

KARELIA-AMMATTIKORKEAKOULU  
Energia- ja ympäristötekniikan koulutus

Santeri Seppänen

Kartonkikoneen jätevesien kiintoaineen ja COD-pitoisuuksien seuranta

Opinnäytetyö  
Toukokuu 2018



**OPINNÄYTETYÖ**  
**Kevät 2018**  
**Energia- ja ympäristötekniikan**  
**koulutusohjelma**  
Karjalankatu 3  
80200 JOENSUU  
+358 13 260 600

Tekijä

Santeri Seppänen

Nimeke

Kartonkikoneen jätevesien kiintoaineen ja COD-pitoisuuksien seuranta

Toimeksiantaja

Stora Enso

Tiivistelmä

Opinnäytetyössä selvitettiin Stora Enson Varkauden tehtaan kartonkikoneen jätevesien nykyisen keräilynäytteenottimen tulosten tarkkuutta, ja voisiko online-mittari korvata näytteenoton tarvetta tulevaisuudessa. Ympäristönsuojelun kannalta oleellista olisi saada online-mittari toimimaan, jolloin kuituhukkaa voitaisiin pienentää ja syntyisi vähemmän kuitupuristetta, jolle ei ole järkevää käyttökohdetta.

Opinnäytetyön tekeminen aloitettiin perehtymällä mittaukseen liittyviin epävarmuustekijöihin, mittauspaiikkaan ja analysointimenetelmiin. Mittaukset aloitettiin näytteenotussyvyyden vaikutusten selvittämiseksi. Seuraavaksi suoritettiin mittauksia, joilla simuloitiin nykyisen keräilynäytteenottimen toimintaa. Syvyyssmittausten ja simuloinnin jälkeen saatiin käyttöön online-mittari, jonka antamia tuloksia verrattiin samaan aikaan analysoiduista näytteistä. Kaikki näytteiden analysoinnit suoritettiin Stora Enson Varkauden tehtaiden laboratorioissa ja näytteiden analysoinnit suoritettiin laboratorion normaalien analysointiohjeiden mukaisesti.

Syvyyden vaikutuksen selvittämisestä saatiin hyviä tuloksia, koska saaduissa tuloksissa ei ollut keskenään havaittavissa suuria eroja. Keräilynäytteenottimen toiminnan simuloinnista saatiin heikkoja tuloksia, koska keräilynäytteenotin toimi huonosti. Online-mittauksessa kiintoaineen mittaus onnistui hyvin, ja tulokset seurasivat pistonäyttein mitattuja arvoja. Toisaalta COD:n mittauksen kanssa oli isoja ongelmia tulosten, anturin toiminnan ja puhtaana pysymisen kanssa.

Jatkotutkimuskohteita voisivat olla kuitupuristeen käyttö ja PK3-kanaaliin laskettavien vesien sisältämän kuidun talteen ottaminen.

Kieli

Suomi

Sivuja 43 + 3 liitettä

Asiasanat

näytteenotto, kiintoaines, jätevesi, mittaus



**THESIS**  
**May 2018**  
**Degree Programme in Energy and  
Environmental Technology**  
Karjalankatu 3  
80200 JOENSUU  
FINLAND  
+ 358 13 260 600

Author

Santeri Seppänen

Title

Monitoring of Waste Water Solids and COD Concentrations in Board Machine

Commissioned by

Stora Enso

Abstract

The accuracy of the current results of collection sampler on board machine's wastewater at Stora Enso's Varkaus mill was examined in the thesis. Also it was examined if the online-meter could replace the need of sampling in the future. From the point of view of environmental protection, it would be essential to get an online-meter to work to reduce the waste of the fiber and to create less fiber pulps with no reasonable use.

The thesis was started by taking a look at the uncertain factors, the measurement place and the methods of analysis related to the measurement. Measurements were started with examining the effects of the depth of sampling. Next, the measurements were accomplished to simulate the working of the current collection sampler. After the measurement of the depth of sampling and simulation, the online-meter, which results were compared with the samples analyzed at the same time, was ready to use. All sample analyzes were performed at the Laboratory of Stora Enso's Varkaus mills and sample analyzes were performed in the laboratory according to standard analytical guidelines.

Good results were reached from determining the effect of depth because there were no major differences in the results. Poor results were reached from the simulation of the collection sampler, because the collection sampler worked badly. Online measurement of solids was successful, and the results followed the measured values of the stitch sample. On the other hand, there were big problems with COD-measurement's results, working of the sensor and keeping it clean.

Further research targets could be the use of a fiber pulps and the recovery of the fiber contained in the falling water of the PK3-canal.

Language  
Finnish

Pages 43 + 3

Key words

sampling, solids, waste water, measurement

## Sisällys

1	Johdanto .....	6
1.1	Taustaa .....	6
1.2	Toimeksiantaja .....	6
1.3	Keskeiset käsitteet .....	7
2	Tutkimuksen tietoperusta ja keskeiset käsitteet .....	8
2.1	Vesien taustaa .....	8
2.1.1	Kartongin valmistus .....	8
2.1.2	Nollavesisuodatin .....	8
2.1.3	Tyhjöpumput .....	9
2.1.4	Rejektisihdin rejekti .....	9
2.1.5	Pyörrepuhdistus .....	9
2.1.6	Puhdistuslaitos .....	10
2.2	Näytteenoton laitteet .....	11
2.2.1	Keräilynäytteenotin .....	11
2.2.2	Pistonäyte ja näytteenotin .....	13
2.2.3	Online-mittari .....	14
3	Tutkimuksen tarkoitus ja tavoitteet, tutkimustehtävät ja aiheen rajaus .....	19
3.1	Tavoitteet .....	19
3.2	Työturvallisuus .....	19
3.3	Tutkimustehtävät ja aiheen rajaus .....	20
3.3.1	Syvyyden vaihtelun mittaus .....	20
3.3.2	Keräilynäytteen toiminnan simulointi .....	20
3.3.3	Online-mittaustuloksien vertaus manuaalisiin tuloksiin .....	21
3.3.4	Korrelaatio .....	21
3.4	Oletetut ongelmat .....	22
4	Tutkimuksen toteutus: aineisto ja menetelmät .....	23
4.1	Kiintoaine .....	23
4.2	COD .....	24
4.3	Epävarmuudet mittauksissa .....	26
4.3.1	Pistonäytteenoton mittausepävarmuus .....	26
4.3.2	Keräilynäytteenoton mittausepävarmuus .....	26
4.3.3	Laboratorion mittausepävarmuus .....	27
4.3.4	Jatkuvatoimisen mittauksen epävarmuustekijöitä .....	28
5	Tulokset .....	29
5.1	Syvyyden vaikutus näytteeseen .....	29
5.2	Keräilynäytteenottimen toiminnan simuloinnin tulokset .....	30
5.3	Pistonäytteiden ja online-mittausten vertailu .....	33
5.4	Keräilynäytteiden ja online-mittausten vertailu .....	39
6	Pohdinta .....	40
6.1	Havaitut ongelmat .....	40
6.1.1	Keräilynäytteenottimen puutteet .....	40

6.1.2	Jatkuvatoiminen COD-mittaus .....	40
6.2	Toimenpidesuositukset.....	41
6.3	Tutkimuksen luotettavuus.....	42
	Lähteet.....	43

#### Liitteet

Liite 1	Syvyyden vaikutuksen tulokset.
Liite 2	Pistonäytteiden ja online-mittauksen vertailutulokset.

#### Kuvat

Kuva 1	Keräilynäytteenotin.
Kuva 2	Pistonäytteenotin.
Kuva 3	Online-mittarin laitekaappi.
Kuva 4	Online-mittarin kiintoaineanturi puhdistettuna.
Kuva 5	COD-anturin toimintaperiaate.
Kuva 6	Online-mittarin orgaanisen aineen anturi.
Kuva 7	Kiintoaineen laboratorioanalysointi.
Kuva 8	COD:n laboratorioanalysointi.
Kuva 9	Kiintoaineanturi reilun kuukauden koekäytön jälkeen.
Kuva 10	Orgaanisen aineen anturi reilun kuukauden koekäytön jälkeen.

#### Kuviot

Kuvio 1	Jätevedenpuhdistamon toimintokaavio.
Kuvio 2	Syvyyden vaikutusten vertailutulokset kiintoaineen osalta.
Kuvio 3	Syvyyden vaikutusten vertailutulokset COD:n osalta.
Kuvio 4	Keräilynäytteenottimen toiminnan simuloinnin tulokset kiintoaineen osalta.
Kuvio 5	Keräilynäytteenottimen toiminnan simuloinnin tulokset COD:n osalta.
Kuvio 6	Manuaalisten ja online-mittauksen vertailutulokset kiintoaineella.
Kuvio 7	Korrelaatio kiintoaineen osalta pistekuvaajassa.
Kuvio 8	Manuaalisten ja online-mittauksen vertailutulokset COD:lla.
Kuvio 9	Korrelaatio COD:n osalta pistekuvaajassa.
Kuvio 10	Laboratorion analysoimien keräilynäytteiden ja online-mittaustulosten vertailu.

#### Lyhenteet

COD	Kemiallinen hapenkulutus.
-----	---------------------------

# 1 Johdanto

## 1.1 Taustaa

Opinnäytetyössä on tarkoitus perehtyä kartonkikoneelta tulevien jätevesien kiintoainemäärien ja COD-pitoisuuksien seurantaan. Tarkoitus on myös selvittää kiintoaineen kulkeutuminen kanaalissa, sekä selvittää nykyisen näytteenottimen toiminnan ja tarkkuuden paikkansapitävyyttä. Uuden online-mittarin käyttöönoton ja seurannan suorittaminen sekä tulosten vertaaminen kuuluvat opinnäytetyön ytimeen. Työssä on tarkoituksena ottaa kantaa mittausepävarmuuksiin eri näytteenottomenetelmissä.

Näytteiden ottamisen ja laboratorioanalysoinnin suoritin itse. Näytteiden analysointi kiintoaineen ja COD:n osalta on suoritettu Stora Enson Varkauden tehtaiden omissa laboratorioissa.

Työn tarkoituksena on selvittää, saavutetaanko parempaa ja nopeampaa mitaustietoa kuin nykyinen vuorokausittain näytteen kokoava keräilynäytteenotin pystyy antamaan. Samalla pyritään selvittämään, pystyttäisiinkö jatkuvatoimisilla online-mittareilla saamaan riittävää tietoa niin, että keräilynäytteiden määrää pystyttäisiin vähentämään.

## 1.2 Toimeksiantaja

Opinnäytetyö on suoritettu Stora Enson toimeksiantamana Stora Enson Varkauden tehtaalla. Yhteistyötä on tehty lisäksi laitemaahantuojan EHP-Tekniikka Oy:n kanssa, joka käyttää saksalaisen Triosin valmistamia antureita.

Stora Enso on monikansallinen maailmanlaajuinen yritys, joka tarjoaa uusiutuvia ratkaisuja pakkausmateriaaleissa, biomateriaaleissa, puutuotteissa ja paperissa. Stora Enso tavoittelee uusiutumattomien materiaalien korvaamista uusiutuvalla innovoimalla sekä kehittämällä puun ja muiden uusiutuvien materiaalien avulla uusia tuotteita ja palveluita. Pääkohteina ovat kuitupohjaiset pakkausmateriaalit,

puuviljelmistä saatava sellu, biomateriaali, kestävän rakentamisen ratkaisut ja innovaatiot.

### **1.3 Keskeiset käsitteet**

COD = Kemiallinen hapenkulutus kuvaa sitä, paljonko orgaanisessa aineessa kuluu happea, kun se hapatetaan voimakkaan hapettimen avulla, tai mittaa orgaanisen aineen aiheuttamaa hapenkulutusta kemiallisessa reaktiossa.

Huoltoseisokki = Lyhytaikainen tuotannonkatkostila, jolloin suoritetaan huollot ja puhdistukset.

PK3 = Paperikone kolme, nykyisin kartonkikone kolme.

