

SELLU- JA PAREPITTEHTAIDEN TYYPILLISET PÄÄSTÖT VESIIN JA NIIDEN POISTAMINEN NYKYTEKNIIKOILLA

Sirpa Peräniemi

KUVE-hanke

Itä-Suomen yliopisto/Farmasian laitos

2025



**UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND**



Pohjois-Savon liitto



**Euroopan unionin
osarahoittama**

Sellu- ja paperitehtaiden tyypilliset päästöt ja niiden poistaminen nykytekniikoilla

Kirjallisuustutkielma 32 sivua

Sirpa Peräniemi

Itä-Suomen yliopisto/Farmasian laitos

KUVE-hanke

2025

TIIVISTELMÄ

Sellu- ja paperiteollisuus on kolmanneksi suurin vedenkuluttaja heti metalli- ja kemianteollisuuden jälkeen. Koska vettä käytetään suuria määriä, niin myös jätevettä syntyy suuri määrä. On arvioitu, että jätevettä syntyy 60-300 m³ tuotetonnia kohden. Puiden sisältämien yhdisteiden lisäksi valmistusprosesseissa syntyy kirjallisuuden perusteella yli 250 kemiallista yhdistettä. Sellu- ja paperitehtaiden jätevedet sisältävät lukuisia erilaisia yhdisteitä, jotka voivat olla ympäristölle haitallisia.

Sellu- ja paperitehtaiden vesissä on tyypillisesti paljon happea kuluttavia orgaanisia yhdisteitä ja kiintoainetta. Jätevedet sisältävät myös ravinteita (typpeä ja fosforia), jotka aiheuttavat vesistön rehevöitymistä. Jätevesissä voi olla myös satoja erilaisia klooriyhdisteitä, jos valkaisuprosessissa käytetään kloori tai klooriyhdisteitä. Osa näistä yhdisteistä voi olla toksisia ja haitallisia ympäristöön joutuessaan. Jätevesissä voi myös olla puusta liuenneita haitallisia raskasmetalleja ja prosesseista peräisin olevia huonosti biohajoavia komplekseja yhdisteitä. Myös prosesseista peräisin olevat värilliset yhdisteet sekä puusta ja prosesseissa käytetyistä kemikaaleista peräisin olevat suolat voivat aiheuttaa ongelmia vesistöön joutuessaan.

Sellu- ja paperitehtaiden eri prosessista peräisin olevat jätevedet kerätään yleensä yhteen ja johdetaan tehtaan yhteydessä olevaan jätevedenpuhdistuslaitokseen. Puhdistusprosessi käsittää yleensä sekä primäärisen käsittelyn että sekundäärisen käsittelyn ja jos niillä ei päästä asetettuihin päästötasoihin myös tertiäärinen käsittely. Primäärikäsittelyssä poistetaan jätevedestä pääasiassa kiintoainetta ja osa ravinteista laskeuttamalla, suodattamalla tai flotaatiolla. Sekundäärinen käsittely tehdään biologisella puhdistuksella joko aerobisilla tai yhdistetyillä anaerobinen-aerobinen käsittelymenetelmillä. Aerobisia jäteveden käsittelymenetelmiä ovat aktiivilietemenetelmä, ilmastetut lammikot, liikkuvapetinen biofilmireaktori (MBBR), biofilmi-aktiivilietekäsittely (BAS) ja membraanibioreaktori (MBR). Tertiäärinen jätevedenkäsittely voi sisältää erilaisia tekniikoita, kuten esim. suodatuksen kiintoaineen lisäpoistoa varten, kemiallisen saostuksen/flokkuloinnin fosforin poistamiseksi, nitrifikaation ja denitrifikaation typen poistamiseksi, otsonoinnin yhdistettynä biosuodatuksen huonosti biohajoavien yhdisteiden lisäpoistoon.

Käytössä olevat puhdistustekniikat poistavat sellu- ja paperiteollisuuden jätevesistä tehokkaasti haitallisia yhdisteitä ja päästöt vesistöihin ovat vähentyneet. Kehitykseen ovat vaikuttaneet osaltaan kiristynyt lainsäädäntö, käyttöön otetut uudet tekniikat ja vesikiertojen suljettavuuden lisääntyminen. Vaikka teollisuuden päästöt ovat vähentyneet, niin pinta- ja pohjavesien tila ei ole kohentunut riittävästi, jotta EU:n vesipolitiikan puitteiden direktiivissä asetettu vesien hyvä tila tultaisiin saavuttamaan määräaikaan mennessä. Vedenkäytön vähentäminen ja tehokkuuden parantaminen ovat avainasemassa teollisuuden vesirasituksen hillitsemisessä. Jätevesipäästöjen ehkäisemiseksi tehokkaammille jätevedenkäsittelymenetelmille on myös tarvetta.

SISÄLLYSLUETTELO

	s.
1. Johdanto	4
2. Lainsäädäntöä	5
3. Prosessit ja niiden päästöt veteen	7
4. Jätevesipäästöjen tyypilliset yhdisteet	9
4.1. Orgaaniset yhdisteet	9
4.2. Ravinteet	10
4.3. Kiintoaine	12
4.4. Adsorboituvat orgaaniset halogeenit	13
4.5. Raskasmetallit	14
4.6. Kompleksoivat aineet	15
4.7. Värilliset yhdisteet	17
4.8. Suolat	17
5. Jäteveden puhdistusmenetelmiä	19
5.1. Primäärinen jätevedenkäsittely	19
5.2. Sekundäärinen jätevedenkäsittely	20
5.2.1. Aerobinen käsittely	20
5.2.2. Yhdistetty anaerorobinen-aerobinen käsittely	24
5.3. Tertiäärinen jätevedenkäsittely	25
6. Jätevesipäästöjen tarkkailu	26
7. Yhteenveto	28
8. Kirjallisuusviitteet	29

LYHENTEET:

ADt	Ilmakuivattonnia (massaa) ilmaistuna 90% kuivuudelle (<i>Air Dry tonnes (of Pulp)</i>)
AL	Ilmastettu lammikko (<i>Areated Lagoon</i>)
AOB	Ammoniumia hapettavat bakteerit (<i>Ammonia-Oxidizing Bacteria</i>)
AOX	Adsorboituvat orgaanisesti sitoutuneet halogeenit (<i>Adsorbable Organically bound Halogens</i>)
AS	Aktiiviliete (<i>Activated Sludge</i>)
BAS	Biofilmi-aktiiviliete (<i>Biofilm Activated Sludge</i>)
BAT	Paras käytettävissä oleva tekniikka (<i>Best Available Techniques</i>)
BATC	BAT-päätelmät (<i>BAT Conclusions</i>)
BREF	BAT-vertailuasiakirja (<i>Best Available Techniques REference Document</i>)
BOD	Biologinen hapenkulutus (<i>Biological Oxygen Demand</i>)
BOD _n	Biologinen hapenkulutus n vuorokauden kuluttua (n = 5 tai 7)
CEPI	Euroopan paperiteollisuuden liitto (<i>Confederation of European Paper Industries</i>)
CMP	Kemihierre (<i>ChemiMechanical Pulp</i>)
COD	Kemiallinen hapenkulutus (<i>Chemical Oxygen Demand</i>)
CTMP	Kemikuumahierre (<i>ChemiThermoMechanical Pulp</i>)
DAF	Paineilmaflotaatio (<i>Dissolved Air Flotation</i>)
DIP	Siistattu massa (<i>DeInked Pulp</i>)
DTPA	Dietyleenitriamiinipentaetikkahappo (<i>DiethyleneTriaminePentaAcetic acid</i>)
EDTA	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo (<i>EthyleneDiamineTetraAcetic acid</i>)
EFC	Alkuaineklooriton klooridioksidivalkaisu (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
EIPPCB	Euroopan IPPC toimisto (<i>European IPPC Bureau</i>)
EPS	Ekstrasellulaariset polymeeriset aineet (<i>Extracellular Polymeric Substances</i>)
EU	Euroopan unioni
EUVL	Euroopan unionin virallinen lehti
EY	Euroopan yhteisö
HX	Haloneegihappo (X = Cl, Br tai I)
IED	Teollisuuspäästödirektiivi (<i>the Industrial Emissions Directive</i>)
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (<i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry</i>)
IPPC	Integroitu saastumisen ehkäisy ja hallinta (<i>Integrated Pollution Prevention and Control</i>)
LWC	Kevyesti päällystetty paperi (<i>Light-Weight Coated paper</i>)
MBBR	Liikkuvapetinen biofilmireaktori (<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>)
MBR	Membraanibioreaktori (<i>Membrane BioReactor</i>)
MWC	Keskiraskaasti päällystetty paperi (<i>Medium-Weight Coated paper</i>)
PAC	Polyalumiinikloridi (<i>PolyAluminium Chloride</i>)
PAM	Polyakryyliamidi (<i>PolyAcrylAmide</i>)
PCF	Kierrätyskuidusta täysin kloorittomalla valkaisulla valmistettu (<i>Processed Chlorine Free</i>)
POPs	Pysyvät orgaaniset yhdisteet (<i>Persistent Organic Pollutants</i>)
NSSC	Sulfiittimenetelmällä valmistettu puoliselä (Neutral Sulphite Semi Chemical)
REACH	EU:n REACH-asetus kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, viranomaisista ja rajoittamisesta (<i>Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals</i>)
RFC	Kierrätyskuitu(t) (<i>Recycled fibre(s)</i>)
SC	Superkalanteroitu paperi (<i>SuperCalendered paper</i>)
TCF	Täysin klooriton valkaisu (<i>Totally Chlorine Free bleaching</i>)
TOC	Orgaaninen kokonaishiili (<i>Total Organic Carbon</i>)
tot-N	Kokonaistyyppi
tot-P	Kokonaisfosfori
TMP	Termomekaaninen hierre (<i>ThermoMechanical Pulp</i>)
TSS	Suspendoitunut kiintoaine (<i>Total Suspended Solids</i>)
VPD	Vesipuitedirektiivi (2000/60/EY)

1. JOHDANTO

Metsien merkitys on globaalisti kasvamassa. Taloudellisen merkityksen lisäksi metsillä on tärkeä asema ilmastonmuutoksen hillitsemisessä hiilinieluna. Metsät ovat Suomen merkittävin uusiutuva luonnonvara ja tärkeä osa kansantaloutta. Suomen sellu- ja paperiteollisuuden tuotteista ulkomaille viedään lähes 70 %. Eurooppalaisen sellun kysyntä on ollut vakaata ja kartongin kysyntä on jopa kasvanut, toisin kuin paperin. (Berg-Anderson *et al.* 2021)

Sellua tuotettiin v. 2022 koko maailman alueella 181.8 miljoonaa tonnia. Suurimmat tuotantoalueet olivat Pohjois-Amerikka 29.8 %, Aasia 26.3 %, CEPI-maat 19.8 % (35.2 miljoonaa tonnia), Latinalainen Amerikka 18.1 %, CEPI:in kuulumattomat Euroopan maat 4.3 % ja muut 1.8 %. (CEPI 2023) CEPI on Euroopan paperiteollisuuden liitto (*Confederation of European Paper Industries*), johon kuuluu 18 Euroopan maata (mm. Suomi ja Ruotsi). Aasiassa käytetään lähes kaksinkertainen määrä sellua tuotantoon nähden, ja Latinalaisessa Amerikassa alle 1/3 tuotetusta määrästä. Muilla alueilla tuotanto ja käyttö ovat melkein yhtä suuria. (CEPI 2024) Vuonna 2023 CEPI-maiden sellun tuotanto oli hieman korkeampi vuoteen 2022 verrattuna: 32.7 miljoonaa tonnia. Suurimmat tuottajamaat olivat Ruotsi 33.4 % ja Suomi 28.0 %. Muita tuottajamaita olivat Portugali 6.0 %, Saksa 4.9 %, Itävalta 4.0 %, Ranska 3.9 %, Puola 3.2 % ja muut CEPI-maat 8.8 %. (CEPI 2024)

