

Emmi Kuusitunturi

SELLUTEHTAAN JÄTEVEDEN
ESIKÄSITTELYN VAIKUTUS AOX:N
HAJOAMISEEN

Case: Stora Enso Imatran Tehtaat

Opinnäytetyö
Ympäristötekniologia


Lokakuu 2014




MAMK

University of Applied Sciences

KUVAILULEHTI

		Opinnäytetyön päivämäärä 5.10.2014
Tekijä Emmi Kuusitunturi	Koulutusohjelma ja suuntautuminen Ympäristöteknologia	
Nimeke Sellutehtaan jäteveden esikäsittelyn vaikutus AOX:n hajoamiseen		
Tiivistelmä EU-ympäristömerkin tarkoituksena on kertoa puolueettomasti ja luotettavasti tuotteen ympäristöystävällisyydestä. Stora Enson graafisille kartongeille Ensocoat ja Chromocard myönnettiin EU-ympäristömerkki vuonna 2014. Stora Enson asiakkaiden kiinnostus kyseistä merkkiä kohtaan on lisääntynyt viime vuosina ja sen odotetaan lisääntyvän edelleen tulevaisuudessa. Yksi merkin haastavimmista kriteereistä koskee tuotteen valmistuksen aikana syntyneiden jätevesien AOX:n (Adsorbable organic halogens) määrää. Stora Enson Imatran tehtailla AOX-pitoisuutta on pyritty vähentämään monin eri tavoin. Orgaaniset halogeeniyhdisteet (AOX) ovat myrkyllisiä, pitkäikäisiä ja heikosti hajoavia yhdisteitä, jotka syntyvät sellun klooridioksidivalkaisun yhteydessä. Tässä opinnäytetyössä tutkittiin Stora Enso Imatran Sellutehtaan jäteveden esikäsittelyn vaikutusta AOX:n hajoamiseen. AOX:n hajoamista jätevedessä tutkittiin seuraavilla esikäsittelymenetelmällä: aika, lämpötila, pH ja Fenton-prosessi. Hajoamista seurattiin kahden vuorokauden, neljän näytteenottokerran ajan. Näytteenottopisteitä oli kuusi, neljä kuitulinjojen jätevesistä ja kaksi biologisen jätevedenpuhdistamon eri vaiheista, tasausaltaan jälkeen sekä jälkiselkeytysaltaan jälkeen. Näytteet analysoitiin Jena Multi X 2000-analysaattorilla. Näytteet analysoitiin Stora Enso Imatran Tutkimuskeskuksella. Kaikki esikäsittelymenetelmät vähensivät AOX:n määrää jätevedessä. Tehokkain AOX-yhdisteiden hajoaminen tapahtui lämpötilan noston ja ajan yhteisvaikutuksella. Tämä ei kuitenkaan olisi taloudellisesti kannattavaa, koska suuren ulkona sijaitsevan jätevesialtaan lämmittäminen talvella vaatii paljon energiaa. Kuitulinjojen jätevesinäytteiden osalta parhaimpiin tuloksiin päästiin neutraloimalla jätevesi sammuttamattomalla kalkilla, sillä AOX-yhdisteiden hajoamista tapahtui heti kalkkia lisättäessä. Näiden tutkimuksien perusteella jätevesien neutralointiaseman siirtäminen jätevedenpuhdistamolta lähemmäs kuitulinjoja olisi parhain vaihtoehto niin AOX-yhdisteiden hajoamisen suhteen, kuin taloudellisesti.		
Asiasanat (avainsanat) AOX, jätevesi, sellu, valkaisu, EU-ympäristömerkki		
Sivumäärä 32 + 2	Kieli Suomi	URN
Huomautus (huomautukset liitteistä)		
Ohjaavan opettajan nimi Marjatta Lehesvaara	Opinnäytetyön toimeksiantaja Stora Enso Imatran Tehtaat	

DESCRIPTION

		Date of the bachelor's thesis 5.10.2014
Author Emmi Kuusitunturi	Degree programme and option Environmental technology	
Name of the bachelor's thesis Preparation effect of degradation of AOX in pulp mill effluent		
Abstract EU Ecolabel certificate tells impartiality and integrity of the product environmentally friendly throughout their life-cycle. Stora Enso graphical boards Ensocoat and Chromocard was granted the Eu Ecolabel in 2014. Stora Enso customers' interest in EU ecolabel has grown in recent years and is expected to increase further in the future. One of the most challenging criteria of label relates to the quantity of AOX in effluent during the product manufacturing process. Stora Enso Imatra Mills has taken many steps to reduce AOX-concentration. Adsorbable organic halogen compounds (AOX) are toxic, persistent and poorly degradable compounds that arise in chlorine dioxide bleaching of pulp. In this bachelor's thesis was studied the effluent preparation effect on the AOX degradation in Stora Enso Imatra pulp mill. Degradation of AOX in the effluent was examined on following pre-treatment methods: time, temperature, pH and Fenton process. Degradation was followed by two days, four sampling time period. There was six sampling points four fiber lines effluents and two wastewater treatment plant effluents. The samples were analyzed by the Jena Multi X 2000 -analyzer. Sample analysis was carried out in Stora Enso Imatra Research Centre. The results showed that all pre-treatment methods reduced the AOX in effluent. The best results of degradation AOX were born in temperature increase and time interaction. This would not be economically viable, because of the large waste water pool heating requires a lot of energy. The best results of fiber lines effluents were neutralizing the effluent with calcium oxide as the degradation occurred immediately adding calcium oxide. According of this thesis, moving closer the effluent neutralization treatment plant to the fiber lines would be the best option for degradation of AOX and economically.		
Subject headings, (keywords) AOX, effluent, pulp, bleaching, EU Ecolabel		
Pages 32 + 2	Language Finnish	URN
Remarks, notes on appendices		
Tutor Marjatta Lehesvaara	Bachelor's thesis assigned by Stora Enso Imatra Mills	

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	1
2	TOIMEKSIANTAJAN ESITTELY.....	2
2.1	Stora Enso Oyj.....	2
2.2	Imatran tehtaat	2
2.3	Imatran sellu	3
3	SUOMEN METSÄTEOLLISUUDEN HISTORIA	4
4	AOX JÄTEVESISSÄ.....	5
5	AOX:N MUODOSTUMISEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ.....	8
5.1	Kappaluku.....	8
5.2	Kemiallinen hapenkulutus, COD.....	9
5.3	Valkaisuprosessin pH	9
5.4	Heksenuronihappo	9
6	YMPÄRISTÖMERKKIEN VAATIMUKSET JA TEHDYT TOIMENPITEET STORA ENSON IMATRAN TEHTAILLA.....	10
6.1	Ympäristömerkinnät	10
6.2	Tehdyt toimenpiteet AOX-kuormituksen vähentämiseksi	11
7	ESIKÄSITTELYMENETELMÄT	12
7.1	Neutralointi	12
7.2	Lämpötilan nosto	13
7.3	Fenton-prosessi	14
8	TUTKIMUSMENETELMÄT.....	15
8.1	AOX:n määrittäminen.....	15
8.2	Näytteet.....	17
8.3	Fenton-prosessi	19
9	TULOKSET	19
9.1	Neutraloinnin vaikutus jäteveden AOX-pitoisuuteen.....	19
9.2	Lämpötilan noston vaikutus jäteveden AOX-pitoisuuteen.....	21
9.3	Fenton-prosessin vaikutus jäteveden AOX-pitoisuuteen.....	24
10	JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO.....	26
10.1	Tulosten yhteenveto.....	26

10.2 Johtopäätökset.....	27
10.3 Jatkotutkimukset.....	29
LÄHTEET.....	30
LIITTEET	
1 Fenton-prosessin laskukaavat	

ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö tehtiin Stora Enson Imatran tehtaiden toimeksiannosta keväällä 2014.

Haluan kiittää Stora Enson Imatran tehtailla minua opastaneita ihmisiä, opinnäytetyöni ohjaajaa ympäristöinsinööri Teemu Klemettiä, ympäristöpäällikkö Juha Oksasta, laboratoriotyönjohtaja Alli Gröhniä, tuotantoinsinööri Joanna Rahkoa, sekä Stora Enson Karlstadin Pulp Competence Centren asiantuntija Kajsa-Stina Ohlströmiä.

Laboratoriokokeet suoritin Stora Enson Imatran Tutkimuskeskuksella, jossa minua opastivat laborantti Helena Kiiskinen ja vanhempi asiantuntija Jouni Kumpulainen. Ilman heidän opastustaan, työn käytännön osuutta ei olisi voinut suorittaa.

Lisäksi haluan kiittää Mikkelin ammattikorkeakoulun opinnäytetyöni ohjaavaa opettajaa laboratorioinsinööri Marjatta Lehesvaaraa.

Lämmin kiitos kuuluu myös perheelleni sekä ystäväilleni tuesta ja kannustuksesta opintojeni aikana.

Imatralla 5.10.2014

Emmi Kuusitunturi

SANASTO

AOX	Adsorbable organic halogens. Adsorboituvien orgaanisten klooriyhdisteiden määrä jätevedessä.
COD	Chemical Oxygen Demand, Orgaanisen aineksen mittaamiseen käytetään kemiallista hapen kulutusta. Kuvaa jätevedessä hitaasti hajoavien orgaanisten yhdisteiden aiheuttamaa hapen kulutusta
CTMP	Chemithermomechanical pulp, kemikuumahierre. Mekaaninen massa, jonka kuidutuksessa käytetty apuna kemikaaleja ja höyryä.
D0-vaihe	Sellun alkuvalkaisuvaihe, jossa klooridioksidi liuottaa jäännösligniiniä.
D1-vaihe	Sellun välivalkaisuvaihe, jonka tavoitteena on valkaista sellumassa vaaleammaksi klooridioksidin avulla ennen viimeistä D2 -valkaisuvaihetta
ECF	Elemental Chlorine Free, kloorikaasuton sellun valkaisu menetelmä, jossa valkaisuaineena käytetään esimerkiksi klooridioksidia (Cl ₂), happea (O ₂) ja vetyperoksidia (H ₂ O ₂) yhdessä tai useammassa vaiheessa
Jäännösligniini	Sellun keitossa jäljelle jäänyt ligniini, jota pyritään poistamaan erilaisilla kemikaaleilla.
Kappaluku	Kuvaa sellun keiton jälkeen sellussa olevan ligniinin määrää. Kuinka paljon 1 g massaa kuluttaa tiettyä kaliumpermanganaattiliuosta tietyissä oloissa.
kDa	Atomimassayksikkö, kilodalton on $1,66 \cdot 10^{-24}$ kg.
Ligniini	Esiintyy puussa selluloosakuitujen sidosaineena, aiheuttaa myös puun kellertävän värin. Toimii puussa selluloosakuitujen sidosaineena, jolloin puu on rakenteeltaan kova ja pysyy pystyssä.
TCF	Total Chlorine Free, kloorikemikaaliton sellun valkaisu menetelmä, jossa valkaisuaineena käytetään esimerkiksi happea (O ₂), vetyperoksidia (H ₂ O ₂) ja otsonia (O ₃).

1 JOHDANTO

Stora Enson asiakkaiden kiinnostus ympäristöä kohtaan on lisääntynyt viime vuosina ja sen odotetaan lisääntyvän myös tulevaisuudessa (Pikkarainen 2012, 3). Ympäristömerkinnät kertovat puolueettomasti tuotteiden ympäristövaikutuksista ja kilpailukyvyistä ympäristöasioissa Merkintä ilmaisee, että tuote on valmistettu mahdollisimman ympäristöä säästävasti. (Ympäristö.fi). EU-ympäristömerkki on jo saavutettu Ensocoat 190–380 g/m² kartongille graafisissa käyttötarkoituksissa. Ensocoat-kartonkia valmistaa Imatralla kartonkikone 2. (Kurvi 2014.) Yksi merkin haastavimmista kriteereistä koskee tuotteen valmistuksen aikana syntyneiden jätevesien sisältämän AOX:n määrää. EU-ympäristömerkin vaatimukset AOX:n suhteen ovat tiukentuneet maaliskuusta 2013 lähtien. Aiemman 0,2 kg/sellun massatonnin sijaan nykyiset vaatimukset ovat 0,17 kg AOX:ia/ massatonna sellua. (Pikkarainen 2012, 3.)

Esikäsittelymenetelmien tarkoituksena oli tuottaa uutta tietoa AOX-yhdisteiden hajoamisesta ajan ja käytettyjen menetelmien suhteen. Oliko eri jätevesien näytepisteiden välillä suuria eroja AOX-yhdisteiden hajoamisessa, kun kyseessä oli sama esikäsittely ja kuinka paljon aika vaikutti tutkimustuloksiin. Jotta AOX:n määrää jätevedessä voitaisiin mahdollisesti vähentää jollakin tutkituista esikäsittelymenetelmistä Imatran tehtailla.

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää Stora Enso Oyj Imatran Sellutehtaan jäteveden esikäsittelyn vaikutusta AOX:n hajoamiseen. AOX on monimutkainen parametri, joka koostuu suuresta määrästä erilaisia halogenoituja yhdisteitä. Se ilmaisee jäteveden orgaanisen halogenoidun aineksen kokonaismäärän. Orgaanisia halogeeniyhdisteitä (AOX) syntyy muun muassa sellun klooridioksidivalkaisun yhteydessä. (Heinonen & Herve 1996, 8.) Ne ovat myrkyllisiä, pitkäikäisiä ja heikosti hajoavia. Siksi niiden määrää pyritään vähentämään jäteveden puhdistusvaiheessa, ennen joutumista luonnonvesiin (WWF 2007, 10).