Rejeki = Jätteen- tai jäteveden käsittelyssä syntynyt aines, joka ei kelpaa hyötykäyttöön

Valon sironta = Valon suunnan muutos, kun se kohtaa esteen tai tiheyden muutoksen.

Välppä = Esisuodatusritilä, joka kerää ensimmäisenä isoimmat kappaleet jätevedestä.

## **2 Tutkimuksen tietoperusta ja keskeiset käsitteet**

### **2.1 Vesien taustaa**

#### **2.1.1 Kartongin valmistus**

Varkauden tehtaiden PK3 valmistaa pakkauspahveissa käytettävää pintakartonkia. Kartonkikoneen mitoitusnopeus on 1 200 m/min ja rullaimen leveys on 7 800 mm. Vuosituotanto on noin 390 000 t/vuosi.

Kartongissa käytettävä massa tulee ruskeana omalta sellutehtaalta, ja valkoista kartonkia ajettaessa ulkopuoliselta sellutehtaalta paaliselluna. Varkauden omalta kierrätyskuitulaitokselta, eli RCF-laitokselta saadaan kierrätysmassaa.

Kartonkikoneella prosessin alussa sellutehtaan tuottamaa massaa laimennetaan vedellä. Kartonkikoneessa vesi poistetaan kartongista, jonka jälkeen se johdetaan 0-vesisuotimelle, josta loppu vesi ajetaan jätevetenä PK3-kanaaliin. Lisäksi jätevesiä syntyy tyhjiöpumpuilta, rejektisihdin rejektistä ja pyörrepuhdistuksesta. Puhdistuksen jälkeen vedet johdetaan PK3-kanaalissa välpälle.

#### **2.1.2 Nollavesisuodatin**

Paperitehtaan kiertovesijärjestelmässä nollavedestä otetaan kuituja talteen nollavesisuotimella. Jätevedet koostuvat kartonkikoneella massasta suotautuvasta vedestä. Nollavesisuotimelta saadaan kolmea erilaista vesijaetta; sameaa suodosta, kirkasta suodosta ja superkirkasta suodosta. Kartonkikoneella on kiertovesijärjestelmässä liikaa kirkasta suodosta, joten suodosta täytyy poistaa pumpaamalla suodos jätevesipuhdistamolle. Kirkkaan suodoksen ajaminen suoraan jäteveden puhdistamolle on paras vaihtoehdoista, koska siinä ei ole kuitua, jota kerätä talteen. Nollavesisuodattimen kuukauden keskimääräinen virtaama on noin 11,3 l/s



### 2.1.3 Tyhjäpumput

Paperikone tarvitsee tyhjäjärjestelmää veden poistamiseen viira- ja puristinosalta. Järjestelmässä olevien tyhjä- eli Nash-pumppujen tiivisteisiin tarvitaan tiivisteveettä, joka läpivirtaa kanaaliin. Vesi on erittäin puhdasta, koska se on pumpattu tiivistevesisihdin (50 µm) läpi. Veden hyödyntäminen ei ole tässä kohteessa sijainnin vuoksi kannattavaa, vaan se lasketaan suoraan PK3-kanaaliin. Tyhjäpumpuilta tulevaa veden määrä ei ole mitattu, koska sen osuus PK3-kanaalin vesistä on vähäinen.

### 2.1.4 Rejektisihdin rejekti

Painesihdillä lajitellaan paperimassaa pyörivän rummun läpi, jolloin pienemmät partikkelit menevät reikien läpi suurempien erottautuessa rejektiksi. Pienempi aines otetaan talteen myöhempää hyödyntämistä varten. Taustamassan painepuhdistusjärjestelmän kolmatta porrasta kutsutaan kyseisellä paperikoneella rejektisihdiksi. Rejektiiä ei kannata hyödyntää, joten se ajetaan suoraan kanaaliin ja jäteveden puhdistamolle. Veden kiintoainepitoisuus on noin 3 %, joten se on melkoisen sakeaa ja nostaa kanaalissa kiintoainepitoisuutta. Rejektisihdin rejektin kuukauden keskimääräinen virtaama on noin 0,8 l/s.

### 2.1.5 Pyörrepuhdistus

Pyörrepuhdistuksen tehtävänä on poistaa paperimassasta raskaat ja/tai poikkeavat partikkelit. Kartionmuotoiseen puhdistimeen syötetään massaa, jolloin kartioon muodostuu pyörre. Kartion halkaisijan pienentyessä voimistuva keskipakovoima pakottaa raskaammat partikkelit kartion reuna-alueelle, hienomman aineksen jäädessä keskelle. Raskaat partikkelit poistuvat kartion kapeammasta päädyistä.

Pyörrepuhdistuksessa käytetään yleensä useaa ns. porrasta, ja ne kytketään kaskadiin. Kaskadissa puhdistimelta tuleva vesi syötetään edellisen portaan syöttöön. Varkauden tehtaiden PK3:lla taustamassan viimeinen porras on järjestyksessään viides porras, josta laitevalmistaja käyttää nimitystä Fibermizer. Siitä poistuvaa rejektiä ei ole enää taloudellisessa mielessä kannattavaa hyödyntää paperin valmistuksessa, vaan rejekti poistetaan kanaaliin ja sitä kautta jäteveden puhdistamolle.

Pyörrepuhdistuslaitteen kuukauden keskimääräinen virtaama on noin 1,6 l/s.

### **2.1.6 Puhdistuslaitos**

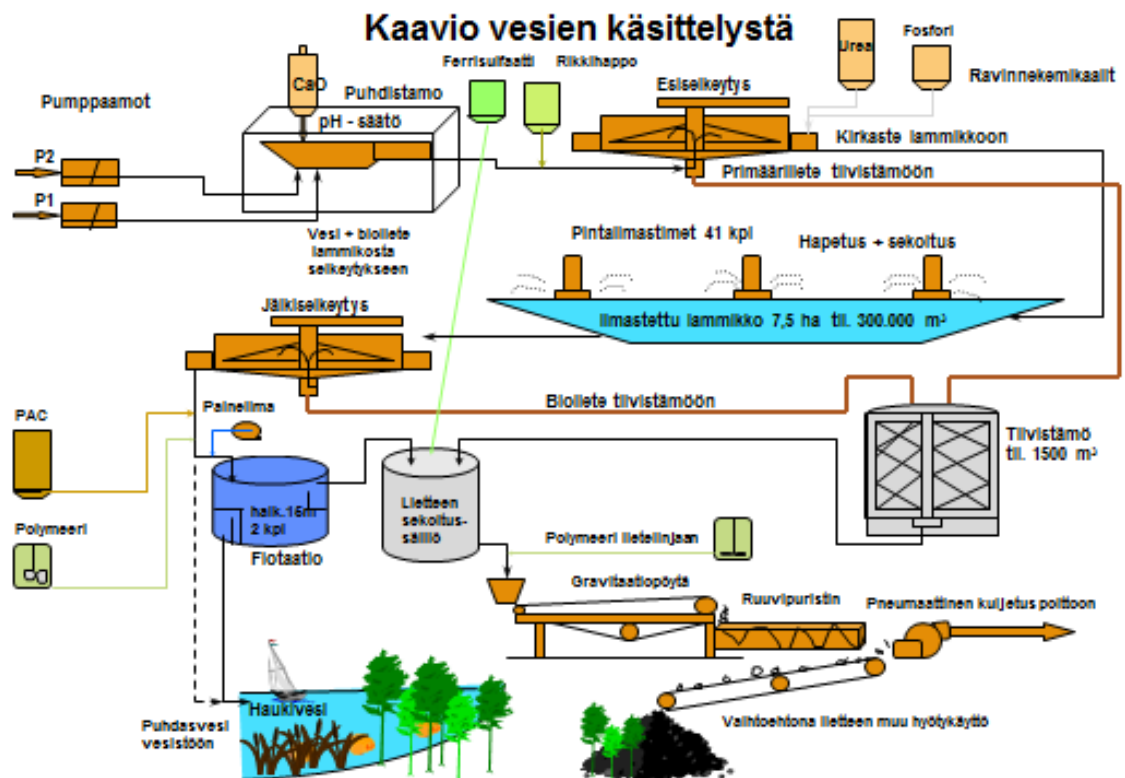
Puhdistuslaitos käsittelee vuorokaudessa noin 40 000 kuutiota prosessivettä, ja viipymä on noin 6 - 7 vuorokautta. Puhdistuslaitos ei ole koko ajan miehitetty, vaan se toimii normaalitilanteessa ilman miehistöäkin.

Puhdistamon hyvän ja häiriöttömän toiminnan edellytyksenä on, että laitteistot korjataan ja huolletaan säännönmukaisesti. Mittareiden, hälytyksien ja puhdistamon päivittäisellä valvonnalla estetään isommat katkoset.

PK3-kanaali yhdistyy välpällä sellulta tulevan kanaalin kanssa, josta niiden jätevedet johdetaan pumppaamolle. Varkauden tehtaiden kaikki prosessijätevedet johdetaan tehdasosastoilta kahteen eri pumppaamoon, joissa emäksiset jätevedet neutralisoidaan rikkihapolla. Seuraavaksi jätevedet pumpataan esiselkeytykseen. Esiselkeytyksessä runsas kiintoaine aiheuttaa tukkeutumista ja ylimääräisiä huoltotoimenpiteitä. Esiselkeytyksen jälkeen lisätään ravinnekemikaalit ja vesi johdetaan ilmastettuun altaaseen. Tämän jälkeen jätevesi käy läpi vielä jälkiselkeytyksen ja flotaation. Flotaatiossa veteen syötetään alipaineella ilmaa, jolloin poistettava massa nousee pintaan ja se kaavitaan pois. Tämän jälkeen vesi voidaan päästää Haukiveteen (Kuvio 1).

Kiintoainetta kerätään esiselkeytyksessä ja jälkiselkeytyksessä tiivistämöön. Tiivistämisestä ja flotaatiosta saatava liete ajetaan ruuvipuristimen läpi ja näin saadaan kuitupuristetta. Kuitupuristetta syntyy vuodessa kuivapainoltaan noin 10

000 tonnia vuodessa, mutta kuitupuristeeseen jäävän veden takia painoa tulee noin 35 000 tonnia vuodessa, jolloin saatavassa kuitupuristeessa on noin 30 % kuitua. Kuitupuristetta on käytetty ennen Pukkikankaan kaatopaikalla täyte- maana, mutta sitä ei siellä enää nykyisin tarvita, joten se menee suurimmaksi osaksi polttoon. Kuitupuristeen polttaminen aiheuttaa kuitenkin kattilassa ongel- mia, eikä sen polttaminen ole mielekästä.



Kuvio 1. Jätevedenpuhdistamon toimintakaavio

## 2.2 Näytteenoton laitteet

### 2.2.1 Keräilynäytteenotin

Nykyinen näytteenotin on keräilynäytteenotin, joka ottaa tasaisesti 24 h vuoro- kaudessa vettä välillä sijaitsevasta PK3-kanaalista. Laite ottaa kerran tunnissa 2 desilitran verran näytettä kanaalista. Näytteenottimen ohjainyksiköstä lähtee ohut metalliputki kanaaliin näytteenottoa varten. Kyseisen putken tukkeutumista on pidetty ongelmana pitemmän aikaa, ja sen on uskottu vaikuttavan näytteen

kiintoainepitoisuuksiin. Näyteastian sisältö sekoitetaan huolellisesti ennen näytteen pullotusta ja tästä pullotetusta näytteestä tehdään nykyisin kiintoaine- ja COD-mittaukset. Näyte otetaan päivittäin arkisin ja viikonloputta otetaan yhteisnäyte.

Keräilynäytteenottimia löytyy Stora Enson Varkauden tehtailta 13 kappaletta ja ne sijaitsevat ympäri tehdasaluetta. Keräilynäytteenottimet keräävät näytteet S1-syötöstä, S1-kirkasteesta, S2-syötöstä, S2-kirkasteesta, viemäri 3:sta, sellunjätevedestä, keittämön jätevedestä, SKL:n jätevedestä, kaustistamon jätevedestä PK3-kanaalin jätevedestä, RFC:n jätevedestä, puhdasvesikanaalista ja sadevesiviemäristä.