Paperia ja kartonkia tuotettiin v. 2022 koko maailman alueella 425.3 miljoonaa tonnia. Suurimmat tuotantoalueet olivat Aasia 49.0 %, CEPI-maat 20.0 % (85.0 miljoonaa tonnia), Pohjois-Amerikka 17.8 %, Latinalainen Amerikka 5.6 %, CEPI:in kuulumattomat Euroopan maat 4.4 % ja muut 3.3 %. (CEPI 2023) Vuonna 2023 CEPI-maiden paperin- ja kartongintuotanto oli hieman edellisvuotta alhaisempi: 73.9 miljoonaa tonnia. Suurimmat tuottajamaat olivat Saksa 25.5 %, Ruotsi 10.1 %, Italia 10.1 % ja Suomi 8.3 %. Muita tuottajamaita olivat Ranska 8.3 %, Espanja 8.2 %, Puola 6.2 %, Itävalta 5.3 % ja muut CEPI-maat 18.0 %. (CEPI 2024)

Sellu- ja paperiteollisuus kuluttaa paljon puuta, energiaa ja vettä. Vuonna 2020 niiden osuus oli Suomessa 54 % koko teollisuuden energian käytöstä (Tilastokeskus 2021). Puuta käytettiin v. 2023 CEPI-alueella 140.4 miljoonaa kuutiometriä, josta havupuuta oli suurin osa (75.7 %) ja lehtipuuta 24.3 %. Havupuusta kuusta oli 40.5 % ja mäntyä 35.0 %. Lehtipuusta koivua oli 11.4 %, eukalyptusta 9.1 %, pyökkiä 1.5 %, haapaa 1.2 % ja muita lehtipuita 1.3 %. Puusta 91.0 % oli peräisin CEPI-maiden alueelta ja 9.0 % tuotu muulta (CEPI:in kuulumattomat Euroopan maat 6.8 %). (CEPI 2024)

Sellu- ja paperiteollisuus on kolmanneksi suurin vedenkuluttaja heti metalli- ja kemiateollisuuden jälkeen (Furszyfer Del Rio 2022). Vuonna 2022 CEPI-maissa (pois lukien Romania, Slovenia ja Puola) sellu- ja paperiteollisuus käytti 3 326 miljoonaa kuutiometriä vettä. Tästä määrästä suurin osa (87.7 %) oli pintavettä ja 12.4 % pohjavettä sekä 0.8 % peräisin kunnallisesta verkosta. (CEPI 2024) Koska vettä käytetään suuria määriä, niin myös jätevettä syntyy suuri määrä. On arvioitu, että jätevettä syntyy 60-300 m³ tuotetonna kohden. (Patel *et al.* 2021, Furszyfer Del Rio 2022) Puiden sisältämien yhdisteiden lisäksi valmistusprosesseissa syntyy kirjallisuuden perusteella yli 250 kemiallista yhdistettä. Sellu- ja paperitehtaiden jätevedet sisältävät lukuisia erilaisia yhdisteitä, jotka voivat olla ympäristölle haitallisia. (Patel *et al.* 2021) EU:n lainsäädännöllä pyritään estämään ympäristön pilaantumista ja minimoimaan sellu- ja paperitehtaiden päästöjä.

2. LAINSÄÄDÄNTÖÄ

Sellu- ja paperiteollisuuden kuten myös muiden teollisuuden alojen jätevesipäästöjä ohjaa Euroopan unionin IED-direktiivi (2010/75/EU) ns. teollisuuspäästädirektiivi ja sen edeltäjä ICCP-direktiivi (96/61/EY) (*Integrated Pollution Prevention and Control*) (Taulukko 1). Direktiiveillä pyritään ehkäisemään ja vähentämään ympäristön pilaantumista. Vuonna 1997 Sevillan perustettiin Euroopan komission IPPC-toimisto (EIPPCB, *European IPPC Bureau*), jonka tehtävänä on tiedonvaihdon järjestäminen Euroopan komission, EU:n jäsenvaltioiden, asianomaisten teollisuudenalojen ja ympäristönsuojelua edistävien valtioista riippumattomien järjestöjen välillä. Tietojenvaihtoa koskee Euroopan komission säädös (2012/119/EU), josta käytetään nimitystä Sevillan prosessi. Kerättyjä tietoja hyödynnetään, kun laaditaan ja tarkistetaan parhaita käytettävissä olevia tekniikoita (BAT, *Best Available Techniques*) ja BAT-vertailuasiakirjoja (BREF, *BAT Reference Documents*). (Vehmaanperä *et al.* 2022)

Vertailuasiakirjojen (BREF) tarkoituksena on edistää ympäristönsuojelua ja yhtenäistää ympäristölupakäytäntöjä EU:ssa. Niiden tärkein osa on BAT-päätelmät (BATC, *BAT Conclusions*), jossa esitetään päätelmät BAT-tekniikoista, tekniikoiden kuvaus ja tiedot sovellettavuuden arvioimiseksi, BAT-tekniikkaan liittyvät päästötasot ja niiden tarkkailu sekä tarvittaessa asiaankuuluvat laitoksen kunnostustoimet. BAT-päätelmiä käytetään lähtökohtana tehtaiden lupaehtoja määritettäessä. (Ympäristöhallinto 2024)

Sellu ja paperiteollisuutta koskeva PP-BREF-vertailuasiakirja ”*Best Available Techniques Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board*” julkaistiin v. 2015, joka perustuu EU-komission toimeenpanopäätökseen 2014/687/EU ja sen oikaisuun (Taulukko 1). PP-BREFissä on esitetty yleiskatsaus Euroopan paperin kulutuksesta, sellun ja paperin tuotannosta. Siinä on kuvattu erityyppiset sellu- ja paperitehtaat ja niiden eri prosessivaiheet sekä niissä käytetyt kemikaalit ja niiden kulutus. Myös tehtaiden energian ja veden kulutus, kiinteiden jätteiden ja jäteveden määrä sekä tehtaiden emissiot ilmaan, veteen, maaperään ja pohjaveteen on esitetty pohjautuen vuosien 2006 - 2008 tietoihin. Erityyppisille sellu- ja paperitehtaille on PP-BREF:ssä esitelty ne tekniikat, jotka on otettava huomioon BATia määritettäessä (niukkaresurssisuus ja päästöjen minimoiminen). Vertailuasiakirja sisältää yleiset BAT-päätelmät ja BAT-päätelmät erityyppisille sellu- ja paperitehtaille, mm. emissioille veteen. Vertailuasiakirjassa on esitetty erilaisia prosessiratkaisuja ja puhdistusmenetelmiä jätevesikuormituksen vähentämiseksi. (PP-BREF 2015)

Vesipuitedirektiivi (VPD) ja meristrategiadirektiivi (Taulukko 1) ovat Euroopan unionin direktiivejä, jotka yhtenäistävät vesiensuojelua EU:n jäsenvaltioissa. Vesipuitedirektiivin tytärdirektiivejä ovat prioriteettiainedirektiivi ja pohjavesidirektiivi. (Kangas 2018). Suomessa ympäristön pilaantumista aiheuttavaa toimintaa säännellään kansallisella ympäristönsuojelulailla. (Kangas 2018). EU-maiden pintavesimuodostumista 37 % on VPD:n luokittelun perusteella ekologiselta tilaltaan vähintään hyviä (EEA 2024). Suomen sisäpintavesien ekologinen tila on suurimmassa tapauksissa vähintään hyvä (järvet 87 %, joet 65 %), mutta rannikkovesien huonompi (vähintään hyvä 13 %). Pintavesimuodostumien kemiallinen tila sen sijaan on huonompi: EU-maiden pintavesistä vain 29 % oli kemialliselta tilaltaan hyviä (EEA 2024). Suomen kaikkien pintavesien kemiallinen tila on huono (SYKE 2022). EU-alueen pohjavesien kemiallinen tila on suhteellisesti parempi, sillä pohjavesien tila on 77 %;ssa hyvä (EEA 2024).

Taulukko 1. Tehtaiden jätevesipäästöjä koskevaa lainsäädäntöä.

Lyhenne	Selite	Nettiviite
96/61/EY	ICCP-direktiivi, ”Ympäristön pilaantumisen ehkäisemisen ja vähentämisen yhtenäistämiseksi”, kumottu 17.2.2008.	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/ALL/?uri=celex%3A31996L0061
2010/75/EU	IED-direktiivi, ns. teollisuuspäästödirektiivi, ”Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi teollisuuden päästöistä”.	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0075
EIPPCB	Euroopan IPPC toimisto	https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference
2012/119/EU	”Komission täytäntöönpanopäätös teollisuuden päästöistä annetussa Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivissä (2010/75/EU) tarkoitetuista tiedonkeruuta ja BAT-vertailuasiakirjojen laatimista ja niiden laadun varmistamista koskevista ohjeista”.	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32012D0119
Sevillan prosessi	Tietojenvaihto EU:n täytäntöönpanopäätöksellä (2012/119/EU)	
2014/687/EU	Täytäntöönpanopäätös (2014/687/EU) ”Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU mukaisten parhaita käytettävissä olevia tekniikoita (BAT) koskevien päätelmien vahvistamisesta massan, paperin ja kartongin tuotantoa varten”	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0687
Oikaisu	Oikaisu PP-BREF päätökseen (2014/687/EU)	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0687R(01)
PP-BREF	Sellu-, paperi ja kartonkiteollisuuden BAT-vertailuasiakirja 2015	https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/fcaab1a5-d287-40afb21c-115e529685fc/language-en
2000/60/EY	Vesipuitedirektiivi (VPD), ”Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi yhteisön vesipolitiikan puitteista”	https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0010.02/DOC_1&format=PDF
2008/56/EY	Meristrategiadirektiivi, ”Euroopan Parlamentin ja Neuvoston direktiivi yhteisön meriympäristö politiikan puitteista”	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/ALL/?uri=celex:32008L0056
2013/39/EU	Prioriteettiainedirektiivi, ”Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi vesipolitiikan alan prioriteettiaineista”	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039
2014/80/EY	Pohjavesidirektiivi, ”Komission direktiivi pohjaveden suojelusta pilaantumiselta ja huononemiselta”	https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0080
527/2014	Suomen kansallinen ympäristönsuojelulaki	https://finlex.fi/api/media/statute/72122/mainPdf/main.pdf?timestamp=2014-06-27T00%3A00%3A00.000Z