2 TOIMEKSIANTAJAN ESITTELY

2.1 Stora Enso Oyj

Stora Enso Oyj on yksi maailman suurimmista metsäteollisuusalan yrityksistä. Se on keskittynyt paperi-, biomateriaali-, puutuote- ja pakkausteollisuuteen. Yritys pyrkii kokoajan kehittämään toimintaansa ja tarjoamaan asiakkailleen uusia innovatiivisia, uusiutuviin materiaaleihin perustuvia ratkaisuja. Stora Enson palveluksessa työskentelee noin 28 000 henkilöä yli 35 maassa. Yrityksen asiakkaita ovat kustantamot, painotalot ja paperitukkurit sekä pakkaus-, puuseppä- ja rakennusteollisuus. (Stora Enso lyhyesti.)

Konsernin liikevaihto vuonna 2013 oli 10,5 miljardia euroa ja operatiivinen liikevoitto 578 miljoonaa euroa. Vuosittainen tuotantokapasiteetti on 5,4 miljoonaa tonnia kemiallista sellua, 11,7 miljoonaa tonnia paperia ja kartonkia, 1,3 miljardia neliometriä aaltopahvia ja 5,6 miljoonaa kuutiometriä puutuotteita. (Stora Enso lyhyesti.)

2.2 Imatran tehtaat

Stora Enson Imatran tehtaisiin kuuluu kaksi tehdasyksikköä, Kaukopää (kuva 1) ja Tainionkoski. Imatran tehtaat ovat keskittyneet nestepakkaus-, elintarvike- ja graafisten kartonkien sekä joustopakkauspaperien valmistukseen. Niitä tuotetaan itse valmistetusta sellusta ja kemikumahierteestä (CTMP) yhteensä noin miljoona tonnia vuodessa. Imatran tehtailla on neljä kartonkikonetta, yksi paperikone ja kolme muovipäällystyskonetta. Se on maailman 25. suurin paperi- ja kartonkitehdas ja maailman suurin nestepakkauskartongin valmistaja. Yli 95 % tuotannosta menee vientiin, lähinnä Eurooppaan, osa myös Kaukoitään ja Kaakkois-Aasiaan. Tehtailla työskentelee lähes 1000 työntekijää. (Stora Enso Imatran tehtaat.)



KUVA 1. Stora Enso Imatran Kaukopään tehdas (Stora Enso Imatran tehtaat 2013)

2.3 Imatran sellu

Imatran sellu on osa Stora Enson Imatran tehtaita ja se sijaitsee Kaukopään tehdasyksikössä. Imatran sellun tavoitteena on tuottaa turvallisesti ja ympäristöystävällisesti korkealaatuista valkaistua pitkä- ja lyhytkuituista sellua Imatran tehtaiden omaan käyttöön sekä ulkoisille asiakkaille. Lisäksi Imatran sellu vastaa höyryn tuotannosta ja jakelusta Imatran tehtaiden tarpeiden mukaan. (Stora Enso Imatran sellu.)

Imatran sellu koostuu kaksilinjaisesta kuorimosta, kahdesta kuitulinjasta (KL2 ja KL3), kuivauskoneesta (KU1), valkaisu- ja kemikaaliasemasta (VKA), jätevedenpuhdistamosta (VPU) sekä voimalaitoksesta (VO). Jätevedenpuhdistamolla sellutehtaiden jätevedet käsitellään biologisesti ja kartonki- sekä paperikoneiden vedet kemiallisesti. Puhdistetut jätevedet lasketaan takaisin Saimaaseen. (Stora Enso Imatran sellu.)

Kuitulinja 2 otettiin käyttöön vuonna 1976. Vuonna 2001 linjaa uusittiin ja se muutettiin koivusellulinjasta ECF-havusellulinjaksi. Se tuottaa noin 250 000 tonnia valkaistua havusulfaattimassaa vuodessa. Kuitulinja 2:n valkaisu tapahtuu kuudessa eri vaiheessa, joka koostuu klooridioksidivaiheista ja vetyperoksidivaiheista, sekä uuttovai-

heista. Kuitulinja 3 käynnistyi 2001 ja se valmistaa ECF-valkaistua lehtipuusellua. Vuosittainen tuotantomäärä on 600 000 tonnia valkaistua koivusulfaattimassaa. Kuitulinja 3:n valkaisu tapahtuu neljässä eri vaiheessa, joka niin ikään koostuu klooridioksidivaiheista, vetyperoksidivaiheista, sekä uuttovaiheista. (Stora Enso Imatran sellu.)

3 SUOMEN METSÄTEOLLISUUDEN HISTORIA

Suomen metsäteollisuuden historia ulottuu 1600-luvulle. Metsästi saatiin ruokaa, rakennusmateriaaleja, lämpöä sekä tervaa. Tervaa myytiin 200 vuoden ajan läntisille merivalloille kauppa- ja sotalaivojen kyllästysaineeksi. Suomen ensimmäinen käsipaperimylly aloitti toimintansa 1600-luvulla, jolloin myös vesisahat yleistyivät. (Metsäteollisuuden historia 2013)

Sahateollisuus kehittyi 1700-luvulla, jolloin sahoista alkoi muodostua teollisia tuotantolaitoksia. Tampereelle perustettiin ensimmäinen paperitehdas vuonna 1779. Tervatuotannon hiivuttua 1800-luvulla sahatavaran kysyntä nostaa hintoja ja Suomi kohoaa maailman kolmanneksi suurimmaksi sahatavaran viejäksi. (Metsäteollisuuden historia 2013)

Suomen metsäteollisuuden historian merkittävin kohta on ensimmäisen varsinaisen koneellistetun paperikoneen käyttöönotto vuonna 1842. Paperikone tuotti enemmän paperia kuin kaikki Suomen käsipaperikoneet yhteensä. Selluteollisuus käynnistyi Suomessa 1876, jolloin kemiallinen metsäteollisuus alkaa kasvattaa suosiotaan. Länsi-Eurooppaan kohdistunut sahatavaran vienti on vaikuttanut huomattavasti Suomen kansantalouden kehitykseen. (Metsäteollisuuden historia 2013)

Metsäteollisuus on muodostanut 1900-luvun alkupuolella 70 prosenttia koko Suomen viennistä. Sahateollisuuden lisäksi vientiä on muodostunut vanerista, paperista, sellusta ja puun hionnasta. Ensimmäisen maailman sodan jälkeen metsäteollisuus kokee alamäen viennin hiivuttua lähes olemattomiin. Toisen maailmansodan alkaessa Suomen vienti massa- ja paperiteollisuustuotteiden osalta on noussut maailman kärkeen Ruotsin ja Kanadan rinnalle. (Metsäteollisuuden historia 2013)

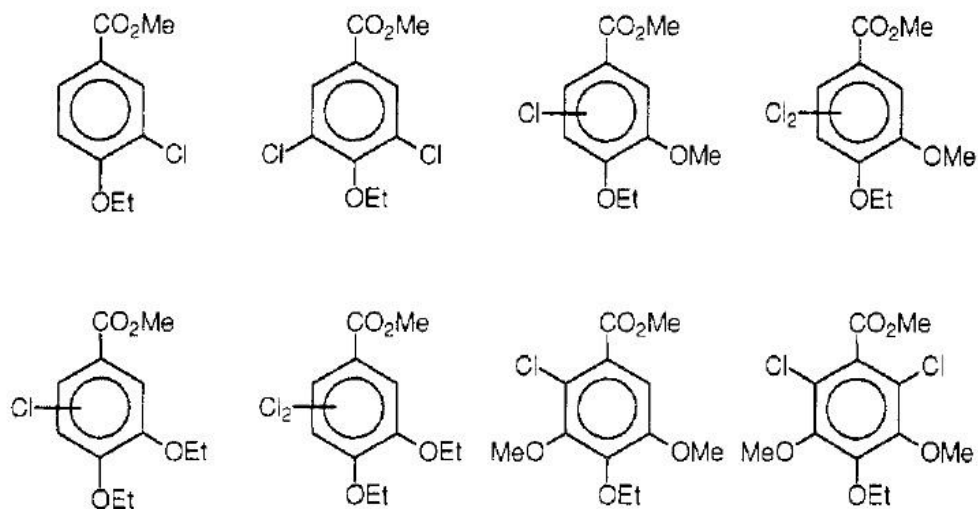
Metsäteollisuuden ympäristövaikutukset nousivat 1960-luvulla suureksi puheenaiheeksi. Kemiallinen metsäteollisuus on ollut suuri jätevesikuormittaja ja näin ollen saastuttanut useita sisä- ja murtovesiä. Tämän vuoksi alettiin kiinnittää huomiota vesiensuojeluun ja kehittämään tuotantoprosesseja. (Metsäteollisuuden historia 2013)

Suomalaiset metsäteollisuusalan yritykset kehittyivät huomattavasti 1990-luvun laman aikana. Tämän vuoksi 2000-luvulla kymmenen suurimman yrityksen joukkoon kuuluu kaksi Suomalaista metsäteollisuusalan yritystä, Stora Enso ja UPM. (Metsäteollisuuden historia 2013)

4 AOX JÄTEVESISSÄ

Orgaanisia halogeeniyhdisteitä (AOX) syntyy sellun klooridioksidivalkaisun yhteydessä. AOX on monimutkainen parametri, joka koostuu suuresta määrästä erilaisia halogenoituja yhdisteitä. Ne voivat olla esimerkiksi dioksiineja, furaaneja, kloorifenoleita, alkaaneita, alkeeneita tai naftaleeneja. (Martikka 2006, 26.) Kuvassa 2 on esitetty eräitä sellutehtaan jätevesissä esiintyviä klooriyhdisteitä. Sellutehtaan jätevesissä AOX koostuu pääosin orgaanisista klooriyhdisteistä, jotka ovat pääasiassa peräisin klooridioksidin ja ligniinin, sekä hiilihydraattien ja uuteaineiden välisistä reaktioista (Jokinen 2007).

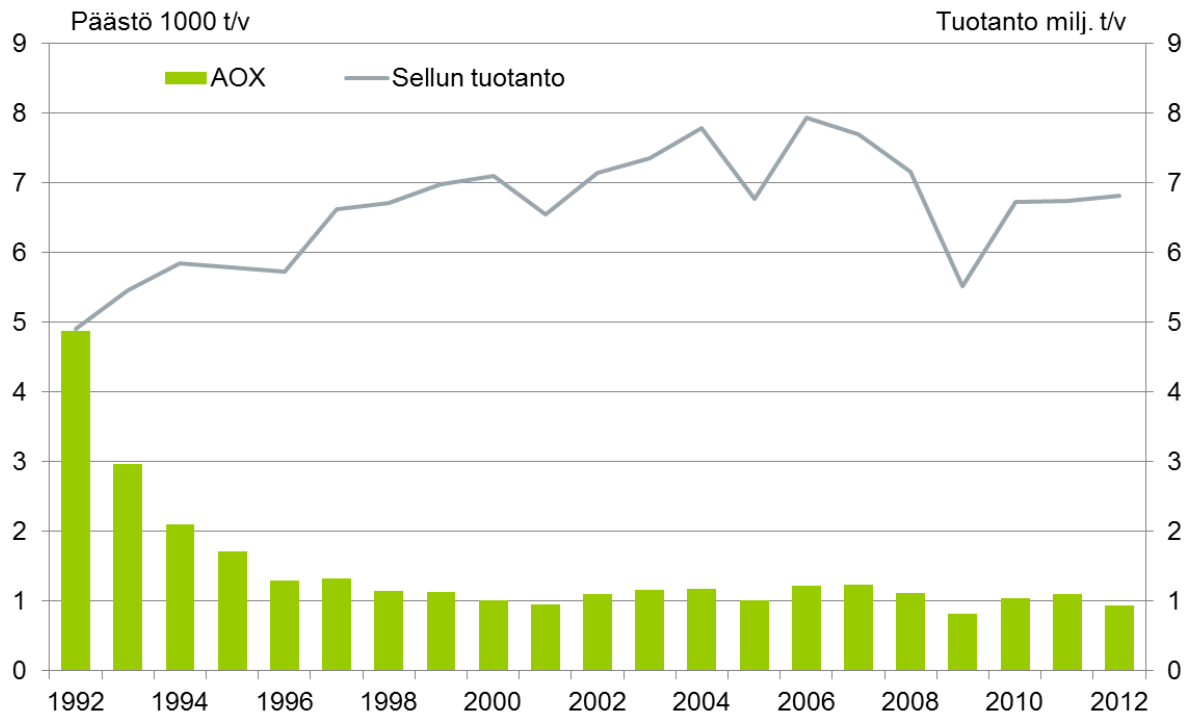
AOX-yhdisteet voidaan jakaa pieni- ja suurimolekyylisiin. Alle 1000 kDa ovat pienimolekyylisiä ja molekyyli­massaltaan yli 1000 kDa ovat suurimolekyylisiä. Hydrofobiset, pienimolekyyliset yhdisteet ovat haitallisempia, mutta niitä esiintyy sellutehtaan jätevesissä hyvin vähän. Suurimolekyylisiä yhdisteitä esiintyy jätevesissä paljon, ne hajoavat helpommin ja ovat vähemmän haitallisia. (Meronen 2010, 8.)