Kuva 1. Keräilynäytteenotin.

Tutkimuspaikan keräilynäytteenotin (Kuva 1.) on ollut toiminnassa jo yli 15 vuotta. Näytteenotinta on huollettu määräajoin, mutta kanaaliin menevän näytteenotto-putken puhdistusta ei ole suoritettu huoltojen yhteydessä. Tulevaisuudessa tarkoitus olisi käyttää online-mittausta, jota voitaisiin seurata jatkuvasti reaaliajassa ja näin vähentää keräilynäytteidenottoa kerran viikossa analysoitaviksi.

## 2.2.2 Pistonäyte ja näytteenotin



Kuva 2. Pistonäytteenotin

Pistonäytteellä tarkoitetaan näytteenottimella otettua yksittäistä näytettä kanaalista, josta voidaan selvittää sen hetken tulokset. Pistonäytteenottoa käytetään normaalisti vain poikkeustapauksissa, huoltokatkojen aikana tai muun häiriön aiheuttamissa tilanteissa, tai jos keräilynäytteenottimen pohjaruuvi on jäänyt auki. Kanaalin suojalevyyn on tehty pyöreä reikä pistonäytteenottoa varten. Pistonäytteenotin (Kuva 2.) on metallinen kauha, johon saa koukattua kanaalista noin 4 desilitraa näytettä. Mittaessa syvyyden vaikutusta mittaustuloksiin, käytettiin pistonäytteiden otossa mittakeppiä, johon oli kiinnitetty kolme näytepulloa eri syvyyksille. Online-mittausten seurannan aikana otettiin samanaikaisesti pistonäytteitä vertailujen ja korrelaation laatimista varten. Mittaukset ja analysoinnit suoritettiin laboratorion toimintamallien ja ohjeiden mukaisesti.

### 2.2.3 Online-mittari

Online-mittari koostuu laitekaapista (Kuva 3.) sekä kiintoaine- ja orgaanisen aineen anturista.

Online-mittarin tulokset perustuvat kiintoaineen- ja orgaanisen aineen anturien antamiin mittaustuloksiin jätevedestä. Molemmat anturit antavat tietoa reaaliaikaisesti sekä jatkuvaan kiintoaineen että COD:n mittaukseen. Laitteisto mittaa molemmat arvot viiden minuutin välein. Loggeri lähettää tiedot Ehp-nettipalvelimeen 10 minuutin viiveellä, josta tiedot ovat saatavilla Excel taulukkolaskentaohjelma muodossa. Laitteiston antama lukema on hetkellinen mittauservo.



Kuva 3. Online-mittarin laitekaappi.

### Kiintoaineanturi

Kiintoaineanturina toimii SOLITAX TS-LINE SC, jossa on IR-valon (860 nm) siirontaan perustuva tekniikka, mittauskulmat ovat 90° ja 140°. Kiintoainemittaus perustuu DIN 38414-standardiin, joka on saksalainen standardi veden, jäteveden ja lietteen kiintoaineen tutkimisessa. Näytteen lämpötila pitäisi olla 2 – 40 °C:n

välillä. Mittausepätkarkkuus on  $< 1\%$ . Mitattavat kiintoainearvot ovat 0,001 – 50 g väliltä.



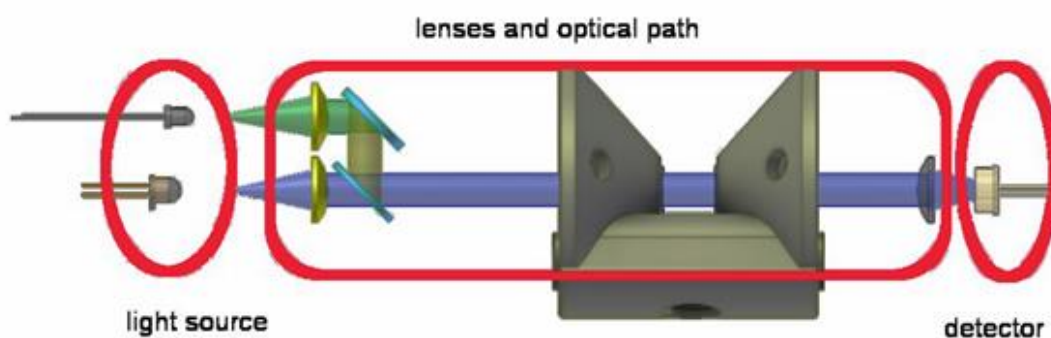
Kuva 4. Online-mittarin kiintoaineanturi puhdistettuna.

Kiintoaineanturissa on automaattinen puhdistus (Kuva 4.). Anturin päässä on pieni pyyhkijänsulka, joka pyyhkii mittaustasin puhtaaksi 30 minuutin välein. Anturin lasin joutuu myös joissain tilanteissa puhdistamaan manuaalisesti. Manuaalisen puhdistustarpeen huomaa kiintoainemittarin jatkuvasti maksimiin nousevasta kiintoainearvosta normaalin arvojen sahaamisen sijaan. Manuaalisesti kiin-



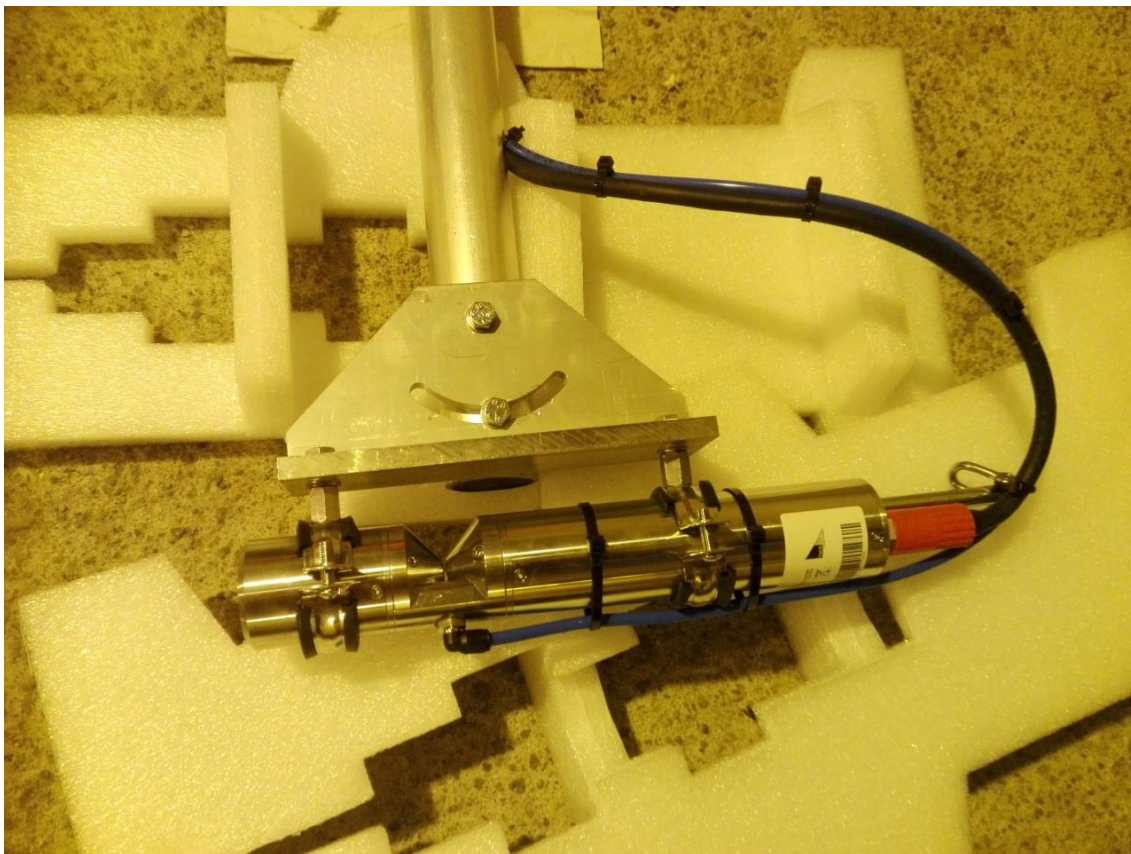
toaineanturin puhdistus suoritetaan seuraavasti: ensin huuhdellaan anturi vedellä, sitten otetaan nukkaamaton liina ja pyyhitään mittausikkuna 5 %:lla suolahapolla, ja lopuksi huuhdellaan vielä vedellä.

### COD-anturi



Kuva 5. SAC254-anturin toimintaperiaate (Trios, LISA –Low Investment SAC254 probe, manual 9.10.2013).

TriOS LISA SAC254 –anturissa (Kuva 5.) on valonlähteenä kaksi LED-lamppua. Toinen tuottaa UV-valoa 254 nm:n aallonpituudella ja toinen lamppu vihreää valoa 530 nm:n aallonpituudella. Valo johdetaan näyteliuksen läpi, jolloin osa valon energiasta absorboituu liuksessa olevaan aineeseen ja osa menee läpi. Aineen absorboiman valon määrä on verrannollinen aineen konsentraatioon näytteessä. Aallonpituutta 530 nm (kuvassa vihreä säde) käytetään sameuden kompensointiin. SAC254–arvo on verrannollinen vedessä värillisyyttä aiheuttaviin orgaanisiin aineisiin ja siten käytettävissä COD–mittauksiin, kun korrelaatio laboratorioanalyysiin on selvitetty. Anturin maksimi mittausarvo on 2 000 mg/l. Anturin huollon tarve voidaan todeta jatkuvalla 45°:n nousulla olevasta mittauskäyrästä.



Kuva 6. Online-mittarin orgaanisen aineen anturi.

COD-anturissa (Kuva 6.) automaattinen puhdistus toimii niin, että jatkuvatoimisessa mittarissa laitteessa oleva venttiili päästää paineilmaa 30 sekunnin välein 2 sekunnin ajan kerrallaan puhdistamaan mittauspinnan. Vaikeasti tarttuvat kiintoaineet saattavat tukkia mittaussälin niin, ettei paineilma riitä puhdistukseen. Manuaalisessa puhdistuksessa COD-anturin mittapää huuhdellaan vedellä, sitten mittaussäyä pyyhitään asetonilla ja lopuksi taas huuhdellaan uudestaan vedellä.

### **3 Tutkimuksen tarkoitus ja tavoitteet, tutkimustehtävät ja aiheen rajaus**

#### **3.1 Tavoitteet**

Online-mittaus hyödyttäisi järjestelmään integroituna kartonkikoneen kuidun hallintaa ja helpottaisi täten myös puhdistuslaitoksen toimintaa, kun ylimääräinen kuitu huomattaisiin ennen puhdistuslaitosta. Ylimääräinen kuitu jätevedessä aiheuttaa lisääntyviä raaka-aineen hankintakustannuksia ja ongelmia jätevedenpuhdistamolla. Liika kuitu aiheuttaa jätevedenpuhdistuslaitoksella ongelmia tukkeutumisina ja lisääntyvänä huollontarpeena. Integroitu online-mittausjärjestelmä auttaisi laitospmiehiä havaitsemaan ylimääräisen kuidun pääsemisen jäteveeseen, ennen kuin kuitu on päätenyt puhdistuslaitokselle.

Lisäämällä online-mittareita tehdasalueelle pystyttäisiin vähentämään manuaalista näytteenottoa nykyisestä. Tällä saataisiin kustannussäästöjä tulevaisuudessa ja pystyttäisiin perustelemaan investoinnit.

#### **3.2 Työturvallisuus**

Opinnäytetyön työosaan liittyvät näytteenotoissa ja analysointeihin liittyvät turvallisuus näkökohdat.

Silloin, kun mennään ottamaan näytteitä PK3-kanaalista kellarissa olevalta välpältä, vaaditaan normaalit suojavälineet: kypärä, työvaatteet, silmäsuojaimet ja kuulosuojaimet, sen lisäksi välpälle mentäessä pitää kantaa aina kannettavaa rikkivetyhappimittaria. Kellarissa välpän viereisessä huoneessa on myös kiinteä rikkivetymittari varustettuna ääni- ja valohälyttimellä. Aikeistaan mennä ottamaan näytteitä on myös aina ilmoitettava operaattorille, koska mennään tiloihin, jossa muita ihmisiä käy harvaksen.