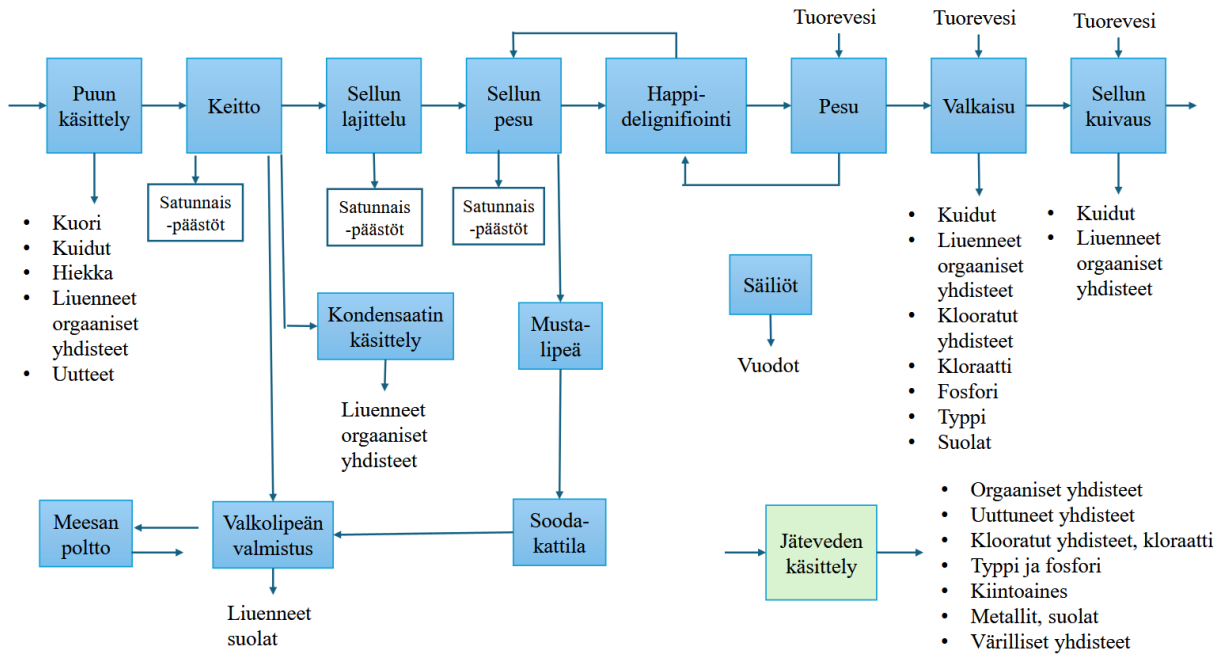
3. PROSESSIT JA NIIDEN PÄÄSTÖT VETEEN

Euroopan metsäteollisuuden rakenne ja prosessit on kuvattu kattavasti Sellu- ja paperiteollisuuden vertailuasiakirjassa (PP-BREF 2015). Kemiallinen metsäteollisuus eli sellu- ja paperiteollisuus valmistaa sellua, paperia, paperin jatkojalosteita ja erikoispapereita sekä kartonkia ja pakkausmateriaaleja. Tehtaat voivat olla integroimattomia tai integroituja: Integroimattomissa sellutehtaissa valmistetaan pelkästään sellua, joka kuivataan kuivauskoneella ja myydään avoimilla markkinoilla. Integroimattomat paperitehtaat tuottavat ostosellusta paperia. Integroiduissa massa- ja paperitehtaissa sellua ja paperia tuotetaan samalla tehdasalueella. Monituoteintegroiduissa tehtaissa voi olla useita kuitulinjoja ja paperikoneita, joilla voidaan valmistaa erilaisia paperi- ja kartonkilaatuja samanaikaisesti. Sellu- ja paperin tuotannon lisäksi tehdasalueella voi olla erilaisia tukitoimintoja kuten energiantuotantoa ja päästöjen hallintaan jätevedenpuhdistuslaitos. (PP-BREF 2015)

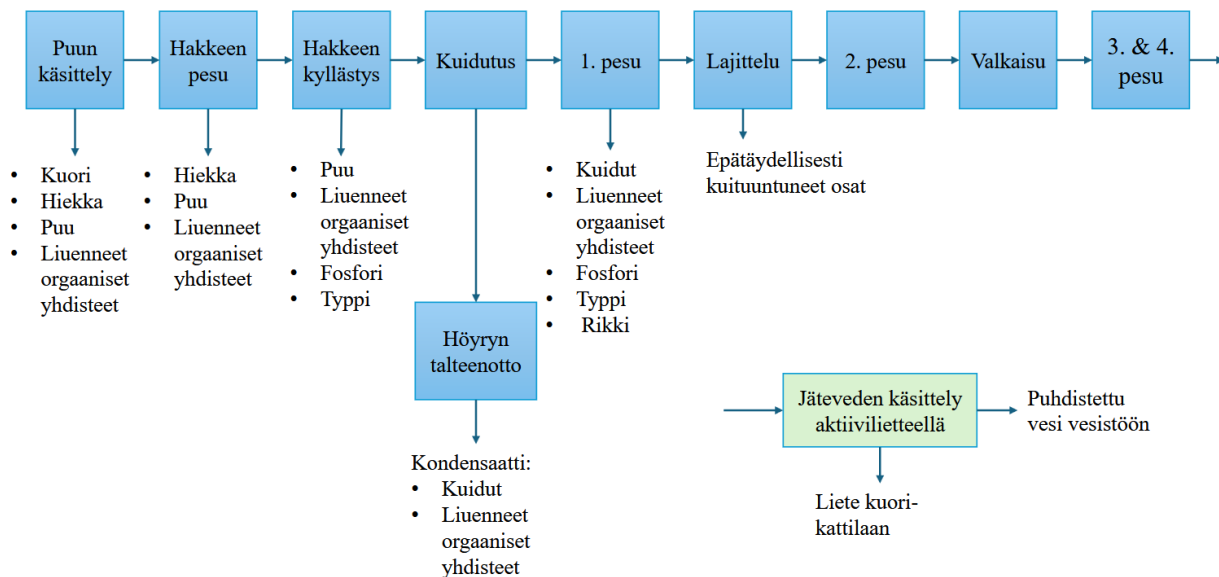
Sellua (massaa) voidaan valmistaa puusta kemiallisesti, mekaanisesti tai kemimekaanisesti sekä kierrätyskuituista, jolloin sitä kutsutaan uusiomassaksi. Kemiallista massaa valmistetaan sulfaatti- ja sulfiittikeittomenetelmillä, joista ensimmäinen on käytetyin menetelmä. Sulfiittimenetelmällä valmistetaan myös NSSC-massaa (NSSC, *Neutral Sulphite Semi Chemical*) eli puolisellua. Mekaanisen massan (hierre) valmistuksessa puun kuidut irrotetaan toisistaan mekaanisen rasituksen avulla (hiertäminen). Kuituuntumista voidaan parantaa lämmön ja kemikaalien avulla. Kuumahierrettä (TMP, *Thermo Mechanical Pulp*) saadaan, kun hake esilämmitetään ennen hiertämistä. Kemimekaania ns. puolikemiallisia massoja ovat kemihierre (CMP, *Chemi Mechanical Pulp*) ja kemikuumahierre (CTMP, *Chemi Thermo Mechanical Pulp*). Uusiomassan eli kierrätyskuitumassa (RCF, *ReCycled Fiber*) valmistuksessa voidaan hyödyntää kaikkea materiaalia, joka on aikaisemmin ollut paperia tai kartonkia. Uusiomassaa voidaan valmistaa joko mekaanisesti tai prosessilla, johon kuuluu mekaaninen ja kemiallinen käsittely (siistaus). Siistauksella kierrätyspaperista saadaan poistettua epäpuhtauksia mm. painovärit ja täyteaineet. Paperia ja kartonkia valmistetaan kemiallisesta, mekaanisesta ja kemimekaanisesta massasta sekä uusiomassasta. (PP-BREF 2015)

Puun ja energian lisäksi sellu- ja paperiteollisuus kuluttaa paljon kemikaaleja ja vettä. Koska vettä tarvitaan paljon eri prosessivaiheissa, niin tuotannossa syntyy suuri määrä jätevettä. Onkin arvioitu, jätevettä syntyy 60–300 m³:iä yhtä tuotetonnin kohden. Vedenkulutusta voidaan vähentää sellu- ja paperitehtaalla lisäämällä veden sisäistä kierrätystä. Maailman laajuisesti teollisuuden jätevesistä 40 % on peräisin sellu- ja paperiteollisuudesta. (Furszyfer Del Rio 2022) Jätevedet sisältävät kiintoaineista ja lukuista erilaisia kemiallisia yhdisteitä, jotka voivat olla ympäristölle haitallisia ja vaarallisia. Yhdisteet voivat olla peräisin puusta tai tuotannossa käytetyistä kemikaaleista. (PP-BREF 2015) Esimerkkeinä on esitetty haitallisten aineiden päästöt veteen eri prosessivaiheissa sulfaattiselluloosan valmistuksessa (Kuva 1) ja CTMP-massan valmistuksessa (Kuva 2).

Sellu- ja paperitehtaiden päästöjen minimointi edellyttää koko tuotantoprosessin hyvää hallintaa. Prosesseja kehitettäessä pyritään erityisesti puun, veden, kemikaalien ja pigmenttien säästävään käyttöön. Prosesseissa käytetty vesi ja kemikaalit kerätään talteen ja suurin osa kierrätetään takaisin prosesseihin. Se osa jätevedestä, jota ei voida kierrättää, kerätään talteen eri prosessivaiheista, yhdistetään ja johdetaan yleensä teollisuuslaitoksen yhteydessä toimivaan jätevedenpuhdistuslaitokseen. (PP-BREF 2015) Taulukossa 2 on lueteltu tuotantoprosesseja koskevat BAT-päätelmät puhtaan veden, jätevesivirtojen ja kuormituksen vähentämiseksi.



Kuva 1. Sulfaattikeittoprosessin (Kraft) päästöt veteen (mukaellen PP-BREF 2015, s. 219 ja s. 43)



Kuva 2. CTMP-massan valmistuksen prosessivaiheet ja niissä veteen syntyneet päästöt (mukaellen PP-BREF 2015, s. 503)

Taulukko 2. Sellu- ja paperiteollisuuden tuotantoprosessien parhaat käytettävissä olevat tekniikat (BAT) puhtaan veden, jätevesivirtojen ja kuormituksen vähentämiseksi (2010/75/EU, 2014/687/EU, PP-BREF 2015)

Tuotantoprosessi	BAT-päätelmät
Sulfaattimassan valmistus	BAT 19, BAT 13, BAT 14, BAT 15, BAT 16
Sulfiittimassan valmistus	BAT 33, BAT 13, BAT 14, BAT 15, BAT 16
Mekaaninen ja kemiamekaaninen massan valmistus	BAT 40, BAT 13, BAT 14, BAT 15, BAT 16, integroidut tehtaat BAT 49
Uusiomassa	BAT 43, BAT 45, BAT13, BAT 14, BAT 15, BAT 16
Paperinvalmistus ja siihen liittyvät prosessit	BAT 47, BAT 48, BAT 49, BAT 50, BAT13, BAT 14, BAT 15

4. JÄTEVESIPÄÄSTÖJEN TYYPILLISET YHDISTEET

Sellu- ja paperitehtaiden jätevesissä on tyypillisesti runsaasti happea kuluttavia orgaanisia yhdisteitä, kiintoaineista, ravinteita sekä suoloja. Jos tuotantoprosessin osana on valkaisu, niin jätevedestä löytyy kloorattuja yhdisteitä ja kloraatteja. Jätevesissä on havaittu värillisiä yhdisteitä, kelaattorijäämiä sekä pieniä pitoisuuksia puusta uuttuneita metalleja. Jos nämä jäteveden sisältämät yhdisteet joutuvat ympäristöön, niillä voi olla haitallisia ja toksisia vaikutuksia vesiympäristön ekologialle ja eliöstölle. (PP-BREF 2015 s. 219)

4.1. Orgaaniset yhdisteet

Massan ja paperin valmistuksen veteen joutuneet orgaaniset yhdisteet (mm. hartsit- ja rasvahapot, terpeenit, fenolit) ovat liuenneet puusta ja lähtöisin massan- ja paperinvalmistusprosessin eri vaiheista. Suurin yksittäinen päästölähde on valkaisulaitos ja muita ovat puun käsittely, lauhteet, roiskeet, pesu ja pesuhäviöt. (PP-BREF 2015 s. 212, 219 ja 224) Yksi keskeisimmistä vesistöihin laskettavien sellu- ja paperitehtaiden jätevesien kuormitustekijöistä on orgaanisen aineksen aiheuttama hapenkulutus (Ojanen 2008, PP-BREF 2015 s. 219). Orgaaninen aines kuluttaa veteen liuennutta happea, kun vedessä elävät bakteerit hajottavat sitä. Tätä prosessia kutsutaan itsepuhdistukseksi ja sen seurauksena vesiekosysteemi muuttuu. Jos hapenkulutus on suuri, vesistössä saattaa erityisesti jääpeitteen alla aiheutua happikatoa. Veden liuenneen hapen väheneminen voi aiheuttaa pohjalietteen anaerobiset olosuhteet, mikä voi johtaa erittäin myrkyllisen vetysulfidin muodostumiseen. (von Sperling 2007, ss. 35-41)

Orgaanisen aineksen määrän mittaamiseen käytetään BOD-, COD- ja TOC-määrittäyksiä (von Sperling 2007, ss. 35-41). Biologinen (tai biokemiallinen) hapenkulutus (BOD, *Biochemical Oxygen Demand*) antaa käsityksen siitä, kuinka paljon jätevesissä on helposti hajoavaa orgaanista ainesta (Ojanen 2008). BOD mittaa kuluneen hapen määrää, kun jäteveden sisältämä orgaaninen aines stabilisoituu aerobisissa olosuhteissa mikro-organismien tekemän hajotuksen seurauksena. BOD:n yksikkö on mg O₂/l. (von Sperling 2007 ss. 36-39, Hubbe *et al.* 2016) BOD-menetelmä on standardisoitu (ISO-standardit 5815:2019 ja 5815:1989, ALPHA 5210:2016). BOD-määrittäminen standardimenetelmillä vaatii useamman vuorokauden, yleensä viisi (BOD₅) tai seitsemän (BOD₇) vuorokautta, joten se ei sellaisenaan sovellu jätevedenpuhdistus-prosessin ohjaamiseen (Hubbe *et al.* 2016).

Kemiallinen hapenkulutus (COD, *Chemical Oxygen Demand*) kuvaa myös jäteveden vaikeasti hajoavan aineksen määrää (Ojanen 2008). COD-testin mittaus perustuu biomassan sijaan jäteveden kaikkeen hapettavaan ainekseen, joten se ei ole yhtä spesifinen kuin BOD-testi. COD-testi on standardisoitu (ALPHA 2001) ja testi vaatii vain muutamia tunteja (2 - 3 h), mikä on huomattavasti lyhempi aika kuin BOD-testillä. COD:ia käytetään usein jätevedenpuhdistusprosessin ohjaukseen. (von Sperling 2007 ss. 40-41, Hubbe *et al.* 2016) COD-testin huono puoli on se, että siinä käytetään haitallisia aineita, kuten permanganaattia ja dikromaattia, joista syntyvä jäte on haitallista (Hubbe *et al.* 2016). Tämän vuoksi on yritetty kehittää sille vaihtoehtoisia menetelmiä mm. TOC-määrittäystä.

Orgaaninen kokonaishiili (TOC, *Total Organic Carbon*) tarkoittaa orgaanisiin yhdisteisiin sitoutuneen hiilen kokonaismäärää. TOC-määrittäminen ei perustu hapen kulutuksen määrittämiseen kuten BOD- ja COD-testit. TOC-määrittämisessä orgaanisen hiilen määrä määritetään siten, että kaikki näytteessä oleva orgaaninen hiili muunnetaan kemiallisilla reaktioilla hiilidioksidiksi, jonka määrä

mitataan instrumentaalisesti. (von Sperling s. 41) TOC-määrittystä käytetään usein epäspesifisenä veden laadun indikaattorina.

Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesille tyypillistä on korkea BOD- ja COD-kuormitus. Tehtaiden päästötasot vaihtelevat riippuen tehtaiden prosesseista ja puumateriaalista. Havupuista ja lehtipuista lähtöisin olevat orgaanisten aineiden päästötasot ovat keskenään saamaa suuruusluokkaa ja eukalyptuksen tapauksessa hieman alhaisemmat. Jäteveden COD-kuormitus ennen puhdistuslaitosta on tyypillisesti havupuulle pienimmillään 25 - 30 kg/ADt ja valkaistulle sulfaattieukalyptusmassalle 17 - 20 kg/ADt. (PP-BREF 2015 s. 224) Jäteveden BOD- ja COD-testien tulokset poikkeavat toisistaan, jos jätevesinäyte sisältää vaikeasti biohajoavia hapettavia yhdisteitä tai myrkyllisiä aineita, jotka estävät biologista toimintaa. BOD/COD-suhdetta käytetään usein keinona arvioida sellu- ja paperitehtaiden jäteveden vaikeasti hajoavien yhdisteiden suhteellista määrää ja auttaa sopivan jätevedenkäsittelystrategian valinnassa. (Hubbe *et al.* 2016) Vesiensuojelun tavoiteohjelmassa COD:lle on annettu vähentämistavoite teollisuuden päästöjen osalta (Nyroos *et al.* 2006). Puhdistetun jäteveden COD:lle on määritetty BAT:in käyttöön perustuvat päästötasot PP-BREF-vertailuasiakirjassa (Taulukko 3). Käsiteltyjen jätevesien BOD-pitoisuuden odotetaan olevan alhainen (noin 25 mg/l 24-tunnin yhdistelmänäytteessä). (PP-BREF 2015)

Taulukko 3. Sellu- ja paperiteollisuuden tuotantoprosessien COD-päästöjen BAT-tasot vuosittaisena keskiarvona (2010/75/EU, 2014/687/EU, PP-BREF 2015).

Prosessi	Tuote	Päästö
Sulfaattimassan (Kraft) valmistus	Valkaistu sulfaattimassa	7 - 20 kg/ADt
	Valkaisematon sulfaattimassa	2.5 - 8 kg/ADt
Sulfiittimassan valmistus	Paperilaatuinen valkaistu sulfiittimassa	10 - 30 kg/ADt
	Paperilaatuinen magnefiittisulfiittimassa	20 - 35 kg/ADt
	Puolisellu (NSSC)	3.2 - 11 kg/ADt
Mekaaninen ja kemiamekaaninen massan valmistus	Mekaaninen massa + paperi +/-kartonki	0.9 - 4.5 kg/ADt
	Mekaaninen massa (CTMP, /CMP)	12 - 20 kg/ADt
Kierrätyskuidun käyttö (RCF)	Siistaamaton kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.4 - 1.4 kg/t
	Siistattu kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.9 - 3.0 kg/t
	Pehmopaperi	0.9 - 4.0 kg/t
Paperinvalmistus ja siihen liittyvät prosessit	Paperi/kartonki (ei erikoispaperit), ei integroitu	0.15 - 1.5 kg/t
	Erikoispaperi, ei integroitu 6)	0.3 - 5 kg/t

4.2. Ravinteet

Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien ravinteet, typpi (N) ja fosfori (P) ovat peräisin pääosin puusta (PP-BREF 2015). Vesitöihin joutuessaan jäteveden ravinteet aiheuttavat rehevöitymistä, joka ilmenee lisääntyneenä levämassan kasvuna ja sen hajoamisesta johtuvana lisääntyneenä hapenkulutuksena. Huono happitilanne (anaerobiset olosuhteet) voi aiheuttaa kalakuolemia ja sisäistä kuormitusta eli sedimentoituneiden ravinteiden liukenemista pohjasedimentistä takaisin kiertoön ja levien käyttöön. Muita rehevöitymiseen liittyviä haittavaikutuksia ovat veden samentuminen, joidenkin levien toksisuus ja muut levien kasvusta aiheutuvat haitat. (Laitinen *et al.* 2014, s. 14).

Sulfaattisellua valmistavilla tehtailla on havaittu, että typpipäästöt tulevat pääasiassa prosessin valkaisuamattomista osista, kun taas fosforipäästöt tulevat pääasiassa valkaisuamattomukselta. Tämän vuoksi P-päästöt ovat pienempiä valkaisuamattomasta sellua valmistavilla laitoksilla. Ravinnepäästöjä voidaan vähentää prosessivesien kierrätyksellä eli mahdollisimman suljetulla vesikierrolla (BAT 13). Käytetyillä puulajeilla ei ole havaittu olevan vaikutusta typpipäästöjen suuruuteen, mutta fosforipäästöt ovat olleet suurempia eukalyptusta käyttävillä tehtailla. (PP-BREF 2015, s. 224-225)

Biologinen jätevedenkäsittely voi vaatia ravinteiden (N ja P) lisäämistä, jos niitä ei ole puhdistusprosessin toimivuuden kannalta riittävästi. Typen ja fosforin liian pieni määrä puhdistusprosessissa voi alentaa puhdistustehokkuutta ja liian suuri määrä voi johtaa niiden määrän kasvamiseen vesistöihin laskettavassa puhdistetussa jätevedessä. (PP-BREF 2015)

Jäteveden kokonaistyyppi- (tot-N) määritetään käyttäen standardoituja menetelmiä. Kokonaistyyppipitoisuus määritetään joko spektrofotometrisesti tai Kjeldahl-menetelmällä (ISO 11905-1:1997, SFS-EN ISO 11905-1:1998, 4500-N, SFS 5505). Puhdistetun jäteveden kokonaistypelle määritetty BAT:in käyttöön perustuvat päästötasot PP-BREF-vertailuasiakirjassa (Taulukko 4). (PP-BREF 2015)

Taulukko 4. Sellu- ja paperiteollisuuden tuotantoprosessien typpipäästöjen BAT-tasot vuosittaisena keskiarvona (2010/75/EU, 2014/687/EU, PP-BREF 2015).

Prosessi	Tuote	Päästö
Sulfaattimassan (Kraft) valmistus	Valkaistu sulfaattimassa	0.05 - 0.25 kg/ADt
	Valkaisematon sulfaattimassa	0.1 - 0.2 kg/ADt
Sulfiittimassan valmistus	Paperilaatuinen valkaistu sulfiittimassa	0.15 - 0.3 kg/ADt
	Paperilaatuinen magnefiittisulfiittimassa	0.1 - 0.25 kg/ADt
	Puolisellu (NSSC)	0.1 - 0.2 kg/ADt
Mekaaninen ja kemiamekaaninen massan valmistus	Mekaaninen massa + paperi +/kartonki	0.03 - 0.1 kg/ADt
	Mekaaninen massa (CTMP, /CMP)	0.15 - 0.18 kg/ADt
Kierrätyskuidun käyttö (RCF)	Siistaamaton kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.008 - 0.09 kg/t
	Siistattu Kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.01 - 0.1 kg/t
	Pehmopaperi	0.01 - 0.15 kg/t
Paperinvalmistus ja siihen liittyvät prosessit	Paperi/kartonki (ei erikoispaperit), ei integroitu	0.01 - 0.1 kg/t
	Erikoispaperi, ei integroitu	0.015 - 0.4 kg/t
	Pehmopaperi	0.01 - 0.15 kg/t

Jäteveden kokonaisfosforipitoisuudet (tot-P) määritetään käyttäen standardoituja menetelmiä. Kokonaisfosforipitoisuus (tot-P) määritetään yleensä spektrofotometrisesti (esim. ISO 6878:2004, SFS-EN ISO 6978:2004, 4500-P). Puhdistetun jäteveden kokonaisfosforille on määritetty BAT:in käyttöön perustuvat päästötasot PP-BREF-vertailuasiakirjassa (Taulukko 5). (PP-BREF 2015)

Taulukko 5. Sellu- ja paperiteollisuuden tuotantoprosessien fosforipäästöjen BAT-tasot vuosittaisena keskiarvona (2010/75/EU, 2014/687/EU, PP-BREF 2015).