KUVA 2. Erilaisia aromaattisia klooriyhdisteitä, jotka esiintyvät sellutehtaan jätevesissä (Borén ym 1993, 1618)

Orgaanisten halogeeniyhdisteiden määrittäminen kutsutaan AOX:ksi. Se kuvaa orgaanisten klooriyhdisteiden määrää jätevedessä, mutta näiden kokonaismäärän jakautumista eri yhdisteiksi se ei kuitenkaan kerro. (Heinonen & Herve 1996, 8.) Orgaaniset halogeeniyhdisteet ovat myrkyllisiä, pitkäikäisiä ja heikosti hajoavia, jotka voivat aiheuttaa syöpää. Siksi AOX:n määrää tulisi vähentää mahdollisimman paljon ennen niiden joutumista luonnonvesiin. (WWF 2007, 10.)

Suomessa käytettiin kloorikaasua sellun valkaisuun 1990-luvulle asti, mikä lisäsi AOX:n määrää huomattavasti jätevesissä. 1990-luvun alkupuolella otettiin käyttöön uusia sellun valkaisumenetelmiä, jolloin kloorikaasun käyttö lopetettiin kokonaan. Näin ollen myös AOX-kuormitus pienentyi huomattavasti (kuva 3). (Heinonen & Herve 1996, 8.) Osaltaan tähän vaikutti myös biologisen jätevedenpuhdistuksen yleistymisen (Ollila 2005, 34).



KUVA 3. AOX päästöjen kehitys 1992–2012 (Metsäteollisuus ry 2013)

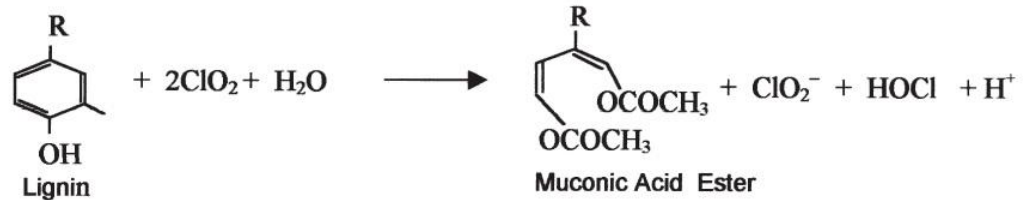
TCF-valkaisu (Totally Chlorine Free) ja ECF-valkaisu (Elementary Chlorine Free) ovat korvanneet entisen kloorikaasuvalkaisun. ECF-valkaisu on näistä suositumpi ja siinä käytetään kloorikaasun sijaan klooridioksidia. Tällöin syntyy myös orgaanisia klooriyhdisteitä, mutta kloorikaasuvalkaisua pienempinä pitoisuuksina. TCF-valkaisu on vähemmän käytetty menetelmä metsäteollisuudessa kalleutensa ja sellun laadun heikkenemisen vuoksi. Siinä valkaisu toteutetaan vetyperoksidin ja otsonin avulla. (Ollila 2005, 12.)

Imatran sellutehtailla käytetään ECF-valkaisumenetelmää. Valkaisureaktiossa klooridioksidi hajoaa erilaisiksi klooriyhdisteiksi. Kloori (Cl_2) ja hypokloorihapoke (HOCl) reagoi edelleen ligniinin, hiilihydraattien ja uuteaineiden kanssa ja muodostaen kloorattuja orgaanisia aineita. Kaavassa 1 on esitetty tasapaino kloorin (Cl_2) ja hypokloorihapokkeen (HOCl) reaktion välillä. Reaktion tasapaino riippuu pH:sta ja kloridi-ionien konsentraatiosta. (Ohlström 2012, 3.)



Mitä happamampi prosessiympäristö, sitä enemmän muodostuu kloorikaasua, jolloin tasapaino reaktiossa siirtyy vasemmalle ja AOX:n muodostuminen kasvaa. Hypokloo-

rihapoke (HOCl) lisää hydroksyyliyhmiä ligniinissä ja toimii valmistelevana kemikaalina AOX:n muodostumisessa. (Ohlström 2012, 3.) Kuvassa 4 on esitetty pääpiirteittäin ligniinin ja klooridioksidin välinen reaktio, jolloin muodostuu muun muassa hypokloorihapoketta.



KUVA 4. Ligniinin ja klooridioksidin välinen reaktio (Gonzalez & Zaror 2000, 233)

5 AOX:N MUODOSTUMISEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ

AOX:n muodostumiseen vaikuttavat useat eri tekijät, kuten sellun kappaluku, pesuhäviö, heksenuronihappo, orgaanisen aineen määrä vedessä ja pH. Ne vaikuttavat myös suuresti siihen, mitä valkaisuolosuhteissa tapahtuu ja kuinka paljon kemikaaleja sellumassan valkaisuun tarvitaan. Pääsääntönä on kuitenkin se, mitä enemmän kemikaaleja tai lähinnä klooridioksidia tarvitaan, sitä enemmän AOX:ia muodostuu. Valkaisuolosuhteissa on useita eri vaiheita ja parhaimman lopputuloksen saavuttamiseksi kaikki vaiheet tulisi suorittaa niille sopivimmilla menetelmillä. Esimerkiksi pH:lla ja prosessin lämpötilalla on suuri merkitys lopputuloksessa.

AOX:n määrä jätevedessä vaihtelee suuresti eri puulajien välillä. Mitä enemmän puussa on ligniiniä, sitä enemmän sen valkaisemiseen tarvitaan kemikaaleja ja näin ollen syntyy enemmän AOX-päästöjä. Männyn ligniinimäärä on suurempi kuin koi-vun, jonka valkaisemiseen kuluu vähemmän kemikaaleja, jolloin myös AOX-pitoisuudet ovat matalampia. (KnowPulp 2013.)

5.1 Kappaluku

Kappaluku kuvaa kuidussa olevan ligniinin määrää. Massan ruskea väri aiheutuu ligniinistä keiton jälkeen. Jos massa on tarkoitus valkaista, ligniiniä pyritään poistamaan

keittovaiheessa, sillä valkaisu-kemikaalit ovat keittokemikaaleja kalliimpia. Massan lujuus voi kärsiä, jos ligniiniä poistetaan liikaa keittovaiheessa. (KnowPulp 2013.) Valkaisun syöttövaiheessa kappaluku tulisi olla mahdollisimman alhainen, jotta AOX:n muodostuminen minimoitaisiin. Suurempi kappaluku merkitsee sitä, että jäänösligniinin poistamiseen valkaisu-vaiheessa tarvitaan enemmän klooridioksidia (ClO_2). (Ohlström 2012, 5.)

5.2 Kemiallinen hapenkulutus, COD

Kemiallinen hapenkulutus (COD) kuvaa, kuinka paljon happea kuluu massassa olevan nesteen tai jäteveden sisältämän orgaanisen aineksen täydelliseen kemialliseen hajoamiseen (Ollila 2005, 35). Orgaaninen aines, joka on liennut puun keittovaiheessa ja jäänyt massaan pesussa vaikuttaa valkaisun kemikaalikulutukseen. Valkaisu-vaiheissa käytetään usein COD:ta kuvaamaan pesuhäviötä, koska se kuvaa sitä, kuinka paljon aineesta, jota yritetään pesussa poistaa massasta, jää massaan. (Know Pulp 2013.)

Kemiallisen sellutehtaan jätevesien happea kuluttavia orgaanis-yhdisteitä ovat pääasiassa ligniinin johdannaiset, jotka eivät ole kokonaan hajonneet (Jokinen 2007, 13). Jotta voitaisiin poistaa AOX:in määrää tavanomaisessa jäteveden käsittelyssä, tulisi jäteveden orgaanisen aineksen määrää vähentää pysyvästi (Ohlström 2012, 18).

5.3 Valkaisuprosessin pH

Valkaisuprosessissa pH:n merkitys on erittäin suuri, sillä oikea pH eri vaiheissa vaikuttaa prosessin nopeuteen ja haluttuun lopputulokseen (Ollila 2005, 37). Mitä happamampi valkaisu-ympäristö, sitä korkeampi on myös klooripitoisuus, ja sitä enemmän muodostuu AOX:ia valkaisuprosessissa. pH:n ollessa korkeampi saadaan myös AOX:in määrää laskettua, jolloin myös kloorin osuus on pienempi. (Ohlström 2012, 6.) Väärällä pH-alueella toimiminen voi kuitenkin aiheuttaa prosessin hidastumista, kemikaalikulutuksen kasvamista tai sellun jälkikellertymisen vaaraa (Ollila 2005, 37).

5.4 Heksenuronihappo

AOX voidaan jakaa stabiileihin ja epästabiileihin yhdisteisiin. Epästabiilia AOX:ia muodostuu, kun valkaisuaineet joissa on klooria, reagoi heksenuronihapon (HexA)

kanssa. Uusissa tutkimuksissa on osoitettu, että AOX:n muodostuminen riippuu suuresti hesenuronihapon määrästä. Heksenuronihappo reagoi alkuainekloorin kanssa klooridioksidivalkaisuvaiheessa. Tutkimuksessa epästabiilit yhdisteet hajosivat, kun jättevettä säilytettiin viikon ajan. Stabiili AOX:n oleteaan muodostuvan enimmäkseen klooriyhdisteiden ja ligniinin välillä. (Björklund ym. 2004, 7.)

Joukko tutkijoita löysi aiemmin tuntemattoman sellumassan osan, heksenuronihapon vasta 2000-luvun alkupuolella. Tutkimuksissa havaittiin, että heksenuronihappo reagoi useiden valkaisukemikaalien kanssa ja näin ollen lisää niiden kulutusta. Poistamalla heksenuronihapon saatiin valkaisukemikaalien kulutusta vähennettyä, jolloin AOX:n muodostuminen myös väheni. (VTT 2003.)

6 YMPÄRISTÖMERKKIEN VAATIMUKSET JA TEHDYT TOIMENPITEET STORA ENSON IMATRAN TEHTAILLA

6.1 Ympäristömerkinnät

Ympäristömerkinnät kertovat puolueettomasti tuotteiden ympäristövaikutuksista ja kilpailukyvystä ympäristöasioissa. Merkintä ilmaisee, että tuote on valmistettu mahdollisimman ympäristöä säästävasti. Markkinoilla on käytössä useita ympäristömerkkejä, joista Suomessa tunnetuimpia ovat Pohjoismainen ympäristömerkki ja EU-ympäristömerkki. Nämä merkit kertovat tuotteen koko elinkaaren aikaisista ympäristövaikutuksista. (Ympäristö.fi.)

EU-ympäristömerkki on perustettu vuonna 1992, sen piirissä on noin 30 eri tuoteryhmää. Vain ryhmän parhaat tuotteet tai palvelut voivat saada ympäristömerkin, jotka huomioivat tuotteen eri ympäristövaikutukset monipuolisesti koko elinkaaren ajalla. EU-ympäristömerkin tarkoituksena on kertoa kuluttajille ja yrityksille puolueettomasti ja luotettavasti tuotteen ympäristöystävällisyydestä. Monissa Euroopan maissa julkisissa hankinnoissa tuotteilta vaaditaan kyseinen merkki. (EU-ympäristömerkki.)

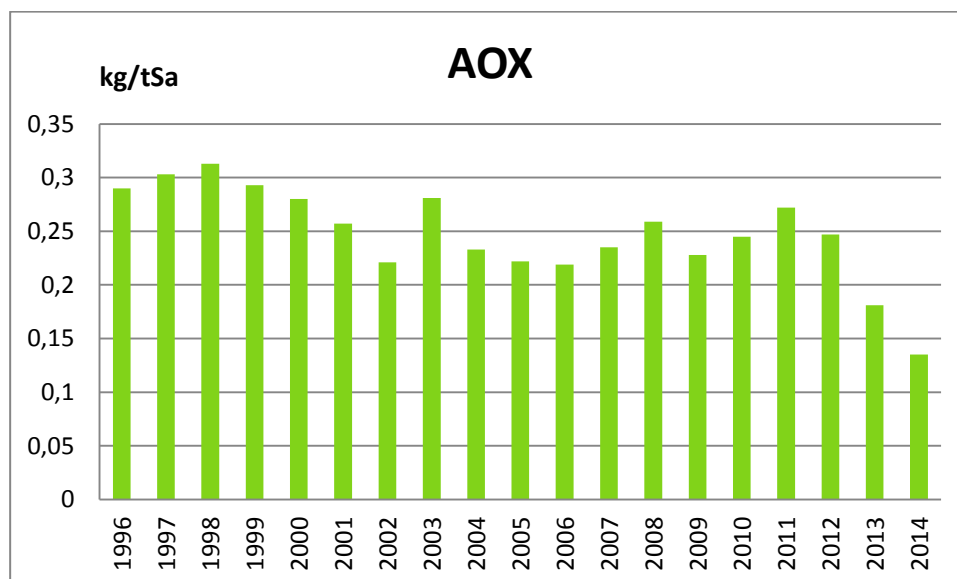
EU-ympäristömerkki myönnettiin 2014 Storan Enson graafisille Ensocoat- ja Chromocard-kartongeille. Ensocoat-kartonkia valmistetaan Imatran tehtailla kartonkikone 2:lla. (Kurvi 2014.) Stora Enson asiakkaiden kiinnostus EU-ympäristömerkkiä koh-

taan on lisääntynyt viime vuosina ja odotetaan lisääntyvän edelleen tulevaisuudessa (Pikkarainen 2012, 3). Ilman Ensocoat-kartongin EU-ympäristömerkkiä eräs Stora Enson pitkäaikainen keskieurooppalainen asiakas ei olisi voinut osallistua Ranskan koulumateriaalien julkisten hankintojen kilpailutukseen. (Kurvi 2014.)

Yksi merkin haastavimmista kriteereistä koskee tuotteen valmistuksen aikana syntyneiden jätevesien sisältämän AOX:n määrää. EU-ympäristömerkin vaatimukset AOX:n suhteen ovat tiukentuneet maaliskuusta 2013 lähtien. Aiemman 0,2 kg/sellun massatonnin sijaan nykyiset vaatimukset ovat 0,17 kg AOX:ia /massatonna sellua. (Pikkarainen 2012, 3.)

6.2 Tehdyt toimenpiteet AOX-kuormituksen vähentämiseksi

Stora Enson Imatran tehtailla AOX-pitoisuutta jätevedessä on pyritty vähentämään monin eri tavoin. Kuitulinja 2:lla puhdistamolle kohdistuvaa AOX-kuormitusta on pienennetty muun muassa alentamalla valkaisuun menevän massan kappalukua, nostamalla D0-vaiheen pH:ta ja muuttamalla klooridioksidin (ClO_2) painotus enemmän D0-vaiheesta D1-vaiheeseen. (Rahko 2014.) AOX:n ominaispäästö valkaistua massatonna kohti on vähentynyt huomattavasti vuodesta 1996 vuoteen 2014 (kuva 5). Vuoden 2014 arvo on laskettu tammi-huhtikuun keskiarvon perusteella.



KUVA 5. Jäteveden AOX-pitoisuuden vaihtelevuus vuosina 1996–2014 (Stora Enso 2014)

Suurin osa AOX-yhdisteistä hajoaa jätevedenpuhdistamon eri puhdistusprosesseissa. Tällä hetkellä jätevedenpuhdistamolle tulevan jäteveden AOX-pitoisuus on laskenut noin 60 % alkuperäisarvosta, ennen kuin jätevesi poistuu Saimaaseen. Vuoden 2014 aikana on jo päästy yli 65 prosentin reduktioon. Niin kauan kun valkaisumenetelmä tulee sisältämään klooridioksidia, myös AOX:ia tulee muodostumaan. Uudet jätevedenpuhdistamon menetelmät voivat tulevaisuudessa hajottaa AOX-yhdisteitä entistä enemmän.

7 ESIKÄSITTELYMENETELMÄT

Esikäsittelymenetelmien analyysit suoritettiin Stora Enso Imatran tutkimuskeskuksella. Ne tehtiin Stora Enso Imatran sellutehtaan ja jätevedenpuhdistamon jätevesistä. Esikäsittelymenetelmien valitseminen tehtiin yhdessä Stora Enson Imatran tehtaiden ympäristöinsinööri Teemu Klemetin ja Stora Enso Karlstadin Pulp Competence Centerin asiantuntija Kajsa-Stina Ohlströmin kanssa. Ohlström on aikaisemmin tutkinut AOX:n hajoamista eri olosuhteissa. Menetelmät tuli olla toteutettavissa Imatran tutkimuskeskuksen olosuhteissa.

Esikäsittelymenetelmien tarkoituksena oli tuottaa uutta tietoa AOX-yhdisteiden hajoamisesta ajan ja käytettyjen menetelmien suhteen. Oliko eri jätevesien näytepisteiden välillä suuria eroja AOX-yhdisteiden hajoamisessa, kun kyseessä oli sama esikäsittely ja kuinka paljon aika vaikutti tutkimustuloksiin.

7.1 Neutralointi

Neutralointi suoritettiin neljästä eri näytepisteestä otetuille jätevesille: kuitulinja 2:n ja CTMP-laitoksen yhteiskanaali, kuitulinja 3:n kanaali, jätevedenpuhdistamolla taasausaltaan jälkeen sekä jälkiselkeytysaltaan jälkeen. Näytteiden pH:t mitattiin ensimmäisen kerran Tutkimuskeskuksella. Näytteet jaettiin kahteen osaan, jolloin toisten näytteiden pH säädettiin lähelle neutraalia ja toiset näytteet eli vertailunäytteet olivat samoissa olosuhteissa ilman pH:n säätöä.

Jauhettua sammuttamaton kalkkia (CaO) käytettiin pH:n säätämiseen, jota käytetään jätevedenpuhdistamolla jätevesien neutraloinnissa. Taulukossa 1 on esitetty näytteiden

pH ensimmäisellä mittaushetkellä, sekä kuinka paljon sammuttamaton kalkkia kului kuhunkin näytteeseen litraa kohti. Sammuttamaton kalkki on erittäin emäksinen aine, joten sitä kului erittäin vähän näytteiden neutraloinnissa. Jälkiselkeytysaltaan jälkeisen näytteen pH oli jo yli 7, joten se näyte jätettiin kokonaan käsittelemättä. Jälkiselkeytysaltaan jälkeisen näytteen AOX:n hajoamista seurattiin huoneenlämmössä ilman näytteen neutralointia. Vertailunäytteet sekä käsitellyt näytteet säilytettiin huoneenlämmössä (21 °C).

TAULUKKO 1. Näytteiden alku pH ja sammuttamattoman kalkin kulutus

Näytepiste	Alku pH	Kalkin määrä g/l
Kuitulinja 2	4,1	0,89
Kuitulinja 3	3,5	1,03
Tasausaltaan jälkeen	5,8	0,043
Jälkiselkeytysaltaan jälkeen	7,9	-

7.2 Lämpötilan nosto

Lämpötilan nosto suoritettiin samoille näytepisteiden jätevesille kuin neutralointi eli: kuitulinja 2:n ja CTMP-laitoksen yhteiskanaali, kuitulinja 3:n kanaali, jätevedenpuhdistamolla tasausaltaan jälkeen sekä jälkiselkeytysaltaan jälkeen. Näytteet oli tarkoitus pitää prosessilämpötilassa, joka on kuitulinjoilla 55–60 °C välissä, joten lämpötilaksi valittiin 57 astetta. Myös jätevedenpuhdistamon näytteet pidettiin samassa 57 asteen lämpötilassa, jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia keskenään. Lisäksi saataisiin tietoa onko jätevedessä hajoavia AOX-yhdisteitä vielä jälkiselkeytysaltaan jälkeen, kun veden on tarkoitus poistua Saimaaseen. Jätevedenpuhdistamolla tasausaltaan lämpötila on normaalisti noin 35 °C ja jälkiselkeytyksen jälkeen noin 30 °C.

Kuljetuksen aikana näytteet jäätyivät hieman. Taulukossa 2 on esitetty näytteiden lämpötilat tutkimuskeskuksella mitattaessa. Tutkimuskeskuksella näytteet jaettiin kahteen osaan, toinen näyte laitettiin 57 asteeseen ja toinen näyte eli vertailunäyte oli huoneenlämmössä (21 °C).

TAULUKKO 2. Näytteiden lämpötilat kokeen alkaessa

Näytepiste	Lämpötila °C
Kuitulinja 2	41
Kuitulinja 3	37
Tasausaltaan jälkeen	26
Jälkiselkeytysaltaan jälkeen	21

Korkea 57 °C lämpötila toteutettiin vesihauteessa, johon näytteet laitettiin kannellisissa muoviasioissa, jotta vesi ei pääsisi haihtumaan pois. Kuitulinjojen näytteitä käsitellessä ensimmäisen yön aikana vesihauteen vesi oli päässyt haihtumaan liikaa, jolloin laite oli mennyt aamulla noin tunnin ajaksi pois päältä. Tällöin en siis tehnyt analyysia 24 tunnin kuluttua vaan 26 tunnin kuluttua, jotta näytteet saavuttivat uudelleen 57 asteen lämpötilan. Jätevedenpuhdistamon näytteet analysoitiin normaalisti 24 ja 48 tunnin kuluttua näytteenotosta.

7.3 Fenton-prosessi

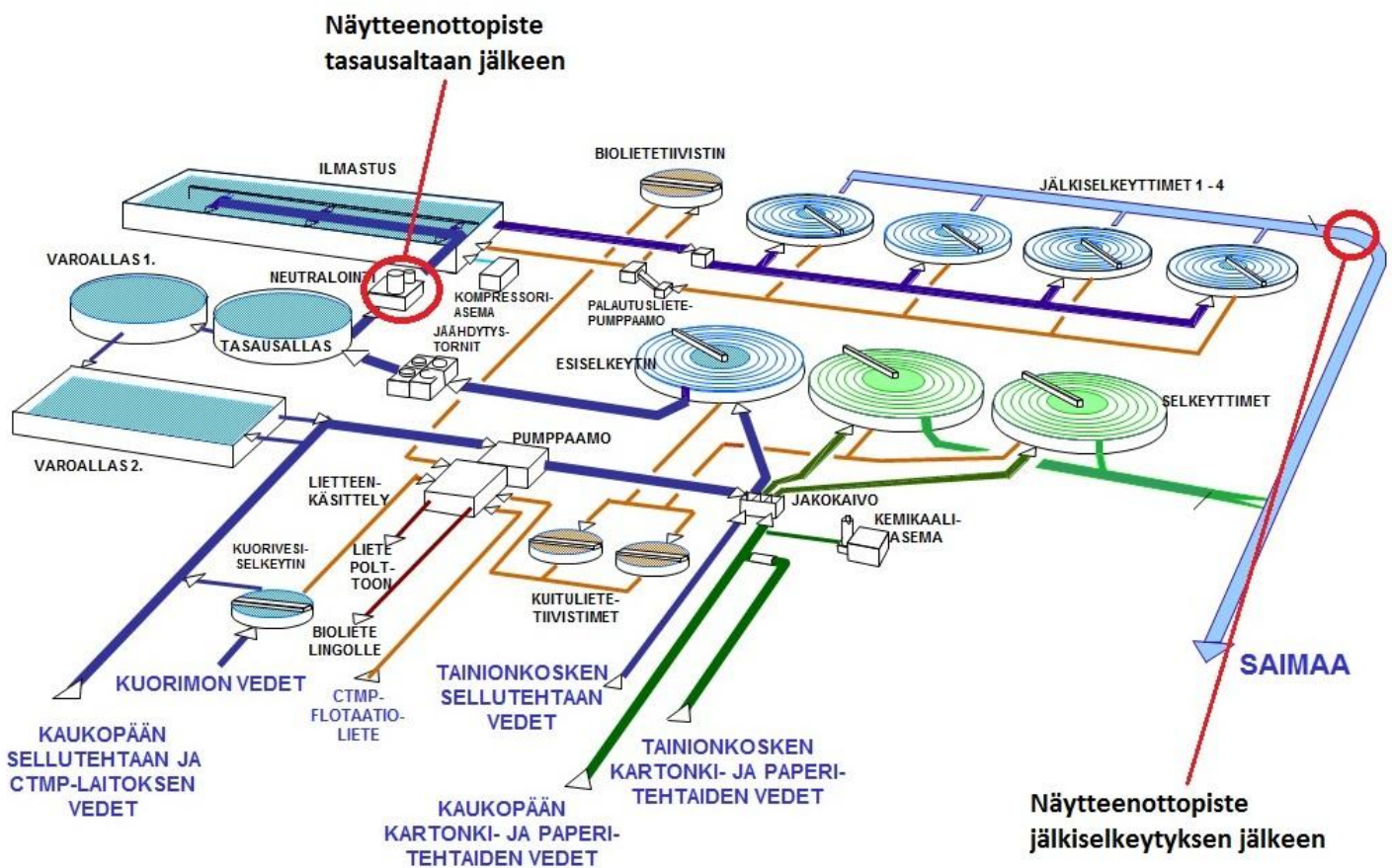
Fenton-prosessia varten näytteet otettiin kuitulinja 2:n ja 3:n happamista suodoksista. Näytteiden pH oli valmiiksi lähelle 3:a, joten pH:ta ei tarvinnut erikseen säätää. Näytteisiin lisättiin ensin käsin sekoittamalla rautasulfaatti, jonka jälkeen lisättiin vetyperoksidi. Vertailunäytteet olivat vesihauteessa 60 asteen lämpötilassa, kannellisissa muoviasioissa, jotta ne eivät päässeet haihtumaan. Myös esikäsitellyt näytteet säilytettiin vesihauteessa kannellisissa muoviasioissa.

Jokinen (2007) oli saanut työssään parhaimmat tulokset vetyperoksidin konsentraatiolla 200mg/l, joten käytin samaa konsentraatiota. Vetyperoksidin määrä litran näytettä kohti oli 0,6 ml ja rautasulfaatin määrä oli 73,2 mg. Laskutoimitukset on esitetty liitteessä 1.

8 TUTKIMUSMENETELMÄT

8.1 AOX:n määrittäminen

Työn aikana analysoitiin ajan, pH:n ja lämpötilan sekä Fenton-prosessin vaikutusta AOX:n hajoamiseen. Näytteiden AOX-pitoisuus analysoitiin Jena Multi X 2000 laitteella. Näytteet otettiin kuudesta eri pisteestä: kuitulinja 2:n ja CTMP-laitoksen yhteiskanaalista, kuitulinja 3:n kanaalista, jätevedenpuhdistamolta tasausaltaan jälkeen sekä jälkiselkeytyksen jälkeen, kemikaalimäärittystä varten kuitulinja 2:n ja kuitulinja 3:n happamista suodoksista. Kuvassa 6 on esitetty jätevedenpuhdistamolla sijaitsevat näytteenottopisteet. Kuvassa on esitetty jäteveden kiertoa esiselkeytyksestä jälkiselkeytykseen, josta vesi virtaa takaisin Saimaaseen.



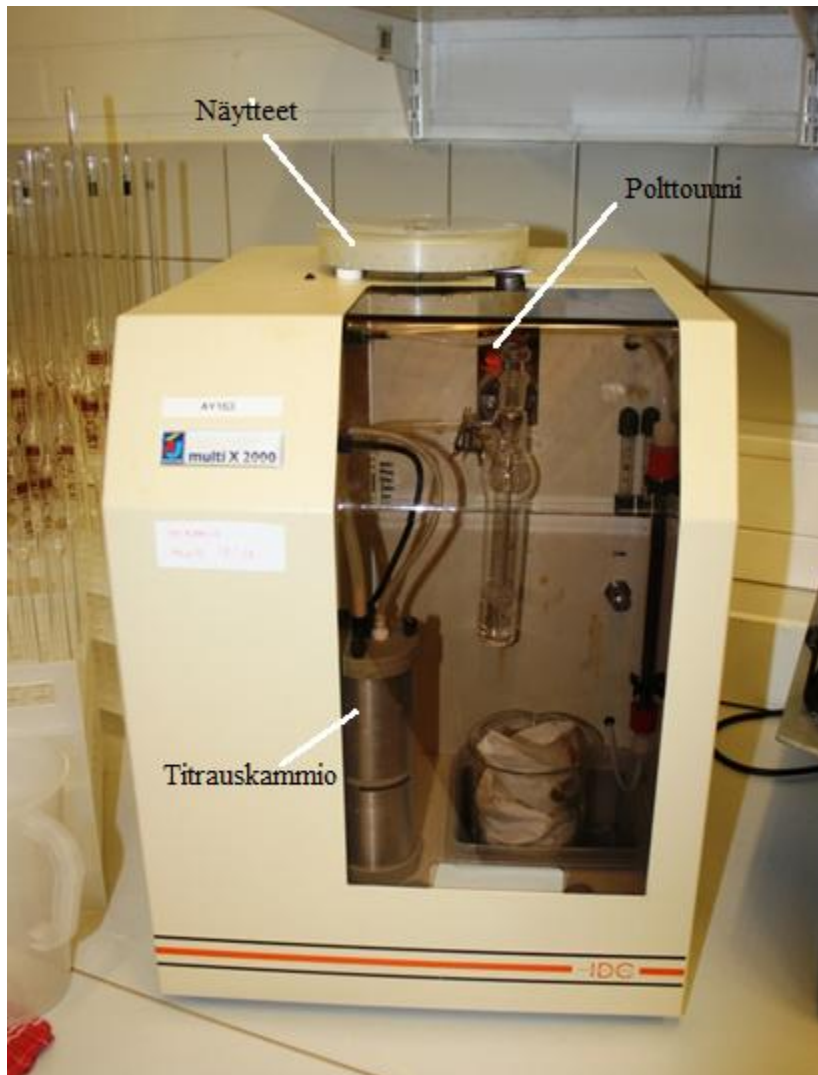
KUVA 6. Jätevedenpuhdistamon näytteenottopisteet (Stora Enso 2012)

AOX:n määritykset tehtiin standardin SFS-EN ISO 9562 mukaan. Standardin mukaan näytteet joiden AOX-pitoisuus on yli 1 g/l, laimennetaan. Vesinäyte tehtiin happamaksi typpihapolla HNO_3 , jonka jälkeen näytteeseen lisättiin aktiivihiiltä. Näytteitä ravisteltiin yön yli Erlenmeyer-kolveissa, jolloin näytteen orgaaniset yhdisteet sitoutuivat aktiivihiileen. Aktiivihiili ja siihen absorboituneet yhdisteet pestiin ja suodatettiin natriumnitraattiliuoksella, jotta kaikki pullossa olevat aktiivihiilet kiinnittyivät kalvosuodattimeen. Tällöin epäorgaaniset halidit (Cl^- , Br^- , I^-) korvautuivat nitraatti-ioneilla. Kalvosuodattimeen kiinnittynyt aktiivihiili (Kuva 7.) taiteltiin ja siirrettiin suodattimiseen mineraalivillalla pehmustettuun kvartsiputkeen, joka laitettiin automaattiseen näytteensyöttäjäkennoon. (Kempainen 2012.)



KUVA 7. Suodattunut aktiivihiili (Kuusitunturi 2014)

Jena Multi X 2000 -analysaattori poltti näytteen kvartsiputkessa $950\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa (kuva 8). Aktiivihiileen adsorboituneet klooriyhdisteet muodostivat palaessaan kloorivetyhappoa. Muodostunut kloorivetyhappo ohjattiin laitteen titrauskammioon, jossa elektrolyyttiliuoksen sisältämät hopeaionit saostuivat kloridin kanssa. Hopeatason muutoksen palauttamiseen tarvittava sähkömäärä on suoraan verrannollinen kloorin määrään. Jena Multi X 2000 – analysaattori laski automaattisesti saatujen titraustulosten perusteella näytteen sisältämän AOX:n määrän. (Rytilahti & Velling 2006.)



KUVA 8. Jena Multi X 2000 -analysaattori (Kuusitunturi 2014)

8.2 Näytteet

Näytteiden analysointiin kului yhteensä 5 viikkoa. Maanantaisin näytteet käytiin hakemassa Stora Enson Kaukopään tehtailta, josta ne kuljetettiin Stora Enson Imatran Tutkimuskeskukselle analysointeja varten. Näytteenottoon ja kuljetukseen kului noin tunti, ennen kuin näytteitä alettiin käsitellä.

Hach Sigma 900 – näytteenotin oli kuitulinja 2:n ja CTMP-laitoksen yhteiskanaalissa, kuitulinja 3:n kanaalissa, jätevedenpuhdistamolla tasausaltaan jälkeen sekä jälkiselkeytyksen jälkeen (kuva 9). Näytteenottimen avulla näyte otettiin suoraan kanaalista yhdellä kertaa kolmen litran muovikäppiin. Jokaisesta näytestä otettiin yksi käppi. Fenton-prosessissa käytettyjen kuitulinjojen happamien suodoksien näytteet otettiin erillisten näytteenottopisteiden hanoista. Tutkimuskeskuksella näyt-

teet jaettiin kahteen osaan. Toinen näytteistä kävi läpi suunnitelman mukaisen käsittelyn ja toista näytettä eli vertailunäytettä pidettiin samoissa olosuhteissa ilman mitään käsittelyä. Esimerkiksi neutraloinnin osalta toisen näytteen pH:ta nostettiin ja vertailunäytteen pH:ta ei säädetty. Näytteitä säilytettiin samassa lämpötilassa.



KUVA 9. Hach Sigma 900 -näytteenotin (Kuusitunturi 2014)

Jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista analyysia, jotta tulos olisi luotettava. Näytteenotto analyysia varten suoritettiin heti esikäsittelymenetelmän yhteydessä, kahden tunnin, 24 tunnin ja 48 tunnin kuluttua esikäsittelystä. Myös vertailunäytteiden näytteenotto suoritettiin samalla ajanjaksoilla. Näytteet kestävöitiin väkevällä typpihapolla (HNO_3) heti näytteenoton jälkeen. Kaikki käsitellyt näytteet olivat AOX-pitoisuudeltaan korkeampia kuin 1g/l, joten ne laimennettiin.

8.3 Fenton-prosessi

Tämän työn kirjallista osiota tehdessä olin perehtynyt Heini Jokisen (2007) diplomityöhön. Jokinen oli saanut diplomityössään mielenkiintoisia tuloksia AOX:n hajoamisesta Fenton-prosessilla, joten päätin kokeilla myös samantyylistä koetta. Fenton-prosessi on katalyyttinen prosessi, jossa muodostuu hydroksyyli-radikaaleja vetyperoksidin ja metallin reagoissa. Ferrorauta (Fe^{2+}) on yleisimmin käytetty metalli. (Kuusiniemi 2011, 33.)

Muodostuneet radikaalit kykenevät tuhoamaan useita biohajoamattomia orgaanisia yhdisteitä. Nämä haitalliset orgaaniset yhdisteet hajoavat harmittomiksi yhdisteiksi, kuten hiilidioksidiksi, vedeksi ja epäorgaanisiksi suoloiksi, siksi Fenton-prosessi on erittäin hyödyllinen ja käytetty teollisuudessa ja jätevedenkäsittelyssä. (Laitinen 2010, 6.) Fenton-prosessissa näytteen pH säädetään lähelle kolmea, jonka jälkeen näytteeneseen lisätään 1/5 ferrorautaa (Fe^{2+}) vetyperoksidin (H_2O_2) painosta. Tässä tapauksessa käytettiin rautasulfaattia (FeSO_4). Vetyperoksidi reagoi ferroraudan kanssa muodostaen hydroksyyli-radikaaleja. Prosessin muodostuneet radikaalit reagoivat jäteveden orgaanisten yhdisteiden kanssa hapettaen näitä yksinkertaisempaan muotoon. (Laitinen 2010, 7.) Näytteiden käsittely suoritetaan prosessilämpötilassa, joka tässä tapauksessa oli 60 °C.

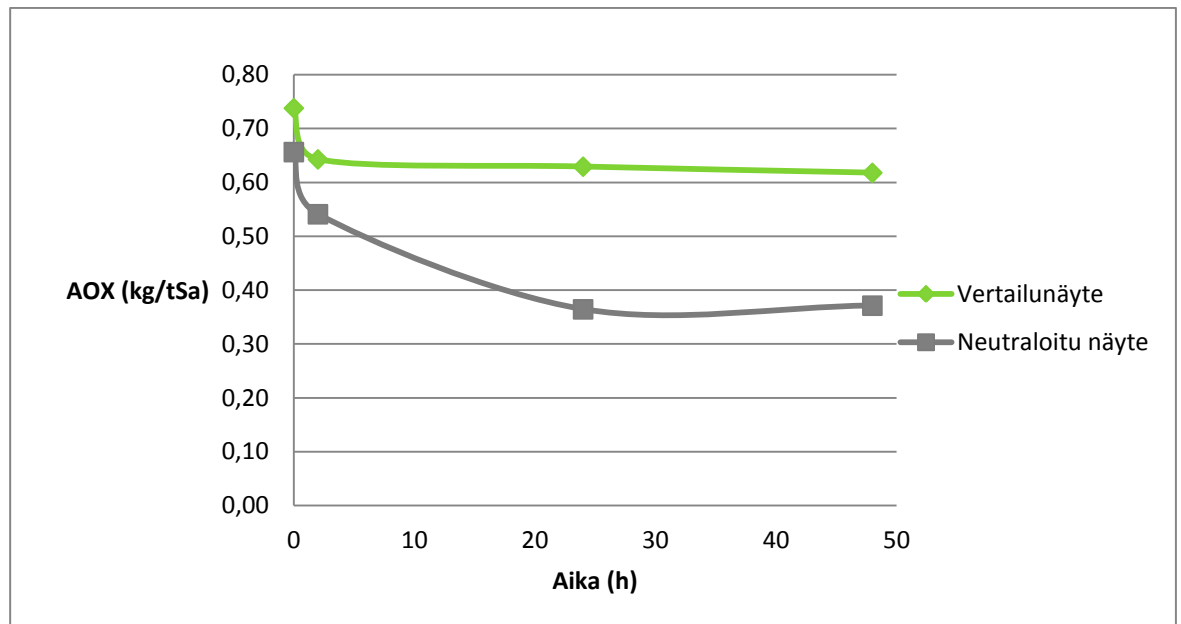
9 TULOKSET

Tulokset on esitelty tuotettua sellutonnia kohti, koska tämä antaa realistisimman kuvan AOX:n määrästä. Sellun tuotantomäärät ja veden virtaukset vaihtelevat päivittäin, joten pelkkä AOX:n määrä jätevedessä kussakin näytepisteessä ei ole vertailukelpoinen eri näytepisteiden välillä.

9.1 Neutraloinnin vaikutus jäteveden AOX-pitoisuuteen

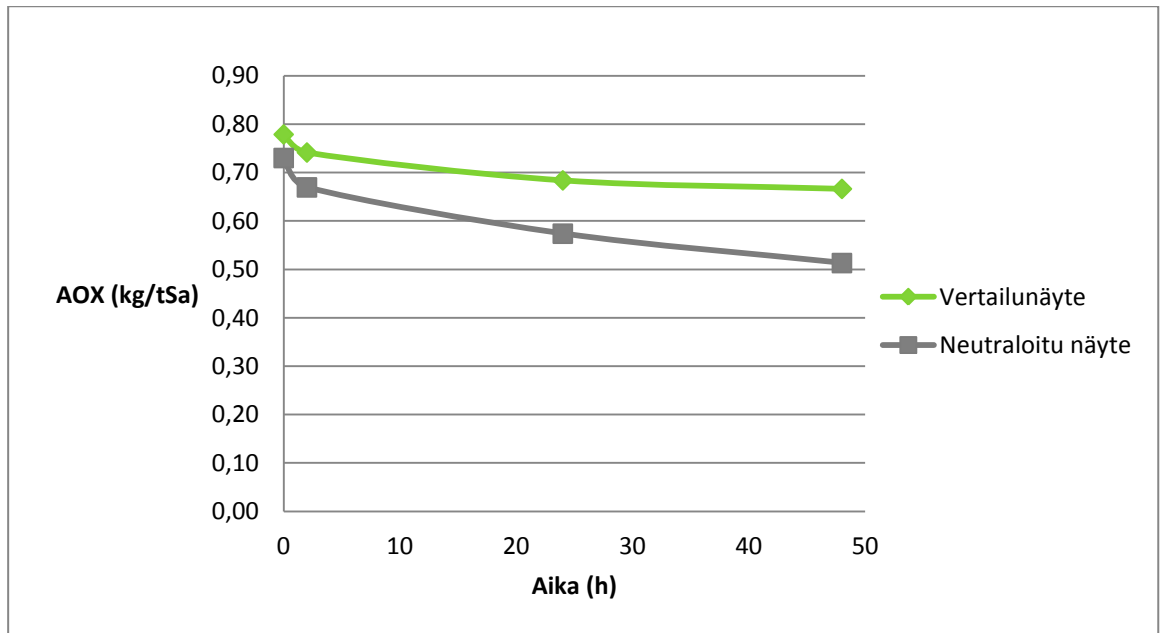
Kuitulinjojen jätevesissä pH:n säätäminen neutraaliksi vaikutti huomattavasti AOX:n hajoamiseen. Hajoamista tapahtui jo neutraloinnin yhteydessä. Tasausaltaan jälkeiseen näytteeseen pH:n säätäminen ei vaikuttanut merkittävästi AOX:n hajoamiseen.

Kuvassa 10 on esitetty pH:n säädön vaikutus AOX:n hajoamiseen jätevedessä. Kuitulinja 2:lta otetussa näytteessä hajoamista tapahtui eniten aikavälillä 2–24 h, jolloin AOX-pitoisuus oli melkein puolittunut käsittelemättömään näytteeseen verrattuna. Aikavälillä 24–48 h ei enää tapahtunut muutoksia AOX:n hajoamisessa. 48 tunnin kohdalla näytettä otettaessa käsitellyn näytteen pH oli noussut pH7:stä pH10:een. Todennäköisesti kalkkijauhe ei ollut saostunut kunnolla sekoitusvaiheessa ja reagoi jälkikäteen veden kanssa.



KUVA 10. Kuitulinja 2:n näytteiden pH:n säädön vaikutus AOX:n hajoamiseen (Kuusitunturi 2014)

Kuitulinja 3:lta otetussa näytteessä AOX-pitoisuus laski koko 48 tunnin aikana, kuten kuvassa 11 on esitetty. Hajoaminen ei kuitenkaan ollut niin suurta kuin kuitulinja 2:n kohdalla. Eniten hajoamista tapahtui 24–48 tunnin välillä, noin 23 % käsittelemättömään näytteeseen verrattuna.



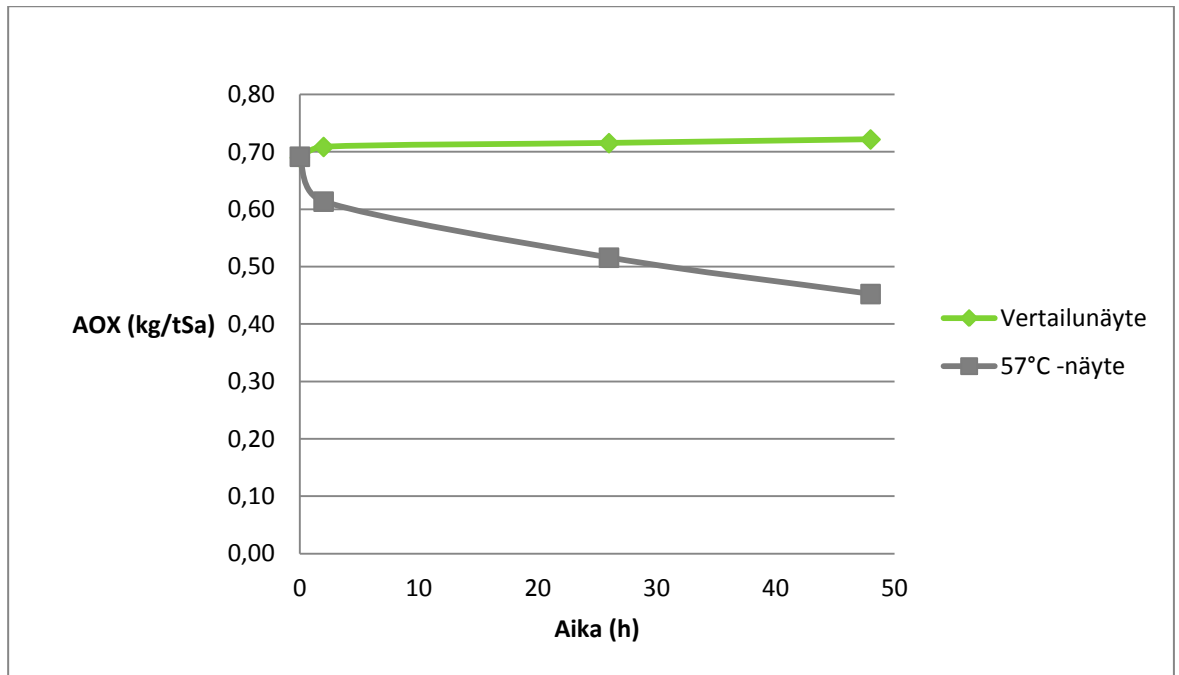
KUVA 11. Kuitulinja 3:n näytteiden pH:n säädön vaikutus AOX:n hajoamiseen (Kuusitunturi 2014)

Tasausaltaan jälkeisen näytteenottopisteen pH oli jo lähellä neutraalia, joten sammuttamattoman kalkin lisääminen ei hajottanut vedessä olevaa AOX:ia. Muutokset olivat erittäin pieniä ja vertailunäytteen AOX-pitoisuus oli laskenut enemmän kuin esikäsitellyn näytteen.

9.2 Lämpötilan noston vaikutus jäteveden AOX-pitoisuuteen

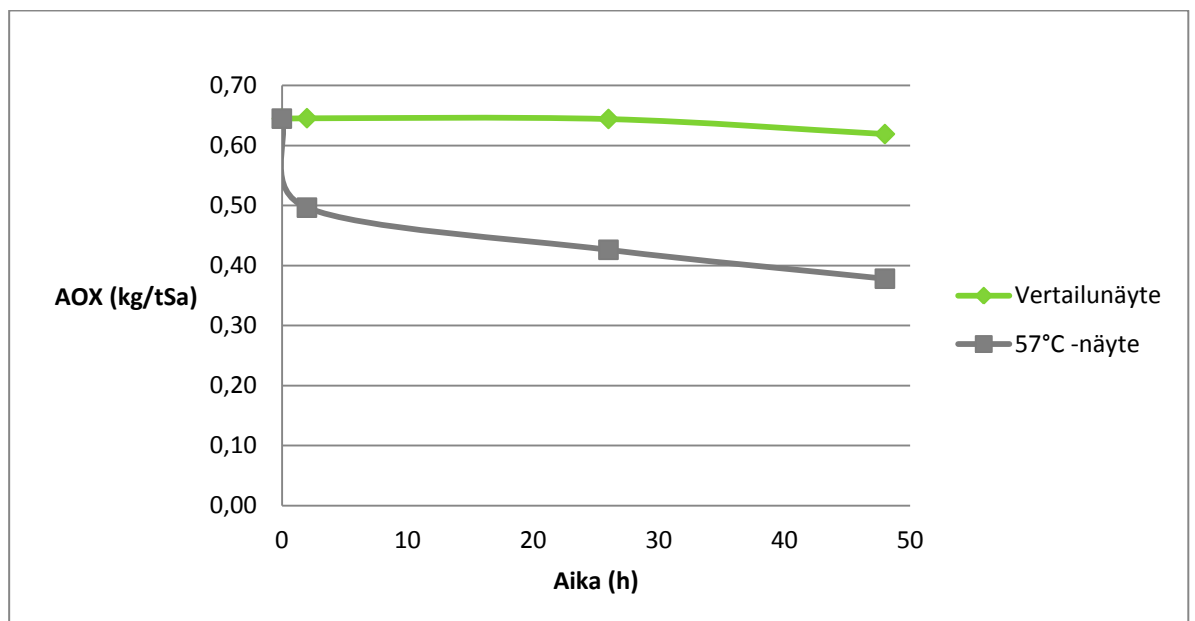
Lämpötilan nosto vaikutti kaikkien näytteiden AOX:n hajoamiseen positiivisella tavalla. Eniten hajoamista tapahtui kuitulinjoilta otetuissa näytteissä, mutta myös jätevedenpuhdistamolta otetuissa näytteissä tapahtui AOX:n hajoamista.

AOX:n hajoamista tapahtui tasaisesti koko 48 tunnin aikana kuitulinja 2:n näytteessä (kuva 12). Eniten hajoamista tapahtui 26–48 tunnin aikana, jolloin AOX:ia oli hajonnut noin 37 % käsittelemättömänä näytteeseen verrattuna.



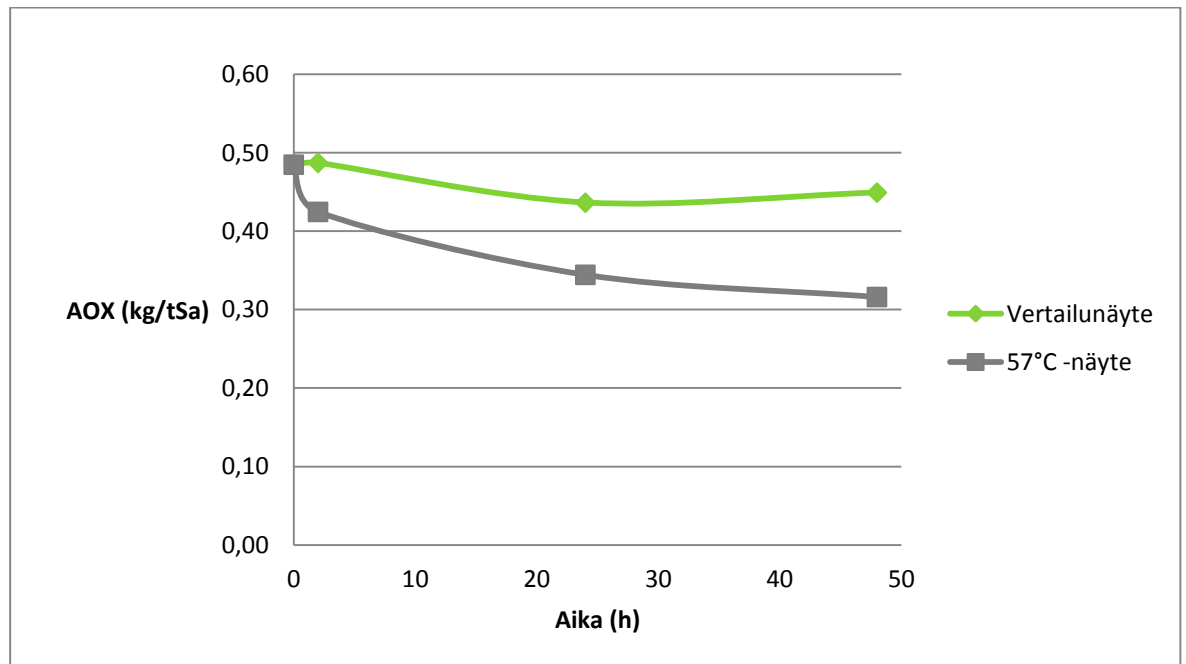
KUVA 12. Kuitulinja 2:n näytteiden lämpötilan vaikutus AOX:n hajoamiseen (Kuusitunturi 2014)

Lämpötila vaikutti eniten kuitulinja 3:n näytteen AOX:n hajoamiseen. Alusta alkaen hajoaminen oli suurta ja se jatkui koko 48 tunnin ajan (kuva 13). Kahden tunnin kohdalla hajoamista oli tapahtunut jo 23 % vertailunäytteeseen verrattuna. Suurin hajoaminen noin 39 % tapahtui 26–48 tunnin kohdalla.



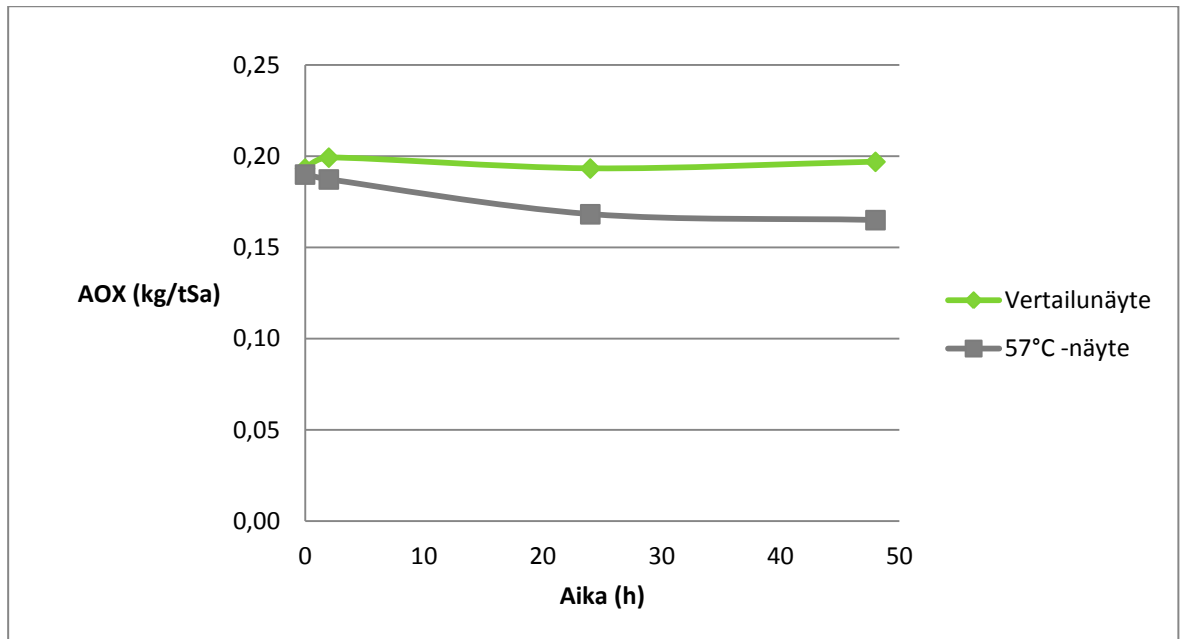
KUVA 13. Kuitulinja 3:n näytteiden lämpötilan vaikutus AOX:n hajoamiseen (Kuusitunturi 2014)

AOX:n hajoamista tapahtui myös tasausaltaan jälkeen otetussa näytteessä (kuva14). Kuten aiemmissakin näytteissä, myös tässä AOX:n hajoamista tapahtui koko 48 tunnin ajan. Suurin hajoaminen tapahtui 24–48 tunnin kohdalla, jolloin eroa vertailunäytteeseen oli noin 30 %.



KUVA 14. Tasausaltaan jälkeisen näytteiden lämpötilan vaikutus AOX:n hajoamiseen (Kuusitunturi 2014)

Jälkiselkeytysaltaan jälkeen otetussa näytteessä AOX-pitoisuus oli alun perin alhaisempi kuin muissa näytteissä. Jolloin AOX:n hajoamista ei tapahtunut niin merkittävästi verrattuna muihin näytteisiin (kuva 15). Tässäkin tapauksessa suurin hajoaminen tapahtui 24–48 tunnin välillä, jolloin eroa oli vertailunäytteeseen 16 %.

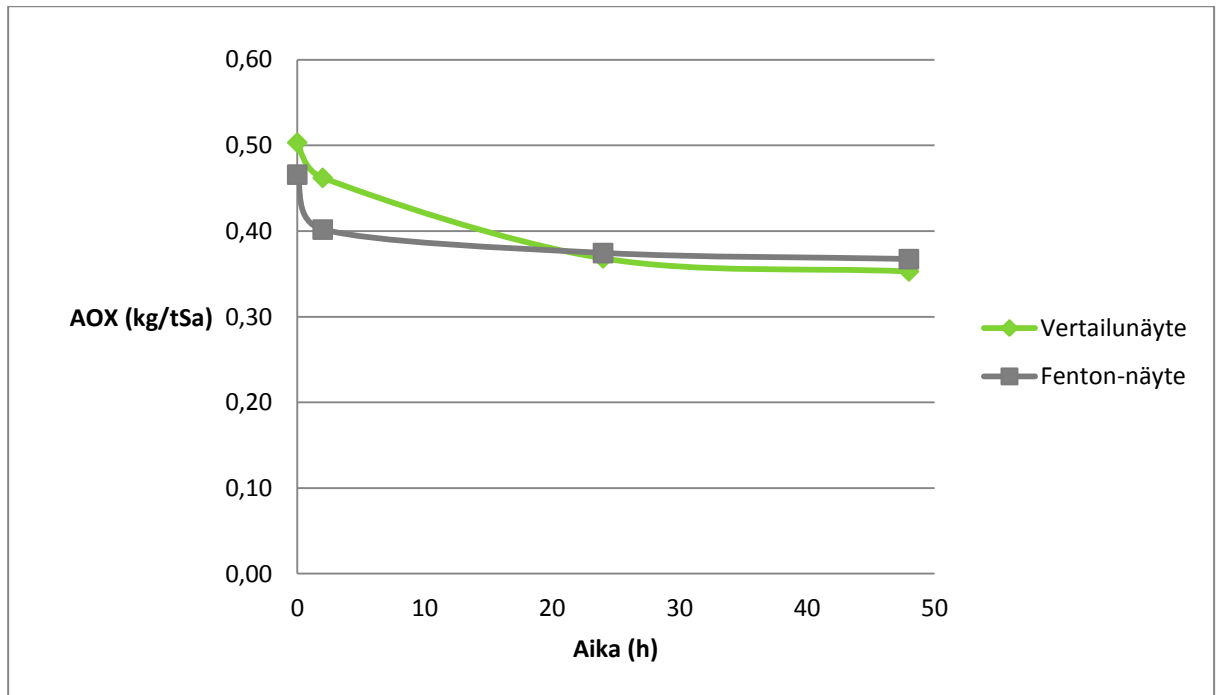


KUVA 15. Jälkiselkeytsaltaan jälkeen näytteiden lämpötilan vaikutus AOX:n hajoamiseen (Kuusitunturi 2014)

9.3 Fenton-prosessin vaikutus jäteveden AOX-pitoisuuteen

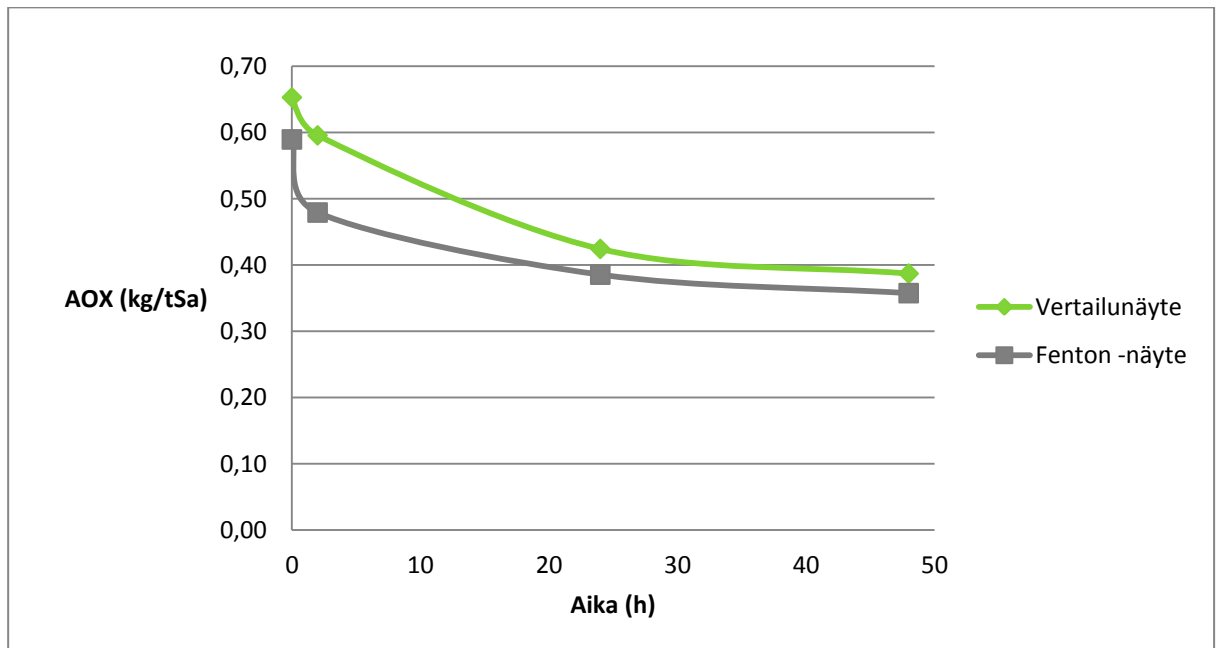
Fenton-prosessi ei tuottanut niin hyviä tuloksia kuin oli odotettu. AOX-pitoisuus laski, mutta ei niin merkittävästi kuin muiden esikäsittelymenetelmien osalta. AOX hajosi eniten 0-2 tunnin aikana, minkä jälkeen hajoamista ei juurikaan tapahtunut.

Kuitulinja 2:n happaman suodoksen näytteen AOX-pitoisuus oli kuitulinja 2:n ja CTMP-laitoksen yhteiskanaalin näytteeseen verrattuna pienempi. AOX:n hajoamista tapahtui ainoastaan 0-2 tunnin aikana, kuten kuvassa 16 on esitetty. Heti kemikaaleja lisättäessä hajoamista tapahtui noin 7,5 % vertailunäytteeseen verrattuna ja 2 tunnin kohdalla eroa vertailunäytteeseen oli 13 %.



KUVA 16. Kuitulinja 2:n happaman suodoksen näytteiden Fenton-prosessin vaikutus AOX:n hajoamiseen (Kuusitunturi 2014)

Kuitulinja 3:n happaman suodoksen näytteen AOX-pitoisuus oli samaa luokkaa kuin koko kuitulinja 3:a edustavassa näytteessä. Eniten hajoamista tapahtui 0-2 tunnin aikana, kuten kuvassa 17 on esitetty. Eroa vertailunäytteeseen oli 19,5 %.



KUVA 17. Kuitulinja 3:n happaman suodoksen näytteiden Fenton-prosessin vaikutus AOX:n hajoamiseen (Kuusitunturi 2014)

Kuitulinja 2:n happamaan suodoksen näytteeseen verrattuna kuitulinja 3:n happaman suodoksen näytteessä tapahtui koko 48 tunnin aikana AOX:n hajoamista, vaikka hajoaminen oli vähäistä.

Taulukossa 3 on esitetty yhteenveto saaduista tuloksista. AOX:n määrä on esitetty kiloissa tuotettua sellutonia (kg/tSa) käsitellyn näytteen ja vertailunäytteen erotuksena. Osa taulukon tuloksista on miinusmerkkisiä, koska vertailunäytteen AOX-pitoisuus oli pienempi kuin käsitellyn näytteen. Taulukon 0-tulokset kertovat vertailunäytteen ja käsitellynnäytteen olleen sama, jolloin erotusta ei syntynyt.

TSJ = Tasausaltaan jälkeen, JSJ = Jälkiselkeytysaltaan jälkeen, KL2 = Kuitulinja 2, KL3 = Kuitulinja 3

TAULUKKO 3. Yhteenveto AOX:n määrästä käsitellyn näytteen ja vertailunäytteen erotuksena

Aika	KL2	KL3	TSJ	KL2	KL3	TSJ	JSJ	KL2	KL3
(h)	pH	pH	pH	°C	°C	°C	°C	Fenton	Fenton
	(kg/tSa)	(kg/tSa)	(kg/tSa)	(kg/tSa)	(kg/tSa)	(kg/tSa)	(kg/tSa)	(kg/tSa)	(kg/tSa)
0	11,0	6,3	0	0	0	0	0	7,4	9,7
2	15,8	9,7	1,0	13,4	23,1	12,8	6,0	13,1	19,5
24	42,1	16,1	-1,5	27,9*	33,8*	21,1	13,0	0	9,1
48	39,9	23,0	-4,1	37,3	38,9	29,6	16,2	- 4,1	7,6

*KL2 ja KL3 lämpötila mitattu 26 tunnin kohdalla

10 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO

10.1 Tulosten yhteenveto

Saatujen tuloksien perusteella kaikki esikäsittelymenetelmät vähensivät AOX:n määrää jätevedessä. Useimmissa tapauksissa vaadittiin kuitenkin paljon aikaa, jotta AOX hajoaisi merkittävästi. Tällaisen tehdasyksikön vesimäärää ei kuitenkaan ole mahdollista seisottaa pitkiä aikoja paikoillaan, jotta AOX:n määrää saataisiin vähennettyä, koska vettä kertyy koko ajan lisää.

Parhaimmat tulokset AOX:n hajoamisen suhteen syntyivät lämpötilan noston ja ajan yhteisvaikutuksella. Lämpötilan nosto 35 °C 60 asteeseen tasausaltaalla, jonka koko on 19 000 m³, ei olisi kovin taloudellisesti kannattavaa. Jätevesi pitää joka tapauksessa jäähdyttää ennen sen johtamista ilmastusaltaaseen, jossa mikrobit vaativat noin 35 asteen lämpötilan. Lisäksi ei ole tutkittu, mitä lämpötilan nosto aiheuttaisi jäteveden muille parametreille. Se tiedetään, että mikrobit kuolevat ilmastusaltaassa jo 40 asteen lämpötilassa.

Ajan ja lämpötilan noston yhteisvaikutus sai AOX-yhdisteiden hajoamista aikaan enemmän kuitulinjoilla kuin jätevedenpuhdistamolla. Hajoamista tapahtui koko 48 tunnin ajan, mutta hyviin hajoamismääriin päästiin jo 24 tunnin kohdalla. Jotta vettä pystyttäisiin seisottamaan, tulisi kuitulinjojen läheisyyteen rakentaa uusi lämmitettävä allas. Nykyisillä kuitulinjojen jätevesimäärillä mitattuna altaan tulisi olla kooltaan 60 000 m³. Altaan rakentaminen vaatisi miljoonaluokan investoinnin ja Suomen olo-suhteissa altaan lämmittäminen 60 asteeseen varsinkin talviolosuhteissa veisi paljon energiaa.

Vaikka Fenton-prosessi ei tuottanut Jokisen (2007) työn mukaisia tuloksia, saattoi tämä johtua erittäin pienistä kemikaalimääristä. Hajoamista tapahtui vain kahden ensimmäisen tunnin aikana, jonka jälkeen kemikaalit todennäköisesti kuluivat loppuun. Kun näytettä oli vain litran verran, kemikaaleja tuli suhteellisen vähän. Suurempia näytemääriä ei olisi ollut mahdollista toteuttaa Tutkimuskeskuksella, koska isoa näytemäärää ei olisi pystynyt pitämään vesihauteessa 60 asteen lämpötilassa 48 tunnin ajan. Kemikaalien korkeiden hintojen takia vetyperoksidin suurempi konsentraatio ei olisi mahdollista toteuttaa kustannuksellisesti tehtaan jätevesimäärillä.

10.2 Johtopäätökset

Fenton-prosessi tuotti kuitenkin tuloksia heti kemikaaleja lisättäessä, minkä vuoksi ei tarvitsisi rakentaa uutta allasta vaan kemikaalit voisi lisätä suoraan kuitulinjojen happamiin suodoksiin. Tämä kuitenkin vaatisi uuden kemikaaliaseman tai syöttöputkijärjestelmän rakentamista. Taulukossa 4 on esitetty Fenton-prosessiin tarvittavien kemikaalien arvioidut hinnat.

TAULUKKO 4. Arvioidut kemikaalien hinnat

Kemikaali	Hinta €/kg
H ₂ O ₂	0,4
FeSO ₄	0,1

Kuitulinjoilla syntyvät jätevesimäärät ovat verrattain suuret lisättäviin kemikaalimääriin nähden. Alla olevassa taulukossa 5 on esitetty Fenton-prosessista syntyvät keskimääräiset kemikaalikustannukset vetyperoksidin (H₂O₂) 200mg/l konsentraatiolla. Vuosittaisilla sellun 850 000 tonnin tuotantomäärillä laskettuna Fenton-prosessi tulisi maksamaan 2,3 miljoonaa euroa.

TAULUKKO 5. Fenton-prosessin keskimääräiset kustannukset tuotettua sellutonna kohti

Kemikaali	Hinta €/tSa
H ₂ O ₂	2,67
FeSO ₄	0,09
Yhteensä	2,76

Jäteveden neutralointi sammuttamattomalla kalkilla (CaO) tuotti kuitulinjojen jätevesissä hyviä tuloksia. Heti sammuttamatonta kalkkia lisääessä alkoi tapahtua AOX:n hajoamista. Kustannuksiltaan edullisin ratkaisu olisi siirtää jätevedenpuhdistamolta neutralointiasemalta sammuttamattoman kalkin lisäyspiste lähelle kuitulinjojen jätevesikanaaleja. Tasausaltaan jälkeen neutralointi ei enää hajottanut jätevedessä olevaa AOX:ia. Tämä säästäisi myös nykyisiä jätevesikanaaleja ja altaita, sillä kuitulinjojen jätevesi on melko hapanta, joka kuluttaa nopeammin jätevesikanaalien ja altaiden pintoja kuin neutraali jätevesi.

Sammuttamatonta kalkkia käytetään jo nyt jätevedenpuhdistamolla prosessissa, joten sen lisäämisestä prosessiin jo aiemmin ei pitäisi aiheutua merkittäviä lisäkustannuksia. Keskimääräinen sammuttamattoman kalkin hinta tuotettua sellutonna kohti olisi 2,63 euroa. Uuden sammuttamattoman kalkin lisäyspisteen rakentamisesta on tehty kustannusarvio vuonna 2010. Laitteineen kustannusarvio on noin 500 000 euroa.

Jälkiselkeytyksen jälkeisessä näytteessä 60 asteen lämpötilassa tapahtui vielä AOX:n hajoamista koko 48 tunnin ajan. Tämä kertoo siitä, että tämän tyyppinen AOX-yhdiste ei ole hajonnut biologisella puhdistamolla, vaan jätevedessä on vielä AOX-yhdisteitä, jotka voidaan hajottaa korkeammassa lämpötilassa.

Ennen yhdenkään esikäsittelymenetelmän toteuttamista käytännössä, kokeet tulisi suorittaa vielä uudestaan suuremmassa mittakaavassa. Näin tulokset ovat luotettavimmat, jos tehdään suuria investointeja. Sellutehtaiden jäteveden koostumus vaihtelee kuitenkin joka päivä, riippuen tuotantovauhdista, sellun valkaisuprosesseen tulevan puun laadusta ja prosessissa käytettyjen kemikaalien määrästä.

10.3 Jatkotutkimukset

Jatkotutkimuksissa olisi mielenkiintoista selvittää AOX:n hajoamista ajan suhteen jätevedenpuhdistamolla tasausaltaan jälkeen sekä jälkiselkeytysaltaan jälkeen, niiden omissa prosessilämpötiloissa. Nyt tehdyissä kokeissa lämpötila oli säädetty 57 asteeseen, kun normaalisti jätevedenpuhdistamolla lämpötila on 30–35 asteen välillä. Korkeammassa lämpötiloissa hajoamista ainakin tapahtui, mutta päästäänkö samanlaisiin tuloksiin alhaisemmissa lämpötiloissa. Käytännössä lämpötila ei voi olla 57 astetta, sillä ilmastusaltaassa olevat mikrobit kuolevat noin korkeissa lämpötiloissa. AOX:n hajoamisen suhteen olisi kiinnostavaa selvittää Fenton-prosessin vaikutusta eri vetyperoksidin konsentraatioilla, vaikka tämä kustannuksellisesti ei olisikaan kovin kannattavaa.

AOX:n eri kokoluokkien hajoamisesta on erittäin vähän tietoa. Se tiedetään, että sellutehtaan jätevesissä esiintyy pääasiassa suurimolekyylisiä yhdisteitä (Meronen 2010, 8). Olisi hienoa saada uutta tietoa AOX:n hajoamisesta nyt käytetyillä esikäsittelymenetelmillä. Olivatko hajonneet AOX-yhdisteet pelkästään suurimolekyylisiä vai oliko joukossa myös haitallisempia pienimolekyylisiä yhdisteitä. Lisäksi olisi hyvä selvittää missä suhteessa sellutehtaan jätevedet sisältävät suuri- ja pienimolekyylisiä yhdisteitä.

LÄHTEET

Bjöklund, Magnus, Germgård, Ulf & Basta, Jiri 2004. Formation of AOX and OCL in ECF bleaching of birch pulp. Tappi Journal VOL. 3 NO:8. Artikkel.

lib3.dss.go.th/fulltext/Journal/TAPPI Journal/TAPPI 2004/38299 2004 n8p7-13.pdf

Borén, Hans, Dahlman, Olof, Grimvall, Anders, Johansson, Carina, Ljungquist, Pierre, Mörck, Roland & Relmann Anders 1993. Chlorinated structural elements in high molecular weight organic matter from unpolluted waters and bleached-kraft mill effluents. Artikkel. Environmental Science & Technology vol. 27, 1616-1620.

Gonzalez Patricia & Zaror Claudio 2000. Effect of process modifications on AOX emissions from kraft pulp bleaching, using Chilean pine and eucalyptus. Artikkel. Journal of Cleaner Production 8, 233-241.

EU-ympäristömerkki. WWW-dokumentti. <http://eu-ymparistomerkki.fi/> Ei päivitystietoja. Luettu 27.1.2014.

Heinonen Pertti & Herve Sirpa 1996. Orgaanisten klooriyhdisteiden esiintyminen selluteollisuuden jätevesien purkuvesistöissä vuosina 1984–93. Suomen ympäristökeskus. Moniste 44.

Jokinen, Heini 2007. Decreasing aox from chemical pulp mill effluents. Opinnäytetyö. Teknillinen korkeakoulu.

Kempainen, Minna 2012. Absorboituvien orgaanisesti sidottujen halogeenien (AOX) määrittäminen vesinäytteistä. Ohjekäsikirja. Stora Enso Tutkimuskeskus.

Know Pulp 2013. Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö. Stora Enso intranet. <http://intra.corp.storaenso.com/know/KnowPulp/suomi/kps/ui/frontpage.htm> Päivitetty 12/2013. Luettu 28.1.2014

Kurvi, Carita 2014. Map Imatra 1/2014. Stora Enson Imatran tehtaiden henkilöstöjulkaisu.

Kuusiniemi, Anna 2011. Kloorifenoleja sisältävien jätevesien aop-käsittely. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Kuusitunturi, Emmi 2014. Kuvamateriaali. Insinööriopiskelija. Imatra.

Laitinen, Jarno 2010. Öljyhiilivedyllä pilaantuneen hiekkamaan in situ käsittely elektro-Fenton menetelmällä. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.

Martikka, Mikko 2006. Formation of organic chlorine compounds in bleaching. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu.

Meronen, Hannele 2010. Orgaanisten klooriyhdisteiden määrittäminen AOX-menetelmällä. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu.

Metsäteollisuuden historia 2013. Metsäteollisuus ry. WWW-dokumentti. <http://www.metsateollisuus.fi/toimialat/metsateollisuus-suomessa/historia/Terva-oli-ensimmainen-metsasta-saatu-menestystuote-1201.html> Päivitetty 23.8.2013. Luettu 26.9.2014

Metsäteollisuus ry 2013. PowerPoint-esitys. <http://www2.metsateollisuus.fi/tilastopalvelu2/tilastokuviot/Ymparisto/Forms/DispForm.aspx?ID=61&RootFolder=%2ftilastopalvelu2%2ftilastokuviot%2fYmparisto%2fJulkinen%2dFI> Päivitetty 7.6.2013. Luettu 27.1.2014.

Ohlström, Kajsa-Stina 2012. Minimized AOX in Kraft Pulp Mill Waste Waters. Stora Enso Oyj. Sisäinen julkaisu.

Ollila, Johanna 2005. Jatkuvat toimien mittauksen käyttö valkaisu prosessien kemikaalien optimoinnissa. Opinnäytetyö. Keski-Pohjanmaan ammattikorkeakoulu.

Pikkarainen, Kaisa 2012. Proposals for Oulu pulp mill regarding lower AOX discharges. Stora Enso Oyj. Sisäinen julkaisu.

Rahko, Joanna 2014. Tuotantoinsinööri. Stora Enso Imatran tehtaalla. Haastattelu 18.2.2014.

Rytilahti Minna & Velling Kimmo 2006. Jena Multi X 2000-analysaattorin käyttöohje. Ohjekäsikirja. Stora Enso Tutkimuskeskus.

Stora Enso lyhyesti. Stora Enso Oyj 2013. WWW-dokumentti. <https://about-us.weshare.storaenso.com/key-facts-and-figures/companyprofile/Pages/Profile-texts.aspx> Päivitetty 4.3.2013. Luettu 24.1.2014

Stora Enso Imatran sellu. Stora Enso Oyj 2013. WWW-dokumentti. <https://imatra-mills.weshare.storaenso.com/tuotanto/IMS/Pages/default.aspx> Päivitetty 7.1.2014. Luettu 24.1.2014.

Stora Enso Imatran tehtaot. Stora Enso Oyj.2013.WWW-dokumentti. <https://imatra-mills.weshare.storaenso.com/avaintiedot/esitysaineisto/Pages/default.aspx> Päivitetty 30.10.2013. Luettu 24.1.2014.

VTT 2003. Suomalaistutkijoille merkittävä tiedepalkinto. Uutinen. <http://www.vtt.fi/newsarchive/2003/uutinen438.htm> Päivitetty 16.1.2003. Luettu 26.9.2014.

Ympäristö.fi. Ympäristömerkit 2013. WWW-dokumentti. http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kulutus_ja_tuotanto/Tuotesuunnittelu_ja_tuotteet/Ymparistomerkit Päivitetty 22.8.2013. Luettu 11.5.2014

WWF Opas vastuulliseen paperin hankintaan 2007. PDF-dokumentti. <http://wwf.fi/mediabank/5959.pdf>. Ei päivitystietoja. Luettu 11.6.2014.

Fenton-prosessin laskukaavat

Vetyperoksidin pitoisuus on 30 % ja tiheys ρ 1,11kg/l, jolloin konsentraatio on 333 g/l. Kaavan 2 avulla voidaan laskea tarvittava vetyperoksidi määrä. C_1 on vetyperoksidin konsentraatio 333 g/l, V_1 haluttu tilavuus, C_2 haluttu konsentraatio 0,200mg/l ja V_2 jäteveden tilavuus 1000 ml.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (2)$$

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0,200 \times 1000}{333} = 0,600 \text{ ml}$$

Rautasulfaatti ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) sisälsi kidevesiä, joten niiden määrä tulee ottaa huomioon laskettaessa rautasulfaatin määrää, joka saadaan laskettua moolimassojen (M) avulla, kuten kaavassa kolme. Kaavan 3 kertoimella voidaan laskea tarvittava rautasulfaatin määrä, kun sen osuus oli 1/5 vetyperoksidin (200mg/l) määrästä.

M =

$$\left. \begin{array}{l} \text{Fe} = 55,845 \text{ g/mol} \\ \text{S} = 32,066 \text{ g/mol} \\ \text{O}_4 = 64,00 \text{ g/mol} \end{array} \right\} 151,911 \text{ g/mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 = 2,02 \text{ g/mol} \\ \text{O} = 16,00 \text{ g/mol} \end{array} \right\} 18,02 \cdot 7 = 126,14 \text{ g/mol}$$

$$\frac{M(\text{FeSO}_4) + M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{FeSO}_4)} \quad (3)$$

LIITE 1. (2)**Fenton-prosessin laskukaavat**

$$\frac{151,911 \frac{g}{mol} + 126,14 \frac{g}{mol}}{151,911 \frac{g}{mol}} = 1,83$$

$$n(\text{FeSO}_4) = 1,83 * 200 \text{ mg/l} * 1/5 = 73,2 \text{ mg}$$