Laboratorioanalyysijä tehtäessä on noudatettava laboratorion yleisiä turvallisuusohjeita. COD-analysoinneissa COD-putkien avaaminen ja näytteiden sekoittaminen tapahtuu ainoastaan vetokaapissa, jossa sijaitsevat myös putkihauteet. Työskenneltäessä vaarallisten aineiden kanssa vetokaapissa pitää kädet suojata suojakäsineillä ja käsivarsiin laitettavilla suojahihoilla. Kun analysoinnit on suoritettu, analysoidut COD-putket kerätään muovipussilliseen laatikkoon hävitettäväksi ongelmajätteenä.

### **3.3 Tutkimustehtävät ja aiheen rajaus**

Tutkimusaineisto rajautuu vanhan keräilynäytteenottimen toiminnan arviointiin, mittaussyvyyden vaikutusten selvittämiseen sekä uuden online-mittarin toiminnan ja mittausten seuraamiseen ja arviointiin.

#### **3.3.1 Syvyyden vaihtelun mittaus**

Mitattaessa syvyyden vaihtelun vaikutuksia, pistonäytteitä otettiin PK3-kanaalin jätevedestä kellarissa sijaitsevalta välpältä. Pistonäytteet otettiin samalla kerralla kolmelta eri syvyydeltä: pohjasta, keskeltä ja pinnasta. Kanaalin syvyys vaihteli tuotannon mukaan hieman välillä, mutta yleisesti kanaali oli 40 cm syvä. Näytteistä tehtiin COD- ja kiintoaineanalyysit tehtaan laboratoriossa. Näytteiden haku suoritettiin useina eri päivinä, jolloin virtauksissa tapahtui muutoksia ja saatiin materiaalia, josta voidaan selvittää laajempi kuva syvyyden vaikutuksesta kiintoaine- ja COD-määrään.

#### **3.3.2 Keräilynäytteen toiminnan simulointi**

Keräilynäytteenottimen toiminnan simulointi aloitettiin aamulla edellispäivän näytteen tyhjennyksen jälkeen. Ensimmäinen pistonäyte otettiin heti kuudelta aamulla ja seuraavat seitsemän näytettä aina tunnin välein. Viimeisen pistonäytteenoton jälkeen keräilynäytteenottimen näyte sekoitettiin huolellisesti, ja siitä otettiin ke-

räilynäyte samalle kahdeksan tunnin ajanjaksolle vertailua varten. Näytteet analysoitiin laboratoriossa seuraavana päivänä ja tuloksista laskettiin keskiarvot, joita verrattiin keräilynäytteen tulokseen.

### **3.3.3 Online-mittaustuloksien vertaus manuaalisiin tuloksiin**

Jätevesinäytteet online-mittauksien vertailua ja kalibrointia varten otettiin välpältä PK3-kanaalista, jossa käydessä on huomioitava aikaisemmin esiin nostetut turvallisuusseikat. Pistonäytteet otettiin näytteenottimella suoraan mittapulloon ja kellonaika kirjattiin ylös. Pullojen sisältö analysoitiin laboratoriossa COD:n ja kiintoaineen osalta. Online-mittarin antamia tuloksia vertailtiin samaan aikaan otettuihin pistonäytteisiin. Aluksi pistonäytteitä otettiin nopeaan tahtiin COD-anturin kalibroimista varten. Mittaustulosten vertailussa huomioidaan niin laboratorion määrittämä laboratorion analysoinnin epävarmuus, kuin näytteenoton ja online-mittarien epätarkkuudet. Samalla kun seurataan online-mittaustuloksia, otetaan pistonäytteitä ja verrataan näitä tuloksia keskenään.

### **3.3.4 Korrelaatio**

Korrelaatio tarkoittaa kahden muuttujan välistä riippuvuussuhdetta. Mitä lähempänä lukuarvoa 1 se on, sitä voimakkaampi riippuvuussuhde. Mitä lähempänä lukua 1 korrelaatio tulee olemaan, sitä paremmin online-mittari toimii.

Korrelaation määrittämisessä käytettiin Excelin pistekuvaajaa. Mittaustuloksia, jotka eivät satu laboratorion epävarmuusalueelle, ei oteta korrelaation laatimisessa huomioon. Mittausalueeksi kiintoainemittauksissa otetaan vain pistonäytteiden osalta 90 -720 mg/l välillä olevat arvot ja jatkuvatoimisen online-mittarin osalta 0 - 600 mg/l välillä olevat arvot. COD-mittauksien osalta ei ollut järkevää kokempohjaa, jonka perusteella olisi voitu ottaa sopiviksi tiedetyt tavoitearvot, ja tästä syystä korrelaatioon otetaan kaikki arvot.

### 3.4 Oletetut ongelmat

Normaalitilanteessa online-mittari tulisi asentaa välppän jälkeen, mutta tässä tapauksessa ongelman muodostaa se, että ennen välppää yhdistyy kaksi kanaalia, eli paperikoneelta tuleva PK3 ja sellun puolelta tuleva kanaali. Mittauksilla on tarkoituksena kuitenkin mitata vain kartonkipuolen, eli PK3:n vettä. Tämä tulee aiheuttamaan ongelmia huoltotarpeen määrässä, sekä antureiden pysymisessä puhtaana, koska välppä ei erottele isompia ja helposti tarttuvia kappaleita ennen mittausta.

PK3:sta tuleva jätevesi on myös toisinaan selvästi yli antureiden maksimikäyttölämpötilan. Kyseinen ongelma ei haittaa laitetoimittajan mukaan hetkellisissä tilanteissa mitään, mutta kyseisessä kohteessa ylityksiä tulee usein, ja se tulee vaikuttamaan antureiden kestävyYTEEN ja huoltotarpeen määrään.

## 4 Tutkimuksen toteutus: aineisto ja menetelmät

### 4.1 Kiintoaine

Laboratorio suorittaa päivittäin 13 näytteen kiintoaineanalyysit ja lisäksi viisi viikkoittaista kiintoaineanalyysiä. Päivittäin analysoitavat näytteet tulevat puunkäsittelyn jätevedestä, PK3-kirkasteesta ja 11 keräilynäytteenottimelta. Puhdasvesikanaalin ja sadevesiviemärin keräilyistä ei tehdä kiintoainemääryityksiä olemattomien pitoisuuksien takia.

Mittauspaikan kiintoaine on kuitua, joka on peräisin kartonkikoneelta. Kartonkikoneelta tuleva kuitumäärä vaihtelee voimakkaasti tuotannon ajojen mukaan, arvot voivat olla pistonäytteessä yli kymmenkertaisia verrattuna keräilynäytteeseen. Kiintoainearvot liikkuvat mittauksien aikana nolasta aina 5 200 mg/l. Myös mahdolliset pesut voivat luoda hetkellisiä suuria piikkejä kiintoainemääriin.



Kuva 7. Kiintoaineen laboratorioanalysointi.

## Työohje

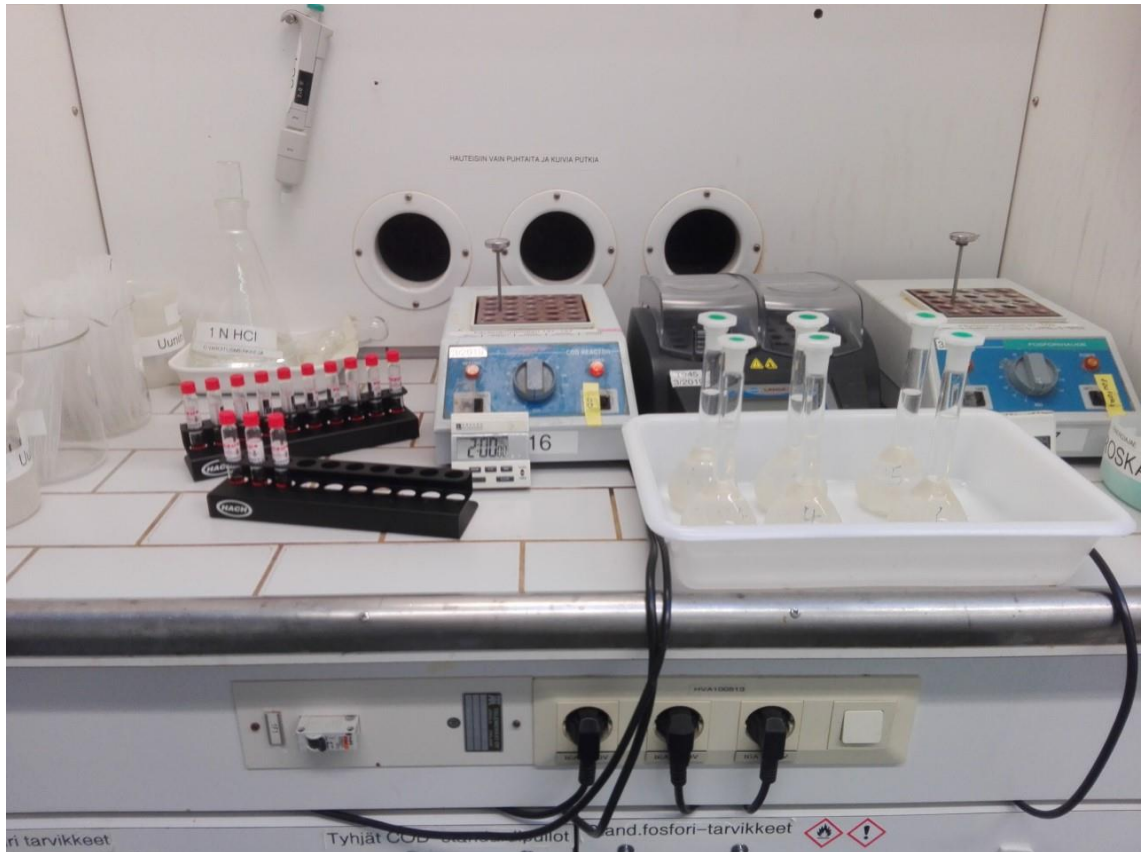
Laboratorioanalysoinnissa kiintoaineen mittausta aloitettiin punnitsemalla lasikuitupaperit ja merkitsemällä tulokset ylös (Kuva 7.). Näyte sekoitettiin ravistelemalla näytettä pullossa huolellisesti, sitten näytettä kaadettiin 100 ml mittalasiin. Näyte suodatettiin lasikuitupaperin läpi, jolloin kiintoaine jää paperiin ja suurin osa vedestä valuu pois. Mittalasi huuhdottiin vielä vedellä, jotta pystyttiin saamaan kaikki kiintoaineen jäämät mittalasisista lasikuitupaperiin. Sen jälkeen kiintoaineen sisältämät lasikuitupaperit laitettiin kahdeksi tunniksi uuniin, jonka lämpötila oli 105 °C, jotta loppu vesi haihtuisi pois. Tämän jälkeen kiintoainepaperien annettiin jäähtyä hetken, ja sen jälkeen niistä punnittiin kiintoainemäärät. Yhdestä näytteestä analysoitiin aina kaksi rinnakkaisnäytettä, joista laskettiin keskiarvo tulokseksi. Tämän tarkoituksena on vähentää mahdollista virhemarginaalia.

## 4.2 COD

Kemiallinen hapenkulutus on orgaanisen aineen aiheuttamaa hapen kulutusta kemiallisessa reaktiossa. COD-mittauksissa näytteen orgaaninen aines kuluttaa voimakkaan hapettimen avulla hapen COD-putkessa. COD-putkissa hapettimena toimii kaliumdikromaatti, joka hapettaa voimakkaasti ja vaatii varovaista käsittelyä. Kaliumdikromaatti on syöpää aiheuttava yhdiste ja kuuluu 3. ryhmään syöpää aiheuttavissa aineissa. Kaliumdikromaatti on tehokas hapettamaan orgaanisen aineen melkein täydelliseksi hiilidioksidiksi ja vedeksi. COD-putki sisältää myös rikkihappoliuosta ja elohopeasulfaattia. Elohopea-sulfaatti luokitellaan 1. luokan myrkyksi, eikä sitä saa kaataa viemäriin. Rikkihappo puolestaan on syövyttävä aine. Laimennetun jäteveden tai veden lisääminen rikkihappoon lämmittää liuosta. Mittauksissa käytettyjen COD-putkien käyttöalue oli 100-2 000 mg/l.

Laboratorio suorittaa päivittäin 15 näytteen COD-analyysit ja lisäksi viisi viikoittaista COD-analysointia. Päivittäin analysoidut näytteet tulevat puunkäsittelyn jätevedestä, PK3-kirkasteesta ja 13 keräilynäytteenottimelta.





Kuva 8. COD:n laboratorioanalysointi.

#### työohje:

Kemiallisen hapenkulutuksen mittausta suoritettiin laboratoriossa näytteen kiintoainemäärästä riippuen, joko nelin- tai kymmenkertaisena laimennuksena. Jokaisesta näytteestä tehtiin rinnakkaiset määritykset epävarmuustekijöiden poistamiseksi. Mittaukset aloitettiin laimentamalla näytteet mittapulloihin. Sen jälkeen näyte sekoitettiin huolellisesti, ja näytettä pipetoitiin kaksi millilitraa COD-putkiin vetokaapissa (Kuva 8.). COD -putket suljettiin tiukasti, jonka jälkeen putkea ravisteltiin voimakkaasti, jotta kaikki ainesosat sekoittuisivat kokonaan. Tämän jälkeen putket laitettiin kahdeksi tunniksi hauteeseen, jonka lämpötila oli 148 °C. Haudutuksen jälkeen putkien annettiin jäähtyä vetokaapissa. COD-arvot saatiin määritettyä spektrofotometrillä, jonka jälkeen mitatut putket hävitettiin vaarallisenä ongelmajätteenä. Joka päivä, kun COD-analyseja tehtiin, tehtiin myös standardianalyysi liuoksella, joka sisältää 500 mg/l COD:ta.

### **4.3 Epävarmuudet mittauksissa**

Mittauksen suorittamisessa on monia erilaisia tekijöitä, jotka vaikuttavat tulokseen. Nykyisellään kokonaisepävarmuuteen vaikuttavat ensin keräilynäytteenoton epävarmuus ja myöhemmin analysoinnissa laboratorion epävarmuus. Häiriötilanteissa ja tutkimusvertailussa pistonäytteiden ja laboratorion työskentelyn epävarmuuksien luoma kokonaisepävarmuus on otettava huomioon tuloksissa. Online-mittausten kokonaisepävarmuus muodostuu mittareiden anturien epävarmuuksista.

#### **4.3.1 Pistonäytteenoton mittausepävarmuus**

Pistonäytteenoton epätarkkuus metallikauhalla syntyy näytteenottimen puhtauden, näytteenottoaikan sijainnin, vallitsevan virtauksen, näytteen pullotusnopeuden ja näytemäärän mukaan.

Näytteenottimeen jää monesti kuitua näytteenotosta, ja jos sitä ei huuhdella, siihen jää kiintoainetta, joka vääristää tulosta. Suuret hetkelliset vaihtelut aiheuttavat epävarmuutta, ja online-mittausvertailuissa on tämän takia pistonäytteitä otettava lähes samanaikaisesti. Näytteenottoaikan reikä on kanaalissa olevan kulman kohdalla, jossa on hidaskvirtaus. Tämä luo tietynlaisia epävarmuutta näytteen pistonäytteen ottoon. Näytteenoton jälkeen pullotusnopeus aiheuttaa epävarmuutta, koska näytteenoton jälkeen kiintoaine alkaa välittömästi laskeutumaan. Näytemäärä, jonka näytteenottimella saa, ei välttämättä riitä analysointia varten. Tällöin hetkellisten vaihteluiden takia joutuu ajoittain ottamaan kaksi tai useampiakin näytteitä samaan pulloon.

#### **4.3.2 Keräilynäytteenoton mittausepävarmuus**

Keräilynäytteenottimen epävarmuus koostuu näytteenottoputken puhtaudesta, näytteenottamisen aikaisesta tilanteesta, näytelaatikon puhtaudesta, sekoittimen puhtaudesta ja näytteen sekoittamisesta.

Keräilynäytteenottimesta kanaaliin lähtevässä putkessa olevat mahdolliset tukokset aiheuttavat sen, että kiintoainetta tulee näytteen mukana vähemmän, kun tukokset toimivat suodattimina. Suuret hetkelliset vaihtelut vaikuttavat keräilynäytteenottimen epävarmuuteen, kun laite ei ota näytettä koko ajan, vaan väliajoin, jolloin mahdolliset piikit jäävät pois tai liiksi näkyviin. Näytelaatikon puhtaudella on vaikutus seuraavan päivän näytteeseen. Sekoittimen puhtaus vaikuttaa näytteeseen, mutta suurin vaikutus on näytelaatikon huolellisella sekoittamisella, koska suurin osa kiintoaineesta laskeutuu pohjaan.

#### **4.3.3 Laboratorion mittausepävarmuus**

Laboratoriossa on suoritettu mittausepävarmuuden arviointi R&R menetelmällä (Repeatability and Reproducibility). Mittaukset on suoritettu kolmen laboratoriotyöntekijän voimin. Testauksen tarkoitus on pyrkiä selvittämään kokonaismittausepävarmuus menetelmässä. Menetelmässä pyritään selvittämään näytteen analysoinnissa syntyvät erot toistettavuudella ja uusittavuudella. Toistettavuudella on selvitetty henkilöiden analysoimien tulosten tarkkuuksia, kun kaikki muut mittaustuloksen häiriötekijät on poistettu. Uusiutuvuudella on selvitetty mittaustulosten vaihtelevuutta muiden mittaustulokseen vaikuttavien tekijöiden muuttuessa. Testaus on suoritettu lyhyellä aikavälillä, eikä mittausten aikana suoritettuihin mittaustulosten säätöön, kalibrointiin tai huoltoon ole puututtu niin, että ne olisi huomioitava kokonaisepävarmuudessa.

Laboratorion kokeiden perusteella 95 %:n luottamustasolla kiintoaineen mittauksen epävarmuus on +/- 32 mg/l vaihtelualueella 90 - 720 mg/l, ja COD:n epävarmuus +/- 5,6 mg/l vaihtelualueella 137 - 608 mg/l. Tämä tarkoittaa sitä, että kiintoaineen arvon ollessa 90 - 720 mg/l välisellä alueella tulos, joka on saatu, voi olla 32 mg/l enemmän tai vähemmän ilman poikkeavuutta. COD:n osalta tämä tarkoittaa taas, että tuloksen ollessa 137 - 608 mg/l välillä, tulos on sama, jos se on 5,6 mg/l päässä suuntaan tai toiseen.

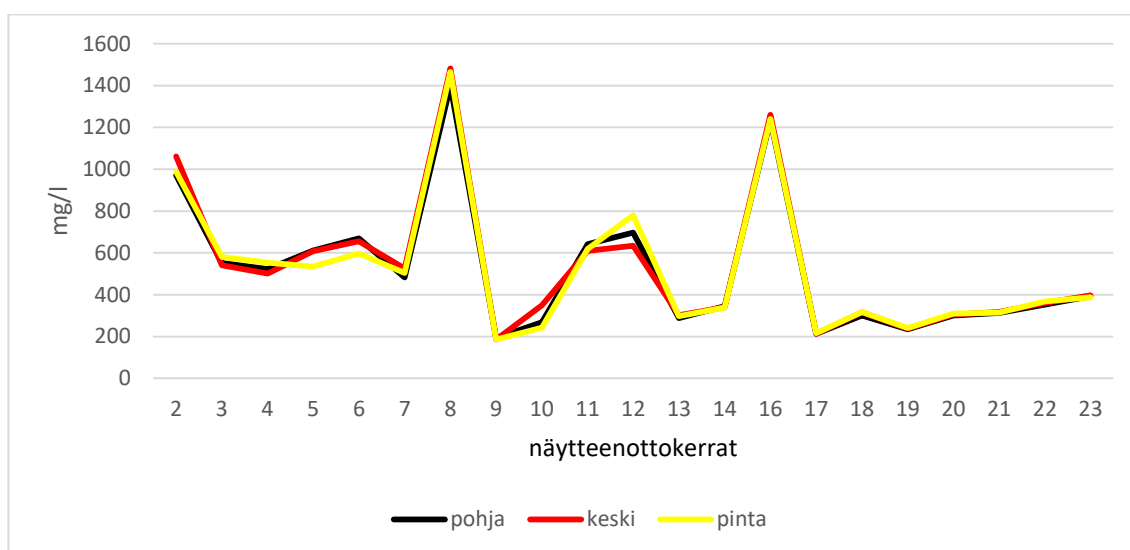
#### 4.3.4 Jatkuvatoimisen mittauksen epävarmuustekijöitä

Online-mittarin epävarmuuksia aiheuttavat kalibroinnin epävarmuus, jossa kalibrointi referenssin ja kalibrointiyhtälön sovitus luovat epävarmuuksia. Mittauksen uudelleen toistettavuus on mahdotonta kyseisessä mittauspaikassa, koska pitoisuudet vaihtelevat koko ajan. Mittausalueen suuruus aiheuttaa epävarmuuksia erityisesti COD:n osalta mittauspaikassa, koska COD-anturin mittausalue on riittämätön ja tämä tuo epävarmuuksia mittauksiin. Näytteen lämpötila luo epävarmuuksia mittauksiin, kun näytelämpötila ylittää optimimittausalueen maksimilämpötilan. Mittauslaitteiston resoluutio tai tarkkuus luovat epävarmuutta, samoin myös laitteen mittausvalo aiheuttaa tässä epävarmuuksia. Mittauspintojen mahdollinen likaantuminen aiheuttaa mittaustuloksiin epävarmuuksia, sillä mittauspinnat saattavat likaantua, vaikka automaattiset puhdistimet toimisivatkin. Tuloksiin vaikuttava kalvo ei tarvitse olla edes silmällä havaittavissa, kun se jo vaikuttaa tuloksiin. Pitkällä aikavälillä on myös mahdollista, että mittalaitteistossa tapahtuu mittaustulosten ryömintää, joskin tämä on poistettavissa kalibroinneilla.

## 5 Tulokset

### 5.1 Syvyyden vaikutus näytteeseen

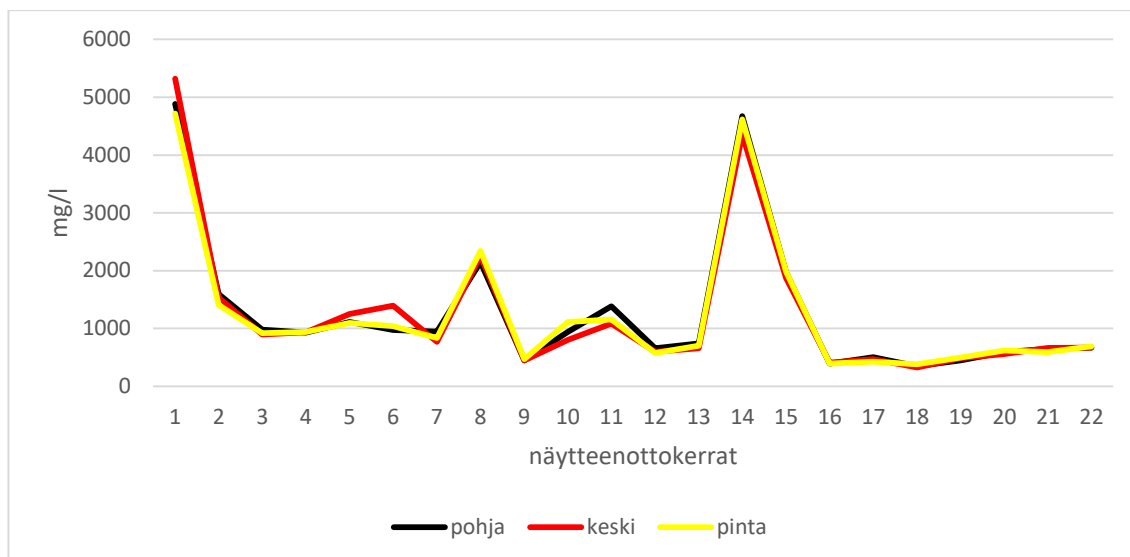
Syvyyden vaihtelun lähtötilanne oli se, että oletettiin kiintoaineen painuvan kaanalin pohjaan, ja näin syvimältä otettavassa näytteessä pitäisi olla eniten kiintoainetta.



Kuvio 2. Syvyyden vaikutusten vertailutulokset kiintoaineen osalta.

Kiintoaineen osalta syvyyden vaikutus näytteessä on olematon (Kuvio 2.). Näytteenotossa tapahtuvat epävarmuudet ja virtauksissa tapahtuvat muutokset selittävät ajoittaiset pienet heitot tuloksissa, mutta syvyyden vaikutuksella näytteeseen ei ole merkitystä.

Kemiallisen hapenkulutuksen osalta oletus oli, että liukoinen COD-pitoisuus ei muuttuisi syvyyden vaihtelusta johtuen, mutta mittaukset haluttiin suorittaa samalla kiintoainemittausten kanssa erojen havaitsemista varten.



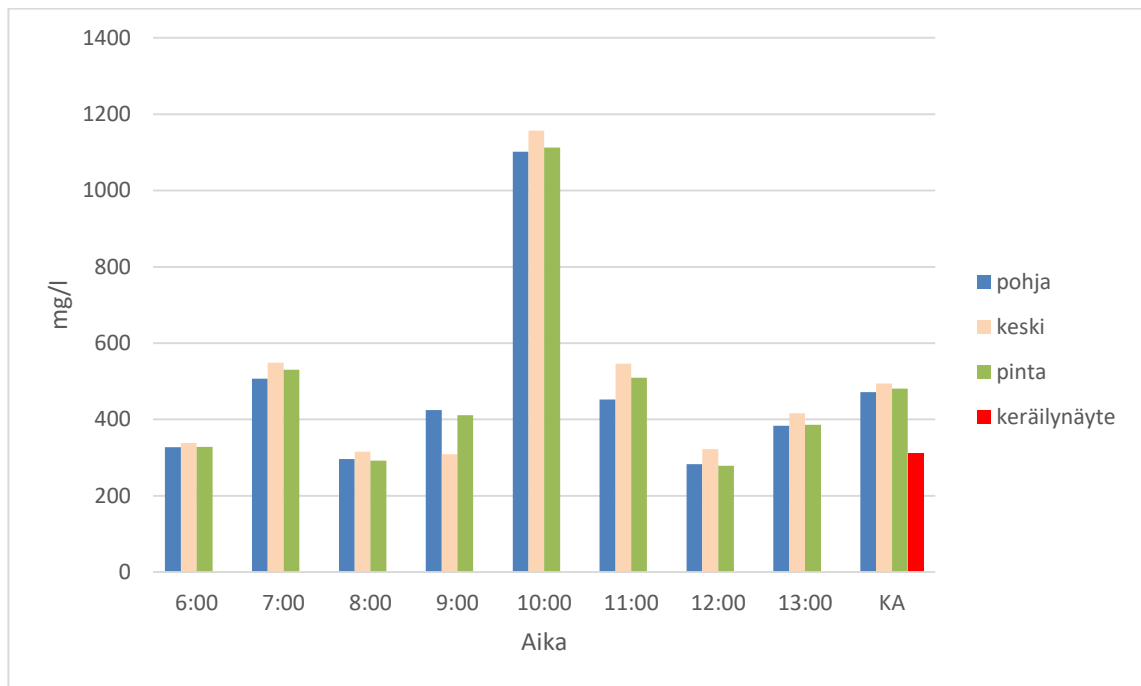
Kuvio 3. Syvyyden vaikutusten vertailutulokset COD:n osalta.

Käyrässä (Kuvio 3.) syvyyden vaikutuksen tuloksissa näkyvät heitot ovat näytteenoton ja laboratorion epävarmuuksista johtuvia eroja. Mahdollisesti heikoissa virtauksissa huonompi veden sekoittuminen voisi aiheuttaa eroja näytteiden tuloksissa.

Kemiallisen hapenkulutuksen osalta näytteenottosyvyydellä ei ollut merkittävää vaikutusta tuloksiin.

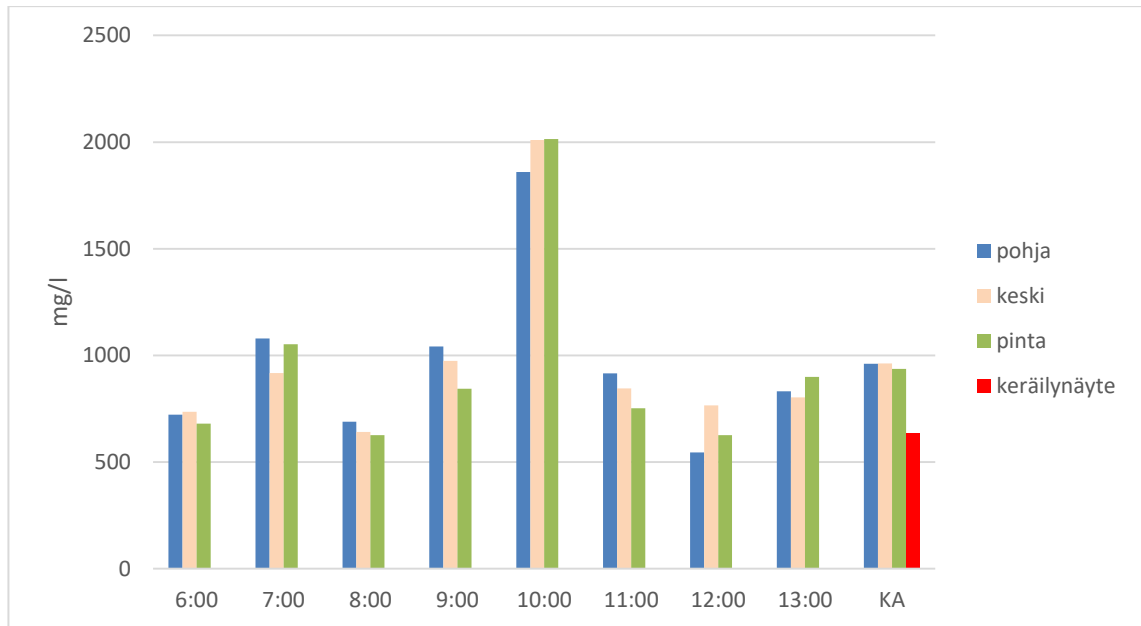
## 5.2 Keräilynäytteenottimen toiminnan simuloinnin tulokset

Keräilynäytteen simuloinnin tekemisen syy oli laboratorion henkilökunnan keskuudessa pitkään vallinnut epäily keräilynäytteenottimen toimivuudesta. Epäilyksien syy oli siinä, että häiriötilanteissa tulleet pistonäytetulokset erosivat rajusti keräilynäytteen tuloksista. Lähtökohtaisesti tuloksien pitäisi olla samaa suuruusluokkaa sekä pistonäytteiden keskiarvossa että keräilynäytteenottimen tuloksessa. Laboratorion henkilökunta uskoi kuitenkin eroa olevan erityisesti kiintoainemäärissä. COD:n liukoisuuden takia COD-tuloksissa uskottiin kuitenkin olevan vähemmän eroa.



Kuvio 4. Keräilynäytteenottimen toiminnan simuloinnin tulokset kiintoaineen osalta.

Keräilynäytteen simuloinnin tuloksista (Kuvio 4.) voidaan havaita, että keräilynäytteenottimen toiminnassa on ongelmia. Tulos kiintoaineen osalta osoittaa, että pistonäytteiden keskiarvotuloksissa on kiintoainetta puolitoistakertainen määrä keräilynäytteeseen nähden.

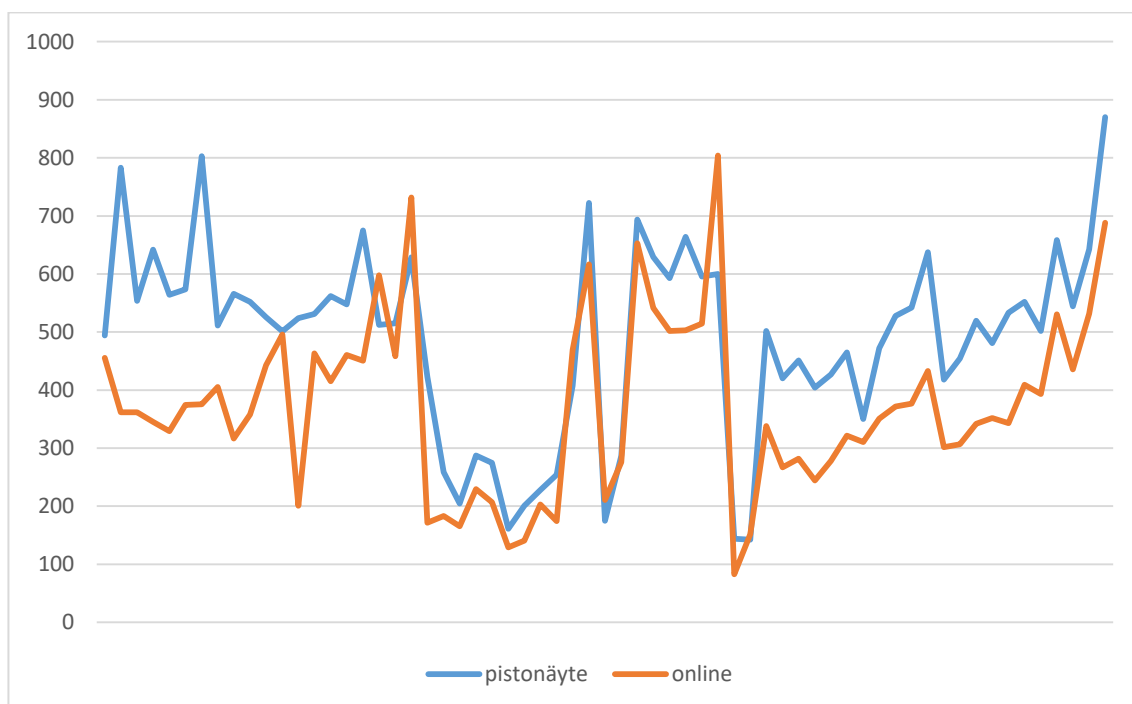


Kuvio 5. Keräilynäytteenottimen toiminnan simuloinnin tulokset COD:n osalta.

Kemiallisen hapenkulutuksen osalta tulokset ovat yllättäen samansuuntaiset kuin kiintoaineella. Pistonäytteistä analysoitujen tulosten keskiarvo on puolitoistakertainen verrattuna keräilynäytteenottimen tulokseen. Tulos osoittaa, että keräilynäytteenottimen toiminnassa on jotain ongelmaa, ja sen antamat tulokset ovat liian pieniä (Kuvio 5.).

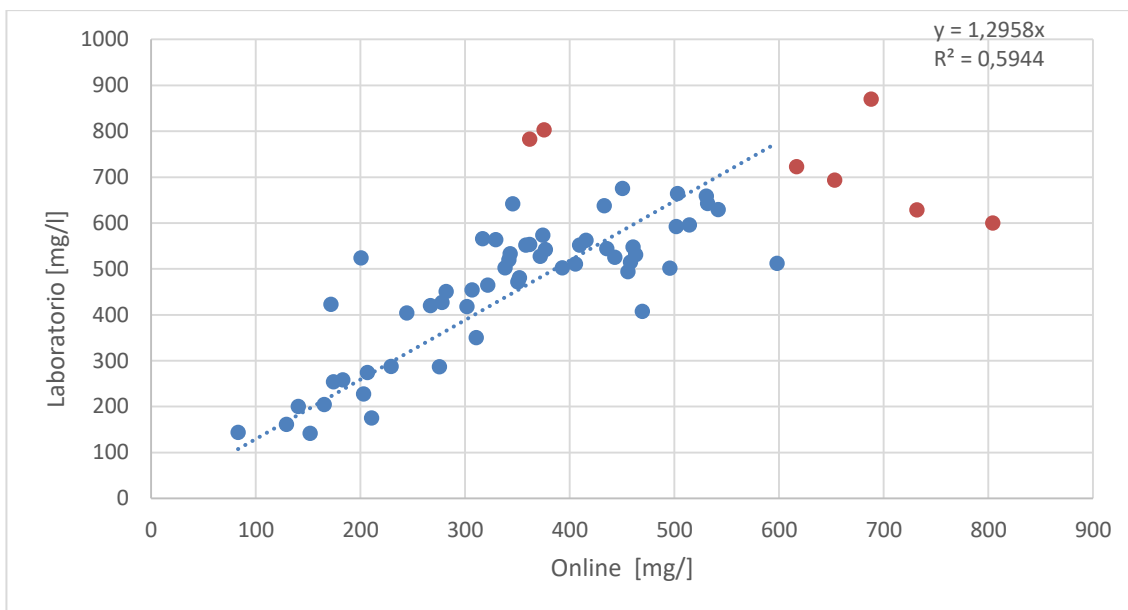


### 5.3 Pistonäytteiden ja online-mittausten vertailu



Kuvio 6. Manuaalisten ja Online-mittauksen vertailutulokset kiintoaineella.

Pistonäytteiden ja online-mittarin tuloksista (Kuvio 6.) voidaan havaita alun jälkeen kiintoainemittarin seuraavan pistonäyttein otettuja tuloksia. Näytteiden vertailuanalysoinnit suoritettiin 62 eri pistonäytteestä. Kuvaajassa näkyvät heitot tulosten välillä johtuvat kalibroinnista, ja tulospikkien kohdalla sen sijaan voi olla tapahtunut hetkellisiä muutoksia mittauksissa, joita ei mitenkään pysty estämään. Yksittäisessä näytteessä mittauspaikka ja mittauksen aika voivat heittää helposti ja aiheuttaa tuloksissa heittoa. Online-mittari näyttää kiintoaineelle kuitenkin varsin järkeviä lukuja, joten kalibroinnin jälkeen sen tuloksilla pystyisi seuraamaan tilannetta noin kymmenen minuutin viiveellä.



Kuvio 7. Korrelaatio kiintoaineen osalta pistekuvaajassa.

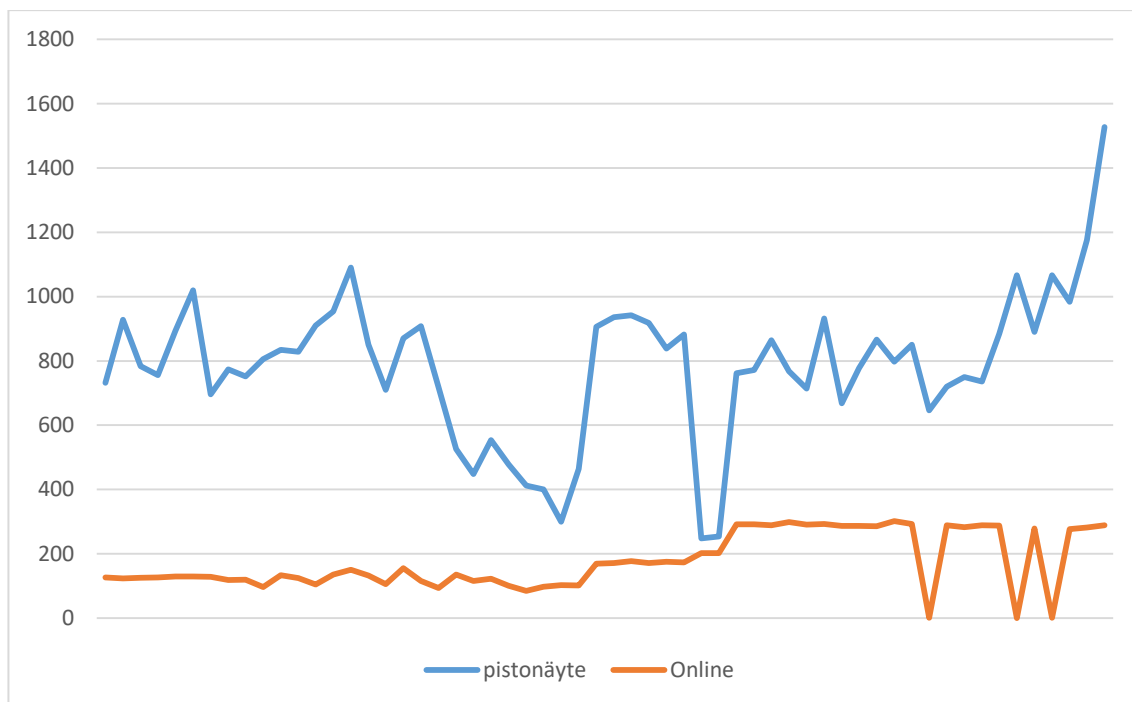
Online-mittaukset korreloivat voimakkaasti laboratoriossa analysoitujen pistonäytteiden kanssa (Kuvio 7.). Kuviossa näkyvä  $R^2$  kertoo selityssasteen, josta saadaan korrelaatiokerroin ottamalla neliöjuuri. Selityssasteeksi tuli  $R^2 = 0,5944$  ja siitä saatu korrelaatiokerroin on 0,77. Korrelaatiokerroin kohteessa on varsin hyvä, kun katsoo tuloksia ja ottaa huomioon kaikki epävarmuudet, jotka aiheuttavat tuloksissa heittoa. Kuviossa näkyvät oranssit pisteet ovat tuloksia, jotka ovat ennalta määritettyjen epävarmuusrajojen ulkopuolisia arvoja, joten niitä ei ole huomioitu laskentaan. Tuloksissa voidaan katsoa olevan tilastollista yhtäläisyyttä.

Karsimalla poikkeavat mittaustulokset pois, saadaan korrelaatioksi 88. Laitteiston kalibrointi kannattaa suorittaa kyseisellä kertoimella, koska tulospiikit ovat todella alttiita hetkellisille heitoille tuloksissa.



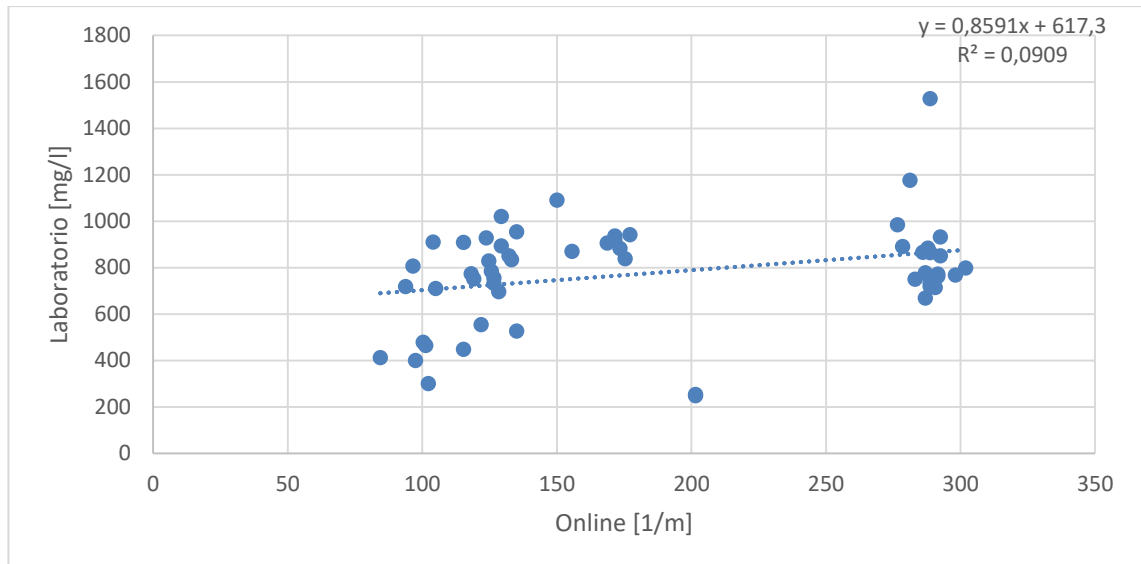
Kuva 9. Kiintoaineanturi reilun kuukauden koekäytön jälkeen.

Kuvasta (Kuva 9.) voidaan havaita, että kiintoaineanturi joutuu koville puhtaana pysymisen kanssa. Mittauslasit näyttävät kuvassa ainakin toistaiseksi puhtailta, mutta suuri kiintoainemäärä tulee aiheuttamaan useampia pyyhkijänsulan vaihtoja kuin normaalisti.



Kuvio 8. Manuaalisten ja Online-mittauksen vertailu tulokset COD:lla.

Pistonäytteiden ja jatkuvatoimisen online-mittarin tulosten vertailu COD:n osalta oli mahdotonta, koska arvot eivät millään tavalla olleet samansuuntaisia. Kuvasta (Kuvio 8.) voidaan huomata jatkuvatoimisen online-mittarin tulosten pysyvän samassa, vaikka tuotannon vaihteluiden takia pistonäytteissä tapahtuu suurta vaihtelua. COD:n online-mittaus ei antanut missään vaiheessa kokeilujakson aikana millään tavalla lupaavia tuloksia. COD-pistonäytteitä analysoitiin testijakson aikana 57 kertaa, joista COD-anturi antoi arvon 54 kertaa ja jäi kolme kertaa ilman tulosta.



Kuvio 9. Korrelaatio COD:n osalta pistekuvaajassa.

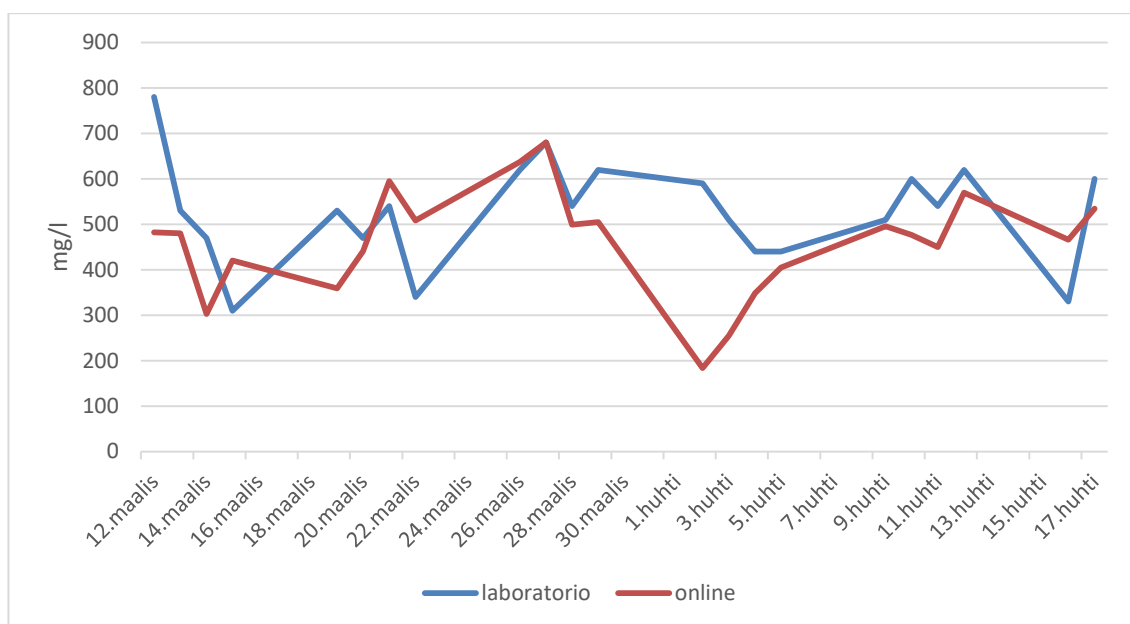
Pistonäytteiden ja jatkuvatoimisen online-mittarin tulokset COD:n osalta eivät olleet sellaisia, että laitteistoa pystyisi kalibroimaan. Selitysasteeksi tuli  $R^2 = 0,09$  ja siitä lasketuksi korrelaatioksi 0,301. Kuvaajasta (Kuvio 9.) voidaan havaita, ettei pisteiden sijainnilla ole minkäänäköistä logiikkaa, eivätkä tulokset korreloi keskenään.



Kuva 10. Organisen aineen anturi reilun kuukauden koekäytön jälkeen.

COD-anturin kunto näyttää kuvassa (Kuva 10.) heikolta. Mittausolosuhteet väljän edessä olivat liian haastavat anturin puhtaana pysymiselle, vaikka se ei oletulla tavalla tuloksissa näkynytkään. Anturia ei ole selkeästikään suunniteltu kanaaliin, jossa on runsaasti helposti tarttuvaa kiintoainetta. Paineilma on pitänyt mittauspistettä hieman puhtaampana, mutta huollon yhteydessä havaittiin mittauspintojen olevan aavistuksen likaisia.

## 5.4 Keräilynäytteiden ja online-mittausten vertailu



Kuvio 10. Laboratorion analysoimien keräilynäytteiden ja online-mittaus tulosten vertailu.

Online-mittauksen ja laboratorion keräilynäytteenottimen tuloksissa ei näy yhdenmukaisuutta (Kuvio 10.). Erot johtuvat pääosin siitä, että online-mittari mittaa tietoa viiden minuutin välein, joten tiedon määrä on huomattavasti kattavampaa. Keräilynäytteenottimesta saadaan yksi näyte vuorokaudessa, joka sisältää 24 tunnin välein kerättyä näytettä. Keräilynäytteenottimen tulokseen vaikuttavat suuresti hetkelliset vaihtelut, joiden takia online-mittarilla saadaan huomattavasti parempaa tietoa. Eroihin vaikuttavat myös online-mittarin kalibrointi, mittauksissa esiintyvät epävarmuudet ja keräilynäytteenottimen toiminta, joka on simuloinnin perusteella heikonlaista.

Kemiallisen hapenkulutuksen osalta samanlaisen vertailun tekeminen ei onnistunut online-mittauksen epäonnistumisen vuoksi, sillä anturia ei saatu tuottamaan haluttuja tuloksia.

## **6 Pohdinta**

### **6.1 Havaitut ongelmat**

#### **6.1.1 Keräilynäytteenottimen puutteet**

Nykyinen keräilynäytteenotin ottaa näytteet mielestäni periaatteella 24 pistonäytettä vuorokaudessa, joista saadaan kokoomanäyte vuorokaudelle. Ongelmana näkisin tässä, että kanaalissa tapahtuu hetkellisesti suuria vaihteluita ja se hetki, milloin keräilynäytteenotin näytteen ottaa, on sattumanvarainen, eikä siitä saatu tietoa ole kovin luotettavaa. Keräilynäytteenottimen tulokset erosivat myös samaan aikaan ottamistani pistonäytteistä selvästi, jonka perusteella väitän, että nykyisenään keräilynäytteenottimen tulosten analysoinnin ainoa hyöty on siinä, että sillä saadaan tarvittavat lupaehdot täytettyä. Kyseisestä paikasta ei millään mittausten menetelmällä tosin tulla saamaan täysin samoja tuloksia. Tämä johtuu siitä, että paikka on olosuhteiltaan niin haastava huoltovapaille näytteenotomenetelmille.

#### **6.1.2 Jatkuvatoiminen COD-mittaus**

COD:n jatkuva online-mittaus ei toiminut missään vaiheessa. Ongelman syytä ei onnistuttu paikantamaan testijakson aikana. Siitä, onko kyseisellä anturilla edes mahdollista mitata COD:ta, ei saatu minkäänlaista vahvistusta koejakson aikana. Laitteistolla oli kuitenkin erittäin kovat olosuhteet. COD-anturi asennettiin kiintoaineanturin viereen, mutta kiintoaineanturi oli pienen kulman takana kanaalissa, joten siihen ei kohdistunut yhtä kovia virran vaikutuksia. COD-anturin sijainnista johtuen sen likaantuminen oli odotettavissa. COD-mittarissa ei näkynyt minkäänlaista muutosta puhdistamisen jälkeenkään, mikä kertoo siitä, että likaantuminen ei ollut ainoa syy siihen, ettei COD-mittari antanut järkeviä tuloksia. Muita syitä laitteiston toimimattomuuteen voi hakea ainakin virran voimakkuudesta, näytteen lämpötilasta tai anturin kunnosta.



## 6.2 Toimenpidesuosituks

Näytteenottoon voisin suositella nykyisen keräilynäytteenottimen tilalle jotakin online-mittaria. Online-mittarilla voidaan vähentää kiintoaineen osalta kuluja niin itse mittauksien osalta, kuin reaaliaikaisen tiedon myötä mahdollisissa ylimääräisissä päästöissä. Lisäksi online-mittarilla saadaan dataa huomattavan paljon enemmän ja laajemmin kuin kerran päivässä tehtävällä keräilynäytteellä. Kiintoainemittarin hankintaa voidaan perustella kulujen osalta vähentyvänä mittaustulosten analysoinnilla. Suurin säästö online-mittarilla voitaisiin saada sillä, että mittari olisi integroituna tehtaan järjestelmään, ja sitä kautta saataisiin reaaliaikaista tietoa, kuinka paljon ylimääräistä kuitua menee jäteveeteen.

Suosittelisin myös tutkimaan eri puhdistusmenetelmien tehoa. Niitä tehostamalla saataisiin varmasti huomattavasti enemmän kuitua talteen. Nykyään osa vesistä menee suoraan PK3-kanaaliin ilman kuidun talteenottoa.

COD-anturin osalta investointia en voi suositella, koska mitään järkevää mittaustulosta koejakson aikana ei saatu. Silti COD:n jatkuvatoimista mittaamista kannattaisi tutkia tarkemmin muilla mittauslaitteilla tai – menetelmillä reaaliaikaisen tiedon saamiseksi.

Jos jatkuvatoimiset mittarit päädytään hankkimaan, voisin suositella niihin kiinteän pyyhkimen lisäksi vähintään paineilmapuhdistusta. Vaikka testijakson aikana ei anturien osalta tuloksista havaittu laitteiston tukkeutumista, on mittaustaikassa todella suuren ja tarttuvan kiintoainemäärän takia erittäin hankalat olosuhteet. Antureiden siirto väljän toiselle puolelle ei ole järkevä ratkaisu, sillä silloin sellun ja PK3-kanaalin jätevedet sekoittuvat, ja tuloksista ei pystytä sanomaan, kummasta kiintoaine ja COD tulevat. Tämän lisäksi selluvesi on paljon liikkeempää ja kuumempää, mikä taas aiheuttaisi antureiden kestolle lisää ongelmia.

### 6.3 Tutkimuksen luotettavuus

Tutkimuksissa näytteiden analysoinnit suoritettiin tehtaan laboratorion normaalien käytäntöjen mukaisesti. Näytemäärät syvyyden vaikutuksen arvioinnissa olivat yli Suomen Ympäristökeskuksen vaatiman 20 näytteenottokerran. Online-mittauksien vertailussa näytteiden määrä oli yli 60 kiintoaineen osalta ja COD:n osalta onnistuttiin saamaan 54 hyväksyttävää näytettä, joten otoksen laajuutta voidaan pitää melko luotettavana. Näytteenottomäärästä johtuen saatiin pakosti tuloksia, joissa on epävarmuustekijöiden takia heittoa. Kyseisten mittauksien tuloksia on mahdotonta saada täysin virheetömiksi, mutta tulokset ovat niin lähellä totuutta kuin mahdollista.

## Lähteet

Opinnäytetyön ohje. 2016. Opinnäytetyöryhmä. Karelia-ammattikorkeakoulu.  
Toukokuu 2016.

Trios, LISA –Low Investment SAC254 probe. Manual. 9.10.2013.

DOC023.52.03232.Feb04 SOLITAX sc. Käyttöohje..

<http://www.storaenso.com/lang/finland/about/Pages/stora-enso-brief.aspx>

<http://docplayer.fi/17855510-Veden-laadun-jatkuvatoimisen-mittaamisen-ja-manuaalisen-na-ytteenoton-kokonaisepa-varmuudet.html>.

<https://varkaus-mill.weshare.storaenso.com/esittely/esittelyjaorganisaatio/Pages/hienopaperitehtaan-sahan-ja-NSEn-esittelyt.aspx>

Hakemus ympäristöluvan tarkistamiseksi ja muuttamiseksi Stora Enso Oyj Varkauden tehdas 28.11.2014.

## Syvyyden vaikutustulokset

Kiintoaine KA mg/l						COD	KA mg/l	
Pohja	Keski	Pinta	Pohja	Keski	Pinta			
4421,5	5158,5	4953,5	4885	5320	4715			
970,5	1060,5	988	1594	1534	1404			
552	541	580	978	896	916			
523	501,5	553	928	934	942			
611	607,5	534	1114	1252	1094			
669,5	655,5	597,5	974	1392	1038			
483	526	504	946	766	832			
1399,5	1481,5	1465	2145	2250	2340			
192,5	185	185,5	446	446	468			
269	349,5	242	942	800	1114			
642,5	610	619,5	1385	1085	1155			
697	634	779,5	656	594	574			
288	302,5	297,5	738	658	704			
344,5	340,5	339	4675	4355	4620			
2782	2756	2826,5	1970	1870	1980			
1234	1260	1241	390	406	392			
213,5	212,5	216	504	470	424			
300,5	316	317,5	344	326	378			
235	237	240	448	484	496			
301	304,5	309,5	588	560	616			
313	317	314,5	646	660	588			
352,5	360	367	666	666	688			
392,5	396,5	388						

## Pistonäytteiden ja online-mittauksen vertailutulokset

Kiintoaine		COD	
manuaalinen	online	manuaalinen	online
keskiarvo		keskiarvo	
mg/l		mg/l	
494	455,45	732	126,5625
783	361,7	928	123,75
553,5	361,7	784	125,625
642	345,45	756	126,5625
564	329,2	894	129,375
573,5	374,2	1020	129,375
803	375,45	696	128,4375
511	405,45	774	118,125
566	316,7	752	119,0625
552	357,95	806	96,5625
525,5	442,95	834	133,125
501,5	495,45	828	124,6875
524	200,45	910	104,0625
531	462,95	954	135
562	415,45	1090	150
547,5	460,45	850	132,1875
675	450,45	710	105
512	597,95	870	155,625
515	457,95	908	115,3125
628,5	731,7	718	93,75
423	171,7	526	135
258,5	182,95	448	115,3125
204,5	165,45	554	121,875
287,5	229,2	478	100,3125
274,5	206,7	412	84,375
161	129,2	400	97,5
200,5	140,45	300	102,1875
227,5	202,95	464	101,25
254	174,2	906	168,75
407,5	469,2	936	171,5625
722,5	616,7	942	177,1875
175	210,45	918	171,5625
286,5	275,45	838	175,3125
693,5	652,95	882	173,4375
629	541,7	247,4	201,5625
592,5	501,7	253,6	201,5625
664	502,95	762	291,5625
595,5	514,2	772	291,5625
600	804,2	864	288,75
144	82,95	768	298,125
142	151,7	714	290,625

502	337,95	932	292,5
420	266,7	668	286,875
451	281,7	778	286,875
404	244,2	866	285,9375
427	277,95	798	301,875
465	321,7	850	292,5
350	310,45	646	
472	350,45	720	288,75
527,5	371,7	750	283,125
542	376,7	736	288,75
637,5	432,95	884	287,8125
418	301,7	1066	
454,5	306,7	890	278,4375
519,5	341,7	1066	
481	351,7	984	276,5625
533	342,95	1176	281,25
552	409,2	1528	288,75
502	392,95		
658,5	530,45		
544	435,45		
642,5	531,7		
870	687,95		