Prosessi	Tuote	Päästö
Sulfaattimassan (Kraft) valmistus	Valkaistu sulfaattimassa	0.01 - 0.03 kg/ADt eukalyptus: 0.02 - 0.11 kg/ADt
	Valkaisematon sulfaattimassa	0.01 - 0.02 kg/ADt
Sulfiittimassan valmistus	Paperilaatuinen valkaistu sulfiittimassa	0.01 - 0.05 kg/ADt
	Paperilaatuinen magnefiittisulfiittimassa	0.01 - 0.07 kg/ADt
	Puolisellu (NSSC)	0.01 - 0.02 kg/ADt
Mekaaninen ja kemiamekaaninen massan valmistus	Mekaaninen massa + paperi +/-kartonki	0.001 - 0.01 kg/t
	Mekaaninen massa (CTMP, /CMP)	0.001 - 0.01 kg/t
Kierrätyskuidun käyttö (RCF)	Siistaamaton kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.001 - 0.005 kg/t
	Siistattu kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.002 - 0.01 kg/t
	Pehmopaperi	0.002 - 0.015 kg/t
Paperinvalmistus ja siihen liittyvät prosessit	Paperi/kartonki (ei erikoispaperit), ei integroitu	0.003 - 0.012 kg/t
	Erikoispaperi, ei integroitu	0.02 - 0.04 kg/t

4.3. Kiintoaine

Sellu- ja paperitehtaiden jätevesissä on paljon suspendoitunutta kiintoainetta. Kiintoaines voi olla puun kuorinnasta peräisin olevia kuoren osia, massan valmistuksessa veteen päässeistä puukuuituja tai paperitehtaan täyte- ja päällystysaineiden jäämiä. (PP-BREF 2015) Jäteveden kiintoaine aiheuttaa ongelmia jätevedenpuhdistuslaitoksella ja jos sitä kulkeutuu vastaanottavana vesistöön, se aiheuttaa veden samentumista sekä rantojen ja pohjasedimentin liettymistä (Laitinen *et al.* 2014, s. 14). Jätevedessä oleva suspendoitunut aine voi estää valon kulkua ja häiritä vesieliöiden hengitystä. (Hubbe *et al.* 2016)

Sellu- ja paperiteollisuuden jäteveden kiintoaineen määrä määritetään yleisesti suspendoituneiden kiintoaineiden kokonaismääränä (TSS, *Total Suspended Solids*) ja sameutena. TSS-arvot määritetään punnitsemalla taaratulle lasikuitusuodattimelle vesinäytteestä suodatettu kiinteä aines. (Hubbe *et al.* 2016) Määrittys suoritetaan standardoidulla menetelmällä (ISO 11923:2017, ALPHA 2540:2016). Pohjoismaissa käytetään tyypillisesti 1.6 µm:n lasikuitusuodatinta. TSS ilmoitetaan joko yksikössä kg TSS/ADt tai kg TSS/t. (Dahl *et al.* 2008, s. 88, PP-BREF 2015, s. 17, s. 228) Jäteveden kiintoaineen määrä voidaan mitata myös nk. Imhoffin kartion avulla: jäteveden annetaan laskeutua määrätty aika kartiomaisen astian pohjalle ja mitataan laskeutuneen kiintoaineen tilavuus (von Sperling 2007, s. 34).

Kiintoainetta voidaan poistaa jätevedestä laskeuttamalla, suodattamalla tai flotaatiolla. (Dahl *et al.* 2008, s. 88, PP-BREF 2015, s. 17, s. 228; Hubbe *et al.* 2016) Puhdistetun jäteveden TSS:lle on määritetty BAT:in käyttöön perustuvat päästötasot PP-BREF-vertailuasiakirjassa (Taulukko 6). (PP-BREF 2015)

Taulukko 6. Sellu- ja paperiteollisuuden tuotantoprosessien TSS-päästöjen BAT-tasot vuosittaisena keskiarvona (2010/75/EU, 2014/687/EU, PP-BREF 2015).

Prosessi	Tuote	Päästö
Sulfaattimassan (Kraft) valmistus	Valkaistu sulfaattimassa	0.3 - 1.5 kg/ADt
	Valkaisematon sulfaattimassa	0.3 - 1.0 kg/ADt
Sulfiittimassan valmistus	Paperilaatuinen valkaistu sulfiittimassa	0.4 - 1.5 kg/ADt
	Paperilaatuinen magnefiittisulfiittimassa	0.5 - 2.0 kg/ADt
	Puolisellu (NSSC)	0.5 - 1.3 kg/ADt
Mekaaninen ja kemiamekaaninen massan valmistus	Mekaaninen massa + paperi +/-kartonki	0.06 - 0.45 kg/t
	Mekaaninen massa (CTMP, /CMP)	0.5 - 0.9 kg/ADt
Kierrätyskuidun käyttö (RCF)	Siistaamaton kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.02 - 0.2 kg/t
	Siistattu Kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.08 - 0.3 kg/t
	Pehmopaperi	0.1 - 0.4 kg/t
Paperinvalmistus ja siihen liittyvät prosessit	Paperi/kartonki (ei erikoispaperit), ei integroitu	0.02 - 0.35 kg/t
	Erikoispaperi, ei integroitu	0.10 - 1 kg/t

4.4. Adsorboituvat orgaaniset halogeenit

Adsorboituvat orgaaniset halogeenit (AOX, *Adsorbable Organically bound Halogens*) ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät halogeeniryhmän alkuaineita eli klooria (Cl), bromia (Br) tai jodia (I). Monet AOX-yhdisteet ovat suhteellisen pysyviä ja niillä on pitkä puoliintumisaika. AOX-yhdisteet voidaan jaotella molekyylimassa mukaan kahteen luokkaan: matalan ($M < 100$ g/mol) ja korkean ($M > 100$ g/mol) molekyylimassa yhdisteisiin. Näistä matalan molekyylimassa yhdisteet ovat haitallisia, koska ne ovat hydrofobisia ja läpäisevät solukalvot helposti. AOX-yhdisteet kerääntyvät rasvakudokseen ja yhdisteiden myrkyllisyys voi johtaa esim. perimämuutoksiin ja elinvaurioihin. Korkean molekyylimassan yhdisteiden ei ole havaittu juurikaan vaikuttavan biologisiin toimintoihin. (Savant *et al.* 2006, Goto *et al.* 2023)

Sellu- ja paperitehtaiden jätevesistä on tunnistettu satoja erilaisia klooriyhdisteitä. AOX-yhdisteitä syntyy sellu- ja paperiteollisuudessa valkaisu-prosessin aikana puukuiduista jääneen ligniinin ja valkaisuun käytettyjen kloorin tai klooriyhdisteiden välisen reaktion seurauksena. AOX-yhdisteiden määrän on havaittu olevan suoraan verrannollinen kloorin/klooriyhdisteiden kulutukseen. (Savant *et al.* 2006) Euroopassa tehtaat ovat luopuneet molekyylidikloorin käytöstä (Suomessa v. 1993) ja nykyisin sellu valkaistaan klooridioksidin, hapen, otsonin, vetyperoksidin tai peretikkahapon avulla (BAT 19). Klooridioksidivalkaisua kutsutaan ECF-valkaisuksi (*Elemental Chlorine Free*). Pelkästään happipohjaisten kemikaalien avulla tehtyä valkaisua neitseellisille kuiduille kutsutaan TCF-valkaisuksi (*Totally Chlorine Free*) ja kierrätyskuidulle PCF:ksi (*Processed Chlorine Free*). (PP-BREF 2015 s. 222, Goto *et al.* 2023)

Valkaisussa käytettävien kemikaalien määrä riippuu massan kappaluudesta, joka kuvaa massan ligniinipitoisuutta tai valkaistavuutta. Kappaluku voi vaihdella 1-100 ja tyypillinen valkaistavan massa kappaluku lehtipuulla on 14-20 ja havupuulla 25-30. (KnowPulp) Mitä alhaisempi valkaisulaitokseen tulevan massa kappaluku on, sitä vähemmän tarvitaan valkaisukemikaaleja (PP-BREF 2015 s. 222).

Orgaanisten halogeeniyhdisteiden kokonaispitoisuutta jätevedessä mitataan AOX-arvolla, jonka määrittämiseen käytetään standardoitua menetelmää (EN ISO 9562:2004, SFS-EN ISO 9562:2004). Määrittämenetelmän periaatteena on adsorboida näytteen orgaaniset yhdisteet aktiivihiileen, erottaa hiili suodattamalla ja polttaa hiili erityisessä AOX-laitteessa. Poltossa orgaanisista halogeeniyhdisteistä muodostuneet vastaavat hapot (HX) adsorboidaan elektrolyyttiliuokseen, määritetään mikrokulometrisellä titrauksella ja tulos ilmoitetaan kloridina mg Cl/l. Puhdistetun jäteveden AOX:lle on määritetty BAT:in käyttöön perustuvat päästötasot PP-BREF-vertailuasiakirjassa (Taulukko 7). (PP-BREF 2015)

Taulukko 7. Sellu- ja paperiteollisuuden tuotantoprosessien AOX-päästöjen BAT-tasot vuosittaisena keskiarvona (2010/75/EU, 2014/687/EU, PP-BREF 2015).

Prosessi	Tuote	Päästö
Sulfaattimassan (Kraft) valmistus	Valkaistu sulfaattimassa	0 - 0.2 kg/ADt ¹⁾
	Valkaisematon sulfaattimassa	-
	Valkaisematon sellu + paperi/kartonki	-
Sulfiittimassan valmistus	Paperilaatuinen valkaistu sulfiittimassa	0.5 - 1.5 mg/l ²⁾
	Paperilaatuinen magnefiittisulfiittimassa	-
	Puolisellu (NSSC)	-
Mekaaninen ja kemiamekaaninen massan valmistus	Mekaaninen massa + paperi +/-kartonki	-
	Mekaaninen massa (CTMP, /CMP)	-
Kierrätyskuidun käyttö (RCF)	Siistaamaton kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.05 kg/t ³⁾
	Siistattu Kierrätyskuiduista valmistettu massa + paperi/kartonki	0.05 kg/t ³⁾
	Pehmopaperi	-
Paperinvalmistus ja siihen liittyvät prosessit	Paperi/kartonki (ei erikoispaperit), ei integroitu	0.05 kg/t ⁴⁾
	Erikoispaperi, ei integroitu 6)	0.05 kg/t ⁴⁾

¹⁾ Koskee klooria sisältäviä valkaisu- ja kemikaaleja käyttäviä tehtaita. Tehtaille, jotka tuottavat massaa, jolla on korkea lujuus, jäykkyys ja korkeat puhtausominaisuudet (esim. pakkauskartonki ja LWC), AOX-päästötaso voi olla jopa 0,25 kg/ADt, ²⁾ EFC-valkaisu, ei koske TCF-tehtaita, ³⁾ märkälujuuspaperialle, ⁴⁾ sisustus- ja märkälujuuspaperialle, - = ei päästöä

4.5. Raskasmetallit

Puu sisältää selluloosan, hemiselluloosan, ligniinin ja uuteaineiden lisäksi pieniä määriä metalleja. Metallipitoisuus vaihtelee puulajien ja lokusten välillä. Prosessivesiin joutuu jonkin verran metallioneja erilaisten prosessikemikaalien aiheuttaman laitteiden korroosion vuoksi. Metalleilla on, pienestä pitoisuudestaan huolimatta, merkittävä vaikutus massanvalmistusprosessiin. Lisäksi metallioneja joutuu jätevetteen ja jäteveden mukana vastaanottavaan vesistöön. (Staffas *et al.* 2017) Taulukossa 8 on esitetty esimerkkejä sulfaatti- ja sulfiittisellutehtaiden tyypillisistä raskasmetallipäästöistä. Metallipäästöjen välttäminen on hankalaa, koska ne ovat peräisin raaka-aineena käytetystä puusta. Metallipäästöjä voidaan vähentää suljetuilla vesikiertoilla. Jätevesienpuhdistuslaitoksilla raskasmetallien poistaminen on sen sijaan ollut haastavaa. (PP-BREF s. 228, 408) Taulukossa 8 mainittujen raskasmetallien lisäksi jätevedet sisältävät myös mm. rautaa, mangaania, arseenia ja elohopeaa. Raskasmetallit ovat myrkyllisiä ja haitallisia eliöstölle vastaanottavassa vesistössä. Osa niistä voi rikastua ravintoketjussa ja vaikuttaa sitä kautta myös ihmisten terveyteen. (Sharma *et al.* 2022)

Taulukko 8. Sellutehtaiden tyypillisiä jäteveden raskasmetallipäästöjä (PP-BREF 2015, s. 228 ja 408).

Prosessi	Tuote	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
Sulfaaattimassan valmistus	Valkaisematon sellu (g/ADt)	0.03	0.3	0.5	0.2	0.4	5
	Valkaistu sellu (g/ADt)	0.1	0.4	1	0.7	0.9	15
Sulfiittimassan valmistus	osittain integroitu massatehdas (g/t)	1	7.5	7.4	4.4	9.6	115.2

Integroimattomien paperitehtaiden jätevesissä raskasmetallipitoisuudet ovat yleensä alhaisia. Kierrätyskuitua käyttävien tehtaiden jätevesissä on havaittu ajoittain kohonneita kupari- ja sinkkipitoisuuksia ja niiden lähteenä pidetään tulostusmustetta. (PP-BREF 2015 s. 588) Metsäteollisuudelle annetaan ympäristöluvissa määräykset päästöjen tarkkailusta ja mukana on myös raskasmetallien seuranta (Ojanen 2008). Raskasmetallipitoisuuksien mittaamiseen käytetään ICP-MS-menetelmää (Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*), joka on standardoitu (ISO 17294-2:2023, SFS-EN ISO 17294-2:2023).

4.6. Kompleksoivat aineet

Pääosin puusta peräisin olevat metalli-ionit aiheuttavat ongelmia valkaisuprosesseissa. Sellu- ja paperiteollisuudessa käytetään kompleksoivia aineita eli kelaattoreita estämään metallien, pääasiassa mangaanin, mutta myös raudan ja kuparin, katalysoimaa peroksidin hajoamista TCF-valkaisussa. Myös EFC-valkaisussa voidaan käyttää klooridioksidin lisäksi vetyperoksidia, jolloin metalli-ionit ovat ongelma. Kloorivalkaisussa metallit liukenevat massasta happamissa olosuhteissa, eikä kelaattoreita tarvita. Peroksidin hajoaminen on ongelmallista, koska tällöin varsinaisiin valkaisureaktioihin käytettävissä oleva peroksidimäärä laskee, mikä johtaa huonoon valkaisu tulokseen ja/tai suurempaan kemikaalien kulutukseen hyvän valkaisu tuloksen saavuttamiseksi. Lisäksi peroksidin hajoaminen voi tuottaa reaktiivisia välituotteita, kuten superoksidianioneita ja hydroksidiradikaaleja, jotka reagoivat sekä ligniinin että hiilihydraattien kanssa. Ligniinin poistamisen kannalta tämä on hyvä asia, mutta reaktio hiilihydraattien kanssa johtaa selluloosaketjujen pilkkoutumiseen ja massan lujuuden heikkenemiseen. (Virtapohja *et al.* 1995, PP-BREF 2015, Staffas *et al.* 2017, Goto *et al.* 2023) Valkaisussa tarvittavan kelaattorin määrä riippuu tukkien tai hakkeen raskasmetallien määrästä, halutusta valkaisuasteesta ja prosessiveden mahdollisista metalliepäpuhtauksista. Myös vuodenajan ja puun säilytysajan pituuden on havaittu vaikuttavan tarvittavaan kelaattorin määrään. (PP-BREF 2015, Goto *et al.* 2023)

Metalli-ionit voivat myös katalysoida aldehydien muodostumista tuotteissa, kuten kartongissa, mikä voi aiheuttaa muutoksia pakatun tuotteen, esimerkiksi elintarvikkeen, hajuun ja makuun. Ongelman pääasiallinen aiheuttaja on kartonkiin päätnyt mangaani, joka edistää heksanaalin muodostumista. Heksanaali on puun rasvahappojen ja hartsien (uuteaineiden) hapettumisen tuloksena syntynyt aldehydi. Elintarvikepakkauksen heksanaalipitoisuutta käytetäänkin mahdollisten pakkauksesta johtuvien elintarvikkeen haju- ja makuhaittojen indikaattorina. Kelaattoreiden toinen tärkeä tehtävä on siis eliminoida tai tehdä toimintakyvyttömäksi metallit, jotka voivat aiheuttaa näitä haittoja tuotteissa. (PP-BREF 2015, Staffas *et al.* 2017)

Sellu- ja paperiteollisuudessa yleisimmin käytettyjä kelaattoreita ovat EDTA ja DTPA. Sekä EDTA (etyleenidiamiinitetraetikkahappo) että DTPA (dietyleenitriamiinipentaetikkahappo) ovat synteettisesti valmistettuja orgaanisia kelaattoreita, joissa on useita typpiatomeihin sitoutuneita karboksyylihapporyhmiä. Muodostuneet rengasrakenteiset metallikompleksit ovat stabiileja, inaktiivisia ja vesiliukoisia, mikä on prosessien toimivuuden kannalta hyvä asia: kelatointi estää metalli-ioneja osallistumasta tai katalysoimasta ei-toivottuja reaktioita ja metallikompleksit saadaan pestyä pois massasta. Metallikompleksien muodostuminen riippuu pH:sta, muodostuvan kompleksin pysyvyydestä, kilpailevista metalli-ioneista ja kilpailevista kompleksinmuodostajista (anioneista). Valmistusprosesseille haitallisten siirtymämetalli-ionien kanssa EDTA ja DTPA muodostavat pysyvämmät kompleksit kuin prosessien kannalta hyödyllisten maa-alkalimetalli-ionien kanssa. Esimerkiksi magnesiumionit auttavat stabiloimaan vetyperoksidia todennäköisesti sen vuoksi, että alkalisissa olosuhteissa muodostunut magnesiumhydroksidi adsorboi muita metalli-ioneja estäen niitä hajottamasta vetyperoksidia. (Virtapohja *et al.* 1995, PP-BREF 2015, Staffas *et al.* 2017, Goto *et al.* 2023)

Toisaalta EDTA:n ja DPTA:n ongelmana on niiden ja niiden metallikompleksien vesiliukoisuus, suuri pysyvyys ja biohajoamattomuus. Kun kelaattorit ja niiden metallikompleksit pestään pois massasta, ne kulkeutuvat pesuveden mukana jätevedenpuhdistuslaitokseen, jossa ne eivät välttämättä hajoa, vaan päätyvät puhdistetun jäteveden mukana vastaanottavaan vesistöön. (Staffas *et al.* 2017) EDTA:n on havaittu leviävän vesistössä pitkiä matkoja, sen sijaan DPTA:ta havaitaan yleensä vain purkupisteen läheisyydessä (Sillanpää *et al.* 1996, PP-BREF 2015). Euroopan unionin REACH-säädöksessä DPTA ja EDTA on luokiteltu lisääntymiselle myrkyllisiksi, teratogeenisiksi kemikaaleiksi. Julkaistujen tutkimusten perusteella EDTA:lla ja DPTA:lla ei ole juurikaan havaittu akuuttia toksisuutta eliöille. Koska metallikelaatit ovat hyvin pysyviä, kelaattorit saattavat vähentää ympäristölle haitallisten veteen liuenneiden metallien toksisuutta. Toisaalta vedessä oleva vapaa EDTA ja DPTA voi kompleksoida sedimentissä olevia haitallisia/myrkyllisiä siirtymämetalleja ja saattaa ne liukoiseen muotoon, jolloin ne voivat esimerkiksi päätyä pohjaveteen ja sitä kautta juomaveteen. Koska EDTA- ja DPTA-molekyyleissä on typeä, joten niiden käyttö lisää myös jäteveden typpipäästöjä. (Staffas *et al.* 2017, Goto *et al.* 2023)

EDTA:ta ja DPTA:ta on pyritty korvaamaan helpommin biohajoavilla kelaattoreilla (BAT3), mutta niiden toimivuudesta ei ole saatavilla paljonkaan tietoa. Korvaavat kelaattorit eivät yleensä ole olleet yhtä tehokkaita valkaisussa ja ovat olleet huomattavasti kalliimpia. (PP-BREF 2015, Staffas *et al.* 2017, Goto *et al.* 2023) Kompleksoivien yhdisteiden (6 kpl) määrittämiseen erilaisista vesistä on olemassa standardoitu menetelmä (ISO 16588:2002, SCAN-W 11:03 2009), joka perustuu kaasukromatografiseen määrittämiseen. Sellu- ja paperitehtaiden effluenttien EDTA- ja DPTA-pitoisuuksien kaasukromatografiseen määrittämiseen löytyy Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee'n standardoitu SCAN-testi (SCAN-W 11:03, Corrected 2009).

4.7. Värilliset yhdisteet

Jäteveden sisältämät värilliset yhdisteet voivat vaikuttaa negatiivisesti vastaanottavassa vesistössä eläviin lajeihin, koska veden läpinäkyvyys heikkenee. Orgaanisen kemiallisen yhdisteen väri, eli sen kyky adsorboida näkyvää valoa, vaatii yleensä riittävän pitkän yksöis- ja kaksoishiilihiilidossekkvenssin eli konjugoituneen rakenteen. Puun ligniinikomponentti on erittäin herkkä värjäytymään voimakkaasti, koska se sisältää runsaasti aromaattisia renkaita muiden tyydyttymättömien rakenteiden lisäksi. Näin ollen vaikka alkuperäisessä puussa esiintyvä luonnollinen ligniini on yleensä vaaleaa, voimakasta värjäytymistä kehittyy sulfaattisellun keiton aikana. Massanvalmistuksen ja valkaisun jätevesien tyypilliset värilliset yhdisteet ovat yleensä hyvin biohajoamattomia ja niitä on vaikeata poistaa biologisella käsittelyllä. (Hubbe *et al.* 2016) Toistaiseksi ei ole olemassa teollisen mittakaavan jätevedenkäsittelymenetelmää värillisten yhdisteiden poistamiseen sellu- ja paperitehtaiden jätevesistä (Kumar *et al.* 2021)

Sellu- ja paperitehtaiden jäteveden värillisten yhdisteiden määrittämiseen käytetään yleensä spektrofotometrillä NCASI-menetelmää (päivitetty NCASI Method 253). Menetelmä on herkkä pH:n vaihtelulle ja jäteveden sameus voi hankaloittaa määrittämistä. (Cook *et al.* 2000)

4.8. Suolat

Jätevedet sisältävät epäorgaanisia suoloja, jotka ovat peräisin sellu- ja paperitehtaiden tuotantoprosesseissa ja jätevedenpuhdistuksessa käytetyistä kemikaaleista sekä käytetyistä raaka-aineista: puusta tai kierrätyskuidusta. (Werklin *et al.* 2005, PP-BREF 2015, Hubbe *et al.* 2016, Sharma *et al.* 2022, Vehmaanperä *et al.* 2022) Esimerkiksi natriumsuolat, sulfaatti ja silikaatit ovat pääosin peräisin valmistusprosesseista, kun taas kalsium ja magnesium puusta, ja kierrätyskuidusta tulee sulfaattia, kloridia ja booria (PP-BREF 2015, s. 44, s. 589). Skandinavian neljän puulajin (kuusi, mänty, koivu ja haapa) alkuainepitoisuuksia on tutkittu ja suurimmat pitoisuudet havaittiin kalsiumia, kaliumia ja magnesiumia (Taulukko 9). Seuraavaksi suurimmat pitoisuudet havaittiin mangaanilla, fosforilla, rikillä ja kloridilla. Alkuaineiden pitoisuudet olivat suuremmat puunkuoressa kuin itse puuaineksessa. Edellisten alkuaineiden lisäksi puusta löytyi mm. piitä (50 – 190 mg Si/kg), natriumia ja rautaa. (Werklin *et al.* 2005)

Taulukko 9. Skandinaavien puiden (kuusi, mänty, koivu ja haapa) alkuainepitoisuuksia. (Werklin *et al.* 2005)

Alkuaine	Pitoisuus (mg/kg)	
	Puuaines	Kuori
Ca	410 - 1340	4800 -19100
K	200 - 1310	1600 - 6400
Mg	70 - 290	210 - 2400
Mn	15 - 240	110 - 1100
P	0 - 350	210 - 1200
S	50 - 200	310 - 750
Cl	30 - 110	40 - 330

Sellu- ja paperitehtaiden jätevesien suolaionipitoisuudet vaihtelevat tehtaittain. Intian sellu- ja paperitehtaiden jätevesi sisälsi natriumia 326 – 546 mg/l, kaliumia 21 – 32 mg/l, kloridia 4.2 – 8.4 mg/l ja sulfaattia 2160 - 3348 mg/l (Sharma *et al.* 2022). Suomalaisilla sulfaattisellua valmistavilla tehtailla puhdistetun jäteveden natriumpäästöt ovat vaihdelleet 460 – 670 mg/l ja rikkipäästöt 70 – 320 mg/l vuosina 2013 -2021 (Vehmaanperä *et al.* 2022). Rikkispesieksistä sulfaatti on yleinen pääanioni teollisuuden jätevesissä ja puhdistetussa jätevedessä se vaihtelee 100 - 1000 mg/l (PP-BREF 2015, Nurmesniemi *et al.* 2022, Liang *et al.* 2023). Kemiallisen metsäteollisuuden päästöjen on arvioitu tuottavan Suomessa 20 prosenttia kaikista sulfaattipäästöistä. (Nurmesniemi *et al.* 2022) Merivedessä sulfaattipitoisuus voi luontaisesti olla jopa 2700 mg/l, Suomen rannikkovesissä tyypillisesti satoja mg/l ja järvi-, joki- ja pohjavesissä pitoisuus on muutamia mg/l. (Lehtoranta *et al.* 2013).

Jäteveden suolat (mm. natrium, kloridi, sulfaatti) voivat kasvattaa merkittävästi vastaanottavan vesistön suolapitoisuutta ja sähkönjohtavuutta (Hubbe *et al.* 2016). Suuret suolapitoisuudet voivat olla vahingollisia vesieliöstölle ja lisäksi aiheuttaa veden pysyvää kerrostumista. Vähäsuolainen vesi on suolaista vettä kevyempää, joten suolainen vesi painuu lähemmäs pohjaa. (Ladwig *et al.* 2023) Korkeat sulfaattipitoisuudet voivat sinällään olla haitallistamakeanveden vesieliöstölle, mutta myrkyllisyys lisääntyy jos siitä muodostuu rikkivetyä mikrobiologisen pelkistyksen kautta. (Elphick *et al.* 2011, Ekholm *et al.* 2020, Vehmaanperä *et al.* 2022) Vetysulfidi kerääntyy helposti pohjanläheisiin vesikerroksiin ja se on luokiteltu ympäristölle vaaralliseksi, koska se on vesieliöille myrkyllinen jo pieninä pitoisuuksina. Vetysulfidin on todettu häiritsevän mm. raudan kiertoa, joka on yhteydessä fosforin vapautumiseen pohjalietteestä, ja tätä kautta vetysulfidi lisää rehevöitymistä. (Lehtoranta *et al.* 2013, Ekholm *et al.* 2020) Sulfaatilla on myös havaittu olevan yhteys pohjasedimentin elohopean metyloitumiseen myrkyllisemmäksi metyylielohopeaksi (Benoit *et al.* 1999, Shao *et al.* 2012).

Veden johtokyky kertoo sen, kuinka paljon vedessä on sähköä johtavia elektrolyyttejä eli ioneja. Johtokykymittausta voidaan käyttää sellu- ja paperitehtaan jätevesien suolapitoisuuden arvioimiseen. (Wang *et al.* 2024) Johtokyvyn mittaamiseen on olemassa standardisoitu menetelmä (ISO 6587:2021 *Paper, board and pulps – Determination of conductivity of aqueous extracts*).

5. JÄTEVEDEN PUHDISTUSMENETELMIÄ

Sellu- ja paperitehtaat käyttävät paljon vettä prosesseissaan (60 - 300 m³/tonni paperia), joten myös syntyvän jäteveden määrä on suuri. Jätevesi sisältää lukuisia ympäristölle haitallisia yhdisteitä. Ligniinistä ja muista luonnosta esiintyvistä polymeereistä syntyy valmistusprosesseissa ksenobioottisia (luonnolle vieraita) yhdisteitä, kuten kloorattuja ligniiniä, fenoleita ja hartsihappoja, sekä vapautuu dioksiineja, fenoleita, adsorboituvia orgaanisia halogeeniyhdisteitä (AOX), uuttuvia orgaanisia happoja, väriaineita ja metalli-ioneja. (Patel *et al.* 2021) Jäteveden pääepäpuhtauksia ovat suspendoituneet kiintoaineet (mm. selluloosa, ligniini, >500 mg/l), hiilihydraatit (mm. sokerit, karboksyylihapot, 100 - 500 mg/l), sulfaattiyhdisteet (100 - 500 mg/l), typpiyhdisteet (50 - 200 mg/l) ja fosfaatti (>20 mg/l) (Liang *et al.* 2023). Jos jätevedenpuhdistussysteemit eivät toimi riittävän hyvin, näitä yhdisteitä voi vapautua luontoon. Tumman ruskea jätevesi vahingoittaa vesieliöstöä rajoittamalla fotosynteesiä, muuttamalla veden pH:ta ja alentamalla liuenneen hapen määrää (suuri BOD- ja COD-kuormitus) (Patel *et al.* 2021).

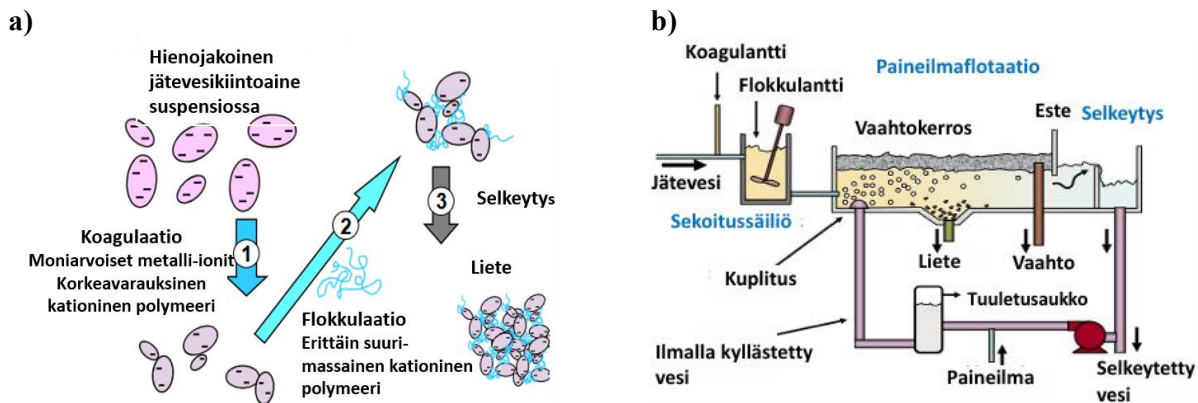
Suurin osa sellu- ja paperitehtaista käyttää biologista jätevedenpuhdistusta (PP-BREF 2015 s. 219, 397, 505 ja 575). Asianmukainen jätevedenpuhdistuslaitos koostuu PP-BREF-vertailuasiakirjan (BAT 14) mukaan primäärisestä fysikaalis/kemiallisesta käsittelystä yhdistettynä sekundääriseen biologiseen puhdistuskäsittelyyn. Sekundääristä käsittelyä ei tarvita sellaisessa tapauksessa, jossa primäärikäsittelyn jälkeinen biologinen kuorma on erittäin pieni (esim. jotkin erikoispaperia valmistavat tehtaat). Jos primäärisellä ja sekundäärisellä puhdistuksella ei saavuteta epäpuhtauksille asetettuja BAT-tasoja, niin tällöin jätevedenpuhdistukseen on liitettävä myös tertiäärinen puhdistuskäsittely (BAT 15). (PP-BREF 2015, s. 789)

5.1. Primäärinen jätevedenkäsittely

Primäärisen jätevedenkäsittelyn tehtävänä on suojella sitä seuraavaa sekundääristä biologista jätevedenkäsittely-yksikköä päästökuormituksen, virtauksen ja lämpötilan suurilta vaihteluilta ja vähentää biologiseen käsittelyyn joutuvan lietteen määrää. Tähän käytetään fysikaalis/kemiallisia menetelmiä ja primäärikäsittely-yksikkö voi sisältää tasausaltaita ja sedimentaatioaltaita. Tuleva jätevesi voidaan neutraloida, suurimmat kiintoainepartikkelit voidaan poistaa seulomalla ja pienemmät suspendoituneet kiintoaineet (kuten kuidut, kuorihiukkaset ja orgaaniset materiaalit, täyteaineet) voidaan poistaa joko sedimentaatiolla, suodattamalla tai kemiallisella saostuksella. Primäärikäsittelyllä voidaan erityisesti vähentää seuraavien vaiheiden epäorgaanisista ja orgaanisista aineista koostuvaa kiintoainekuormitusta (TSS). (PP-BREF 2015, s.169-170, s. 740-741, s. 820, Hubbe *et al.* 2016, Liang *et al.* 2023)

Kemiallisessa saostuksessa voidaan erottaa kolme vaihetta: koagulaatio, flokkulaatio ja selkeytys (Kuva 3a)). Koaguloinnissa liuenneessa tai suspendoituneessa muodossa olevien epäpuhtauksien pintavaraukset neutraloidaan lisäämällä kemikaalia, koagulanttia. Yleisimpiä koagulantteja ovat alumiinisulat, polyalumiinikloridi (PAC, *PolyAluminium Chloride*), rauta(II)sulfaatti ja rauta(III)kloridi sekä kalkki. Flokkulaatiossa tapahtuu neutraloitujen partikkeleiden agglomeraatio eli yhteen kasautuminen ensin mikroflokeiksi ja edelleen isommiksi flokeiksi. Flokkulaatiovaiheessa kemiallisesti käsiteltyjä partikkeleita sekoitetaan hitaasti edesauttaen niiden törmäämistä ja kiinnittymistä toisiinsa. Flokkulaatiota voidaan tehostaa lisäämällä flokkulanttia, joista yleisimmin

käytetty on polyakryyliamidi (PAM, *PolyAcrylAmide*). Flokit voidaan poistaa esimerkiksi sedimentaatiolla, suodattamalla tai paineilmaflotaatiolla (DAF, *Dissolved Air Flotation*) (Kuva 3b)). Kemiaallinen saostus soveltuu jätevesille, joiden TSS-pitoisuus on 300 - 5000 mg/l ja se poistaa tehokkaasti kiintoainesta ja fenoliyhdisteitä sekä tehostaa värien poistoa. (Hubbe *et al.* 2016, Esmaeli *et al.* 2023) Sen sijaan vain n. 20 % COD:sta saadaan poistettua. (Hubbe *et al.* 2016) Menetelmän huonona puolena on ylimääräisen lietteen muodostuminen. (PP-BREF 2015, s. 180-181) Kemiaallista saostusta voidaan myös käyttää jätevedenkäsittelyn tertiärisessä vaiheessa biologisen käsittelyn jälkeen, jos tarvitaan TSS:n ja fosforin lisäpoistoa. (PP-BREF 2015, s. 180-181, Hubbe *et al.* 2016)



Kuva 3. a) Kemiaallisen saostuksen vaiheet ja b) DAF-laitteisto (mukaellen Hubbe *et al.* 2016)

5.2. Sekundäärinen jätevedenkäsittely

Sellu- ja paperitehtaiden sekundäärinen jätevedenkäsittely suoritetaan asianmukaisesti suunnitellulla ja toimivalla biologisella puhdistusmenetelmällä PP-BREF-vertailuasiakirjan (BAT 16) mukaan. Puhdistus tapahtuu mikro-organismien avulla ja aktiivista biomassaa ja sen ravinteiden (typpi ja fosfori) saantia valvotaan säännöllisesti. Jäteveden käsittelyyn käytetty biologinen puhdistusprosessi on joko aerobinen tai yhdistetty anaerobinen-aerobinen käsittely. Selkeytysvaiheessa kiinteät aineet ja biomassa erotetaan jätevesistä sedimentoimalla, joskus yhdistettynä flokkulaatioon (PP-BREF 2015, s. 99-100)

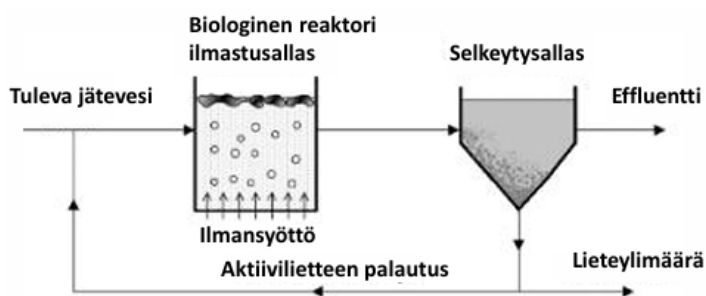
5.2.1. Aerobinen käsittely

Aerobisessa biologisessa jätevedenkäsittelyssä vedessä oleva biohajoava liuennut ja kolloidinen materiaali muuttuu ilman läsnä ollessa mikro-organismien toimesta osittain kiinteäksi soluaineeksi (biomassaksi) ja osittain hiilidioksidiksi ja vedeksi. Syntynyt biomassa (ylimääräinen liete) erotetaan jätevedestä sedimentoimalla ennen veden poistamista. Aerobiset jätevedenkäsittelyprosessit voidaan jaotella seuraavasti:

- 1) aktiivilietejärjestelmät (yksi- tai kaksivaiheiset aktiivilietelaitokset ja ilmastetut lammikot),
- 2) biofilmijärjestelmät (liikkuvapetinen biofilmireaktori (MBBR), membraanibioreaktori (MBR)),
- 3) yhdistetyt biofilmi/aktiivilietejärjestelmät (BAS). (PP-BREF 2015, s. 99-100)

Aktiivilieteprosessi (AS)

Aktiivilietemenetelmä (AS, *Activated Sludge*) on biologinen jätevedenkäsittelyprosessi, jossa puhdistuksen hoitavat mikro-organismit. Aktiivilieteprosessin laitteisto (Kuva 4) koostuu kahdesta altaasta (tai tankista), joista ensimmäistä kutsutaan bioreaktoriksi (tai ilmastusaltaaksi) ja toista selkeytysaltaaksi, sekä ilmansyöttösysteemistä ja aktiivilietteen palautuspiiristä. Jätevesi johdetaan bioreaktoriin, jossa mikro-organismit syövät epäpuhtauksia. Aktivointi perustuu siihen, että mikro-organismeille tarjotaan happea, jotta niiden määrä lisääntyy, ne kasvavat, muodostavat partikkeleita ja flokkeja törmäillessään toisiinsa. Tällöin muodostuu aktiivilietettä, joka siis koostuu flokeista. Flokin tyypillinen koko vaihtelee 50 - 100 µm. Aktiiviliete sekoittuu tulevaan jäteveeseen ja muodostaa lopulta tiheämpää lietettä. Tietyn ajan kuluttua liete johdetaan bioreaktorista selkeytysaltaaseen, jossa siihen lisätään flokkulanttia helpottamaan erotusta. Aktiiviliete erotetaan vedestä ja merkittävä osa lietteestä palautetaan takaisin bioreaktoriin ja ylimääräinen liete poistetaan. Osittain puhdistettu vesi jatkaa kulkuaan seuraaviin käsittelyvaiheisiin. (Fracz *et al.* 2016) Aktiivilieteprosessi soveltuu jätevedelle, jonka BOD-kuormitus vaihtelee 100 -1200 mg/l (PP-BREF 2015, s. 170, Hubbe *et al.* 2016, Liang *et al.* 2023)



Kuva 4. Aktiivilietemenetelmälaitteisto (mukaellen Fracz 2016).

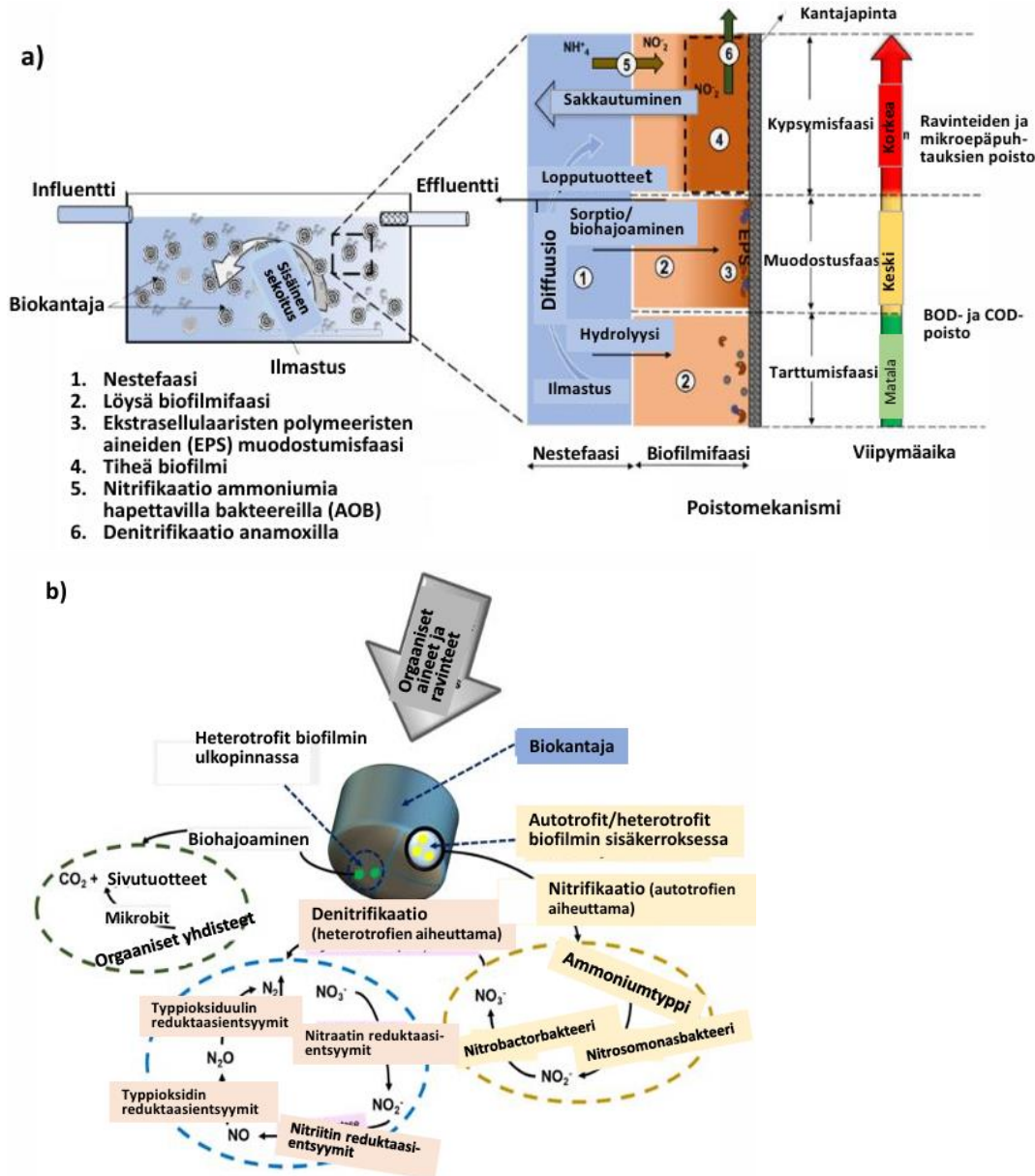
Ilmastettu lammikko (AL)

Jäteveden käsittely voidaan suorittaa suuressa ilmastetussa lammikossa (AL, *Aerated Lagoon*), jolloin etuna on suuri tilavuus ja pitkä viipymäaika. Puhdistuksen suorittavat jäteveden mikrobit, joiden kasvu vaatii happea. Hapen saanti turvataan ilmastuslaitteilla, jotka myös sekoittavat jätevettä. Kiintoaineen laskeuttaminen voidaan suorittaa samassa lammikossa jättämällä osa alueesta ilman ilmastusta (kiintoaine laskeutuu), tai altaita voi olla useampia ja selkeytys voidaan suorittaa erillisessä lammikossa. Menetelmän ongelmana on se, että se vaatii suuren maa-alueen lammikoille, ja se ei ole yhtä tehokas kuin aktiivilietemenetelmä. Muodostunut liete poistetaan lammikoista 1-10 vuoden välein, eikä sitä palauteta takaisin prosessiin. (PP-BREF 2015, s. 171) Ilmastetut lammikot poistavat tehokkaasti BOD:ia (> 95 %), mutta eivät ole yhtä tehokkaita COD:n poistossa (40 - 60 %) (Esmaeli *et al.* 2023). Ilmastettujen lammikoiden käyttö on vähentynyt, kun ne on korvattu kompakteilla, tehokkaammilla ja vähemmän energiaa kuluttavilla prosesseilla. (PP-BREF 2015, s. 171)

Liikkuvapetinen biofilmireