) kuin NBSK-ajolla (34 prosenttia). UKP-ajon suurempaa liukoisen, ei-hajoavan COD:n osuutta saattaa selittää UKP-ajolla jätevesiin kuitulinja 1:n lämmönvaihtimilta tuleva sekundäärilauhde. Vertailtaessa Toihan Oy:n tuottamaa COD-fraktiointia ilmastusaltaaseen tulevasta ja ilmastusaltaasta lähtevästä UKP-ajolla; aktiivilieteprosessissa hajoavista COD-fraktioista poistuu 78 prosenttia ja liukoisesta, ei hajoavasta COD:stakin 15 prosenttia. NBSK-ajolta ilmastusaltaasta lähtevästä ei ole Toihan Oy:n tuottamaan COD-fraktiointia. Enocellin tehtaan laboratorion tekemien COD-määritysten tilastollisessa vertailussa havaittiin, että ilmastusaltaasta lähtevässä oli tilastollisesti merkitsevästi enemmän liukoista COD:ta NBSK-ajolla. Tämän perusteella voidaan epäillä, että NBSK-ajolla liukoisten biologisesti hajoavan ja ei-hajoavan COD:n fraktiot saattavat olla epäedullisemmat aktiivilieteprosessia ajatellen. Saatujen tulosten luotettavuutta kuitenkin heikentää kummaltakin ajotavalta pieni otanta.

Tilastollisesti merkitsevä ero UKP- ja NBSK-ajojen välillä säilyi jälkiselkeytyksen jälkeisen ja vesistöön laskevan veden COD-pitoisuuksissa ja -kuormissa. NBSK-ajon aikana jälkiselkeytyksen jälkeinen COD-pitoisuus oli 12 prosenttia korkeampi ja COD-kuorma 31 prosenttia korkeampi verrattuna UKP-ajon COD-tuloksiin. Vesistöön laskevassa vedessä NBSK-ajon COD-pitoisuus oli 12 prosenttia korkeampi ja COD-kuorma 29 prosenttia korkeampi verrattua UKP-ajon COD-tuloksiin.

8.1 Johtopäätökset

Yhteenvedona voidaan todeta, että UKP-ajolla COD-tasot olivat alhaisemmat kuin NBSK-ajolla. UKP-ajolla paljon COD-päästöjä tuottavaa valkaisu ei ole. Cabreran (2017, 127) mukaan sellun valkaisu tuottaa jopa 60 prosenttia sellutehtaan COD-päästöistä. Tässä työssä ero eri ajotapojen välillä ei ollut näin suuri, koska UKP-ajon aikaan kuitulinja 2 ajoi NBSK-massaa ja tämän lisäksi kuivauskone 1:n nollavesi sekä kuitulinja 2:n happamassa suodoksessa sekundäärilauhde toivat oman COD-lisänsä jätevesiin. Tässä työssä ei selvitetty sekundäärilauhteen COD-fraktioita, joten niiden tutkiminen jatkossa olisi hyödyllistä. Sekundäärilauhteen COD-fraktiointi voisi auttaa selvittämään, onko UKP-ajolla ilmastukseen tulevan veden NBSK-ajoa korkeampi liukoinen, ei-hajoava COD peräisin sekundäärilauhteesta.

Jos jatkossa halutaan tuottaa tarkka COD-taselaskelma, tulee sen näytteenotossa pyrkiä minimoimaan mahdolliset virhelähteet yhdenmukaistamalla näytteenotto keräilyksi samalla tiheydellä sekä keräilyjaksolla eri näytteenotopisteillä. Virtaaman perusteella lasketuissa COD-kuormissa on huomioitava mahdolliset epätarkkuudet virtausmittareiden toiminnassa, sillä ne voivat aiheuttaa virheitä laskentatuloksiin. Tilastollisen vertailun kannalta otantakoot ($n=8-31$) olivat pieniä, mikä osaltaan voi toimia virhelähteenä. On myös huomioitava, että alle kuukauden kestänyt näytteenottojakso UKP-ajolta on varsin lyhyt aktiivilieteprosessin toimintaan nähden. Ilmastusaltaan lieteikä vaihtelee ajoparametrien mukaan 15–30 vuorokauden välillä ja siten ainakin osan aikaa UKP-ajon näytteenottoajanjaksosta ilmastusaltaan liete on ollut peräisin NBSK-ajolta, mikä taas voi vaikuttaa erityisesti jälkiselkeytyksen jälkeisen ja vesistöön laskevan veden COD-tuloksiin. Jos halutaan tuottaa yleistettävää tietoa UKP- ja NBSK-ajojen COD-tasojen eroista, tulisi UKP-ajon ja näytteenottojakson olla tässä työssä käytettyä pidempi.

LÄHTEET

- Assmann, C., Scott, A. & Biller, D. 2017. Online total organic carbon (TOC) monitoring for water and wastewater treatment plants processes and operations optimization. *Drinking Water Engineering and Science*, 61–68. Verkkolehti. Saatavissa: <https://doi.org/10.5194/dwes-1nolla61-2017> [viitattu 14.1.2025].
- Baraňao, P. & Hall, E. 2004. Modelling carbon oxidation in pulp mill activated sludge systems: calibration of Activated Sludge Model No 3. *Water Science & Technology* 3, 1–10. Verkkolehti. Saatavissa: <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0151> [viitattu 27.1.2025]
- Cabrera, M. 2017. Pulp Mill Wastewater: Characteristics and Treatment. Teoksessa Farooq, R. & Ahmad, Z. (toim.) *Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery*. Croatia: INTECH d.o.o., 119-139.
- Choi, Y-Y., Baek, S-R., Kim, J-I., Choi, J-W., Hur, J., Lee, T-U., Park, C-J. & Lee, B. 2017. Characteristics and Biodegradability of Wastewater Organic Matter in Municipal Wastewater Treatment Plants Collecting Domestic Wastewater and Industrial Discharge. *Water* 6, 1–12. Verkkolehti. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/w9060409> [viitattu 27.1.2025]
- Dahlman, O. & Mörck, R. 1993. Chemical composition of the organic material in bleached kraft mill effluents. Teoksessa Södergren, A. (toim.) *Bleached pulp mill effluents. Composition, fate and effects in the Baltic Sea. Final Report from Environmental/Cellulose II*. Swedish Environmental Protection Agency Report 4047.
- Dhanjai, Sinha, A., Zhao, H., Chen, J. & Mugo, S. 2019. Water Analysis - Determination of Chemical Oxygen Demand. Teoksessa Worsfold, P., Poole, C., Townshend, A. & Miró, M. (toim.) *Encyclopedia of Analytical Science*. 3. painos. Cambridge: Academic Press, 258-270. E-kirja. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-nolla12-409547-2.14517-2> [viitattu 14.1.2025].
- Enocellin laboratoriotyöntekijä. 2024. Haastattelu 3.9.-20.12.2024. Stora Enso Oyj. Enocellin tehdas.
- Franta, J., Helmreich, B., Pribyl, M., Adamieta, E. & Wilderer, P. 1994. Advanced Biological Treatment of Paper mill Waste Water: Effects of Operating Conditions on COD Removal and Production of Soluble Organic Compounds in Activated Sludge Systems. *Water Science & Technology* 3, 199-207.
- Geerdink, R., van den Hurk, R. & Epema, O. 2017. Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. *Analytica Chimica Acta*, 1–11. Verkkolehti. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.009> [viitattu 14.1.2025]
- Holmlund, K. & Parviainen, K. 2000. Evaporation of black liquor. Teoksessa Gullichsen, J., Paulapuro, H. & Fogelholm, C-J. (toim.) *Papermaking Science and Technology, Book 6B. Chemical Pulping*. Jyväskylä: Gummerus Printing.

ISO 15705. 2002 Water quality — Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) — Small-scale sealed-tube method.

Koivuranta, E. 2022. Chemical recovery. Chemical Processing of Biomasses -kurssi. Oulun yliopisto. 1.8.2022–31.3.2023. Luentomoniste.

Korkalainen, R. 2019. KEMIALLINEN HAPEN KULUTUS COD_{Cr}, HACH. Työohje. Päivitetty 17.8.2023. Stora Enso Oyj. Enocellin tehdas.

Kvantitatiivisen tutkimuksen verkkokäsikirja. 2021. Graafinen esitys (kuviot). WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.fsd.tuni.fi/fi/palvelut/menetelma-opetus/kvanti/kuviot/kuviot/> [viitattu 14.3.2025].

Laukkanen, T. 2015. Aktiivilieteprosessin toiminta ja sen optimointi. Metsäteollisuuden jätevesien käsittely -kurssi. 11.-12.11.2015 Lappeenranta. POHTO Oy. Kurssikirja.

Liimatainen, H. 2022. Sulphate cooking. Chemical Processing of Biomasses -kurssi. Oulun yliopisto. 1.8.2022–31.3.2023. Luentomoniste.

MarkWideResearch. 2025. Unbleached Kraft Pulp Market Analysis- Industry Size, Share, Research Report, Insights, Covid-19 Impact, Statistics, Trends, Growth and Forecast 2025-2034. E-kirja. Saatavissa: <https://markwidere-search.com/unbleached-kraft-pulp-market/> [viitattu 14.1.2025].

Mattila, R. 2021. Metsäteollisuusyhtiö Stora Enso ilmoittaa luopuvansa liukosellutuotannostaan – ei kommentoi, tehdäänkö sen Kiinaan toimittamasta sel-lusta eettisesti viskoosia. YLE. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://yle.fi/a/3-11860797> [viitattu 14.1.2025].

Mustonen, S. 2022. COD fractionation of pulp and paper mill wastewaters. Tampereen yliopisto. Ympäristö- ja energiatekniikka. Diplomityö. PDF-doku-mentti. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:tuni-202211288691> [viitattu 27.1.2025].

Niemi, V. 2024. Käyttöpäällikkö. Haastattelu 3.9.-20.12.2024. Stora Enso Oyj. Enocellin tehdas.

Ojanen, P. 2001. Metsäteollisuuslaitosten jätevedenpuhdistuksen vaihtoehdot sekä niiden toimintaan ja energiankulutukseen vaikuttavat tekijät. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus. Alueelliset ympäristöjulkaisut 185.

Orhon, D. & Cokgör, E. 1997. COD Fractionation in Wastewater Characterization – The State of the Art. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 68, 283-293. Verkkolehti. Saatavissa: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199703\)68:3<283::AID-JCTB633>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199703)68:3<283::AID-JCTB633>3.0.CO;2-X) [viitattu 27.1.2025]

Peuhkurinen, A. 2024. Jätevesien COD:n karakterisointi – Stora Enso Enocell. Tulosraportti 20.11.2024. Toihan Oy.

Pluciennik-Koropczuk, E. & Myszogra, S. 2019. New Approach in COD Fractionation Methods. *Water* 7, 1-12. Verkkolehti. Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/w11071484> [viitattu 27.1.2025]

Punta, E. 2001. Sellutehtaan modernisoinnin vaikutukset vesistöissä – muutokset jätevesien ekotoksikologisissa vaikutuksissa. Joensuun yliopisto. Maa- ja metsätieteellinen tiedekunta. Lisensiaatintyö.

Puru, T. 2015. Sellutehtaan jätevedenkäsittelyn toimintavarmuuden parantaminen. Karelia-ammattikorkeakoulu. Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma. Opinnäyte. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201502122149> [viitattu 27.1.2025].

Saunamäki, R. & Savolainen. 1998. Effluent-Free Drum Debarking. 1998 Environmental Conference Proceedings. TAPPI Press, 247-259.

Seppälä, M., Klemetti, U., Kortelainen, V-M., Lyytikäinen, J., Siitonen, H. & Siironen, R. 2005. Paperimassan valmistus. 2-3. painos. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy.

Stanyer, D. 1997. Modelling Carbon Oxidation in Pulp Mill Activated Sludge Systems: Determining Model Parameters. The University of British Columbia. Department of Civil Engineering. Master of Applied Science Thesis. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://open.library.ubc.ca/media/stream/pdf/831/1.0050289/1> [viitattu 27.1.2025].

Stora Enso. 2025a. Enocellin tehdas. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.storaenso.com/fi-fi/about-stora-enso/stora-enso-locations/enocell-mill> [viitattu 14.1.2025].

Stora Enso. 2025b. Stora Enson valkaisematon sellu (UKP). Saatavissa: <https://www.storaenso.com/fi-fi/products/market-pulp/unbleached-kraft-pulp> [viitattu 14.1.2025].

Taanila, A. 2013a. P-arvo. Akin menetelmäblogi. WWW-dokumentti. Päivitetty 25.10.2013. Saatavissa: <https://tilastoapu.wordpress.com/2012/02/14/p-arvo/> [viitattu 14.3.2025].

Taanila, A. 2013b. Ruutu- ja janakaavio. Akin menetelmäblogi. WWW-dokumentti. Päivitetty 2.2.2019. Saatavissa: <https://tilastoapu.wordpress.com/2013/05/02/laatikkokaavio/> [viitattu 14.3.2025].

Tieteen termipankki. 2025a. Inkubointi. WWW-dokumentti. Päivitetty 3.1.2025. Saatavissa: <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/inkubointi> [viitattu 19.3.2025].

Tieteen termipankki. 2025b. Chemical oxygen demand. WWW-dokumentti. Päivitetty 3.1.2025. Saatavissa: <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/chemical%20oxygen%20demand> [viitattu 19.3.2025].

Toczyłowska-Mamińska, R. 2017. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78, 764–772. Verkkojulkaisu. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.021> [viitattu 27.1.2025]

Toivakainen, S. 2015a. Aktiivilietelaitoksen ajo- ja häiriötilanteet. Toihan Oy. Metsäteollisuuden jätevesien käsittely -kurssi. 11.-12.11.2015 Lappeenranta. POHTO Oy. Kurssikirja.

Toivakainen, S. 2015b. Metsäteollisuuden jätevesien käsittely -kurssi. Toihan Oy. 11.-12.11.2015 Lappeenranta. POHTO Oy. Kurssikirja.

Toivakainen, S. 2015c. Poistovesien käsittelyn peruseriaatteet ja laitokselle tuleva kuormitus. Toihan Oy. Metsäteollisuuden jätevesien käsittely -kurssi. 11.-12.11.2015 Lappeenranta. POHTO Oy. Kurssikirja.

Toivakainen, S. 2022. Jätevesien COD:n karakterisointi – SE Enocell 28.6.2022. Tulosraportti 29.7.2022. Toihan Oy.

Ukkonen, M. 2005. Metsäteollisuuden jätevesien häiriöpäästöt ja niihin varautuminen - CASE: Kaakkois-Suomi. KAAKKOIS-SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUS. Alueelliset ympäristöjulkaisut 388. Valkeala: Valkealan Painokarelia Oy.

Widsten, P., Laine, J., Lahti, T. & Fräki, E. 2003. Seasonal variations in the composition and behavior in biological treatment of an effluent from an integrated pulp and paper mill. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 2, 158-161. Verkkojulkaisu. Saatavissa: <https://doi.org/10.3183/npprj-2003-18-02-p158-161> [viitattu 27.1.2025]

Ympäristölupapäätös 48/2016/1. Uimaharjun tehdaslaitosten ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen ja veden johtaminen Pielisen Rukavedestä, Joensuu.

Änäs, A. 2009. Effluent COD evaluation in a chemical pulp mill. Teknillinen korkeakoulu. Kemian ja materiaalitieteiden tiedekunta. Diplomityö. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-2020120555068> [viitattu 27.1.2025].

Ämmälä, A. 2022. Fibre line part 2. Chemical Processing of Biomasses -kurssi. Oulun yliopisto. 1.8.2022–31.3.2023. Luentomoniste.

KUVALUETTELO

Kuva 1. COD-fraktiot suoraan lainaten Toihan Oy:n mukaan (Toivakainen 2015c, 2022)

Kuva 2. Jätevedenkäsittelyn osayksiköt ja näytteenottopisteet (AO=avo-oja, EE=ennen esiselkeytintä, TJ=tasausaltaan jälkeen, IT=ilmastusaltaaseen tuleva, IL=ilmastusaltaasta lähtevä, JS=jätkiselkeytyksen jälkeen ja VL=vesistöön laskeva)

Kuva 3. Kuivauskone 1:n nollaveden kokonais-COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=11, ka 1549,36 mg/l, s 383,16 ja UKP n=9, ka 2165,33 mg/l, s 539,20)

Kuva 4. Kuivauskone 1:n nollaveden kokonais-COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=11, ka 4,74 t/d, s 1,23 ja UKP n=9, ka 18,50 t/d, s 6,35)

Kuva 5. Kuivauskone 1:n nollaveden liukoisen COD:n pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=11, ka 87,2 mg/l, s 23,21 ja UKP n=9, ka 193,09 mg/l, s 106,92)

Kuva 6. Kuivauskone 1:n nollaveden liukoisen COD:n kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=11, ka 0,27 t/d, s 0,09 ja UKP n=9, ka 1,58 t/d, s 0,79)

Kuva 7. Kuitulinja 2:n valkaisuun alkalisen suodoksen COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 2092,71 mg/l, s 465,67 ja UKP n=25, ka 2321,96 mg/l, s 299,75)

Kuva 8. Kuitulinja 2:n valkaisuun alkalisen suodoksen COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 21,94 t/d, s 6,61 ja UKP n=25, ka 25,55 t/d, s 5,12)

Kuva 9. Kuitulinja 2:n valkaisuun happaman suodoksen COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 1663,06 mg/l, s 604,65 ja UKP n=25, ka 1484,44 mg/l, s 59,50)

Kuva 10. Kuitulinja 2:n valkaisuun happaman suodoksen COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 40,76, s 17,93 ja UKP n=25, ka 39,20, s 6,69)

Kuva 11. Kuitulinja 2:n valkaisuun happaman suodoksen COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=24, ka 1344,29 mg/l, s 85,37 ja UKP n=25, ka 1484,44 mg/l, s 59,50) ilman poikkeavaa arvoa

Kuva 12. Kuitulinja 2:n valkaisuun happaman suodoksen COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=24, ka 32,96 t/d, s 8,80 ja UKP n=25, ka 39,20 t/d, s 6,69) ilman poikkeavaa arvoa

Kuva 13. Avo-ojan veden COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=8, ka 1389,25 mg/l, s 77,57 ja UKP n=21, ka 1377,90 mg/l, s 145,99)

Kuva 14. Avo-ojan veden COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=8, ka 90,79 t/d, s 5,89 ja UKP n=21, ka 76,33 t/d, s 10,27)

Kuva 15. Puuosastolta tulevan veden COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=8, ka 178,25 mg/l, s 176,96 ja UKP n=12, ka 124,08 mg/l, s 107,17)

Kuva 16. Puuosastolta tulevan veden COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=8, ka 21,28 t/d, s 13,10 ja UKP n=12, ka 17,22 t/d, s 5,60)

Kuva 17. COD-pitoisuudet ennen esiselkeytintä NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=29, ka 1509,72 mg/l, s 165,74 ja UKP n=21, ka 1533,86 mg/l, s 59,04)

Kuva 18. COD-kuormat ennen esiselkeytintä NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=29, ka 107,1 t/d, s 16,87 ja UKP n=21, ka 94,71 t/d, s 5,91)

Kuva 19. COD-pitoisuudet tasausaltaan jälkeen NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 1138,48 mg/l, s 103,81 ja UKP n=21, ka 1164,71 mg/l, s 82,06)

Kuva 20. COD-kuormat tasausaltaan jälkeen NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 79,76 t/d, s 11,94 ja UKP n=21, ka 70,45 t/d, s 6,73)

Kuva 21. Ilmastusaltaasta lähtevän veden kokonais-COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=10, ka 4202,60 mg/l, s 227,55 ja UKP n=12, ka 4250,83 mg/l, s 350,57)

Kuva 22. Ilmastusaltaasta lähtevän veden liukoisen COD:n pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=10, ka 499,20 mg/l, s 34,42 ja UKP n=12, ka 439,92 mg/l, s 45,78)

Kuva 23. COD-pitoisuudet jälkiselkeytyksen jälkeen NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 498,71 mg/l, s 41,07 ja UKP n=21, ka 443,90 mg/l, s 37,92)

Kuva 24. COD-kuormat jälkiselkeytyksen jälkeen NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 34,19 t/d, s 5,01 ja UKP n=21, ka 26,08 t/d, s 2,63)

Kuva 25. Vesistöön laskevan veden COD-pitoisuudet NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 483,23 mg/l, s 16,80 ja UKP n=22, ka 430,32 mg/l, s 18,03)

Kuva 26. Vesistöön laskevan veden COD-kuormat NBSK- ja UKP-ajolla (NBSK n=31, ka 32,07 t/d, s 3,96 ja UKP n=22, ka 24,82 t/d, s 3,13)

Kuva 27. Yhteenveto eri näytteenottopisteiden COD-pitoisuuksien keskiarvoista keskihajontoineen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näytteenottopisteen COD-tuloksissa merkitty asteriskilla. Ilmastusaltaasta lähtevä jätetty pois kuvaajasta visuaalisen vertailun helpottamiseksi. Näytteenottopisteiden lyhenteet: KU 1 nollavesi = kuivauskone 1:n nollavesi, VA2A = kuitulinja 2:n valkaisun alkalinen suodos, VA2H = kuitulinja 2:n valkaisun hapan suodos, AO = avo-oja, PU = puuosasto, EE = ennen esiselkeytintä, TJ = tasausaltaan jälkeen, JS = jälkiselkeytyksen jälkeen ja VL = vesistöön laskeva.

Kuva 28. Yhteenveto eri näytteenottopisteiden COD-kuormien keskiarvoista keskihajontoineen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näytteenottopisteen COD-tuloksissa merkitty asteriskilla. Ilmastusaltaasta lähtevä jätetty pois kuvaajasta visuaalisen vertailun helpottamiseksi. Näytteenottopisteiden lyhenteet: KU 1 nollavesi = kuivauskone 1:n nollavesi, VA2A = kuitulinja 2:n alkalinen suodos, VA2H = kuitulinja 2:n hapen suodos, AO = avo-oja, PU = puuosasto, EE = ennen esiselkeytintä, TJ = tasausaltaan jälkeen, JS = jälkiselkeytyksen jälkeen ja VL = vesistöön laskeva.

Kuva 29. Kuivauskone 1:n nollaveden COD-pitoisuuksien keskiarvot keskihajontoineen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näytteenottopisteen COD-tuloksissa merkitty asteriskilla.

Kuva 30. Kuivauskone 1:n nollaveden COD-kuormien keskiarvot keskihajontoineen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näytteenottopisteen COD-tuloksissa merkitty asteriskilla.

Kuva 31. Ilmastusaltaasta lähtevän veden COD-pitoisuuksien keskiarvot keskihajontoineen NBSK- ja UKP-ajolla. Eri ajotapojen välinen tilastollisesti merkitsevä ero ($p < 0,05$) näytteenottopisteen COD-tuloksissa merkitty asteriskilla.

Kuva 32. Kiintoaineessa oleva ja liukoinen COD näytteenottopisteiden COD-pitoisuuksien keskiarvoina Enocellin tehtaan laboratorion määrittämänä. Näytteenottopisteiden lyhenteet: KL2 kanaali = kuitulinja 2:n kanaali, KU 1 nollavesi = kuivauskone 1:n nollavesi, AO = avo-oja, EE = ennen esiselkeytintä, TJ = tasausaltaan jälkeen, IT = ilmastusaltaaseen tuleva, IL = ilmastusaltaasta lähtevä ja JS = jälkiselkeytyksen jälkeen.

Kuva 33. Kiintoaineessa oleva ja liukoinen COD näytteenottopisteiden COD-kuormien keskiarvoina Enocellin tehtaan laboratorion määrittämänä. Näytteenottopisteiden lyhenteet: KL2 kanaali = kuitulinja 2:n kanaali, KU 1 nollavesi = kuivauskone 1:n nollavesi, AO = avo-oja, EE = ennen esiselkeytintä, TJ = tasausaltaan jälkeen, IT = ilmastusaltaaseen tuleva, IL = ilmastusaltaasta lähtevä ja JS = jälkiselkeytyksen jälkeen.

Kuva 34. Toihan Oy:n tuottamat kuivauskone 1:n nollaveden COD-fraktiot prosenttiosuuksina liukoisesta COD:sta (144 mg/l) UKP-ajolla (Peuhkurinen 2024)

Kuva 35. Toihan Oy:n tuottamat ilmastusaltaaseen tulevan COD-fraktiot pitoisuuksina NBSK- ja UKP-ajolla liukoisesta COD:sta (Toivakainen 2022, Peuhkurinen 2024)

Kuva 39. Toihan Oy:n tuottamat ilmastusaltaaseen tulevan COD-fraktiot prosenttiosuuksina NBSK- ja UKP-ajolla liukoisesta COD:sta (Toivakainen 2022, Peuhkurinen 2024)

Kuva 37. Toihan Oy:n tuottamat ilmastusaltaaseen tulevan ja ilmastusaltaasta lähtevän veden COD-fraktiot pitoisuuksina UKP-ajolla liukoisesta COD:sta (Peuhkurinen 2024)

Kuva 40. Tehtaan jätevesien COD-tase UKP-ajolla. Lyhenteet ka = keskiarvo ja vv = vaihteluväli. Kuva on suurempana liitteissä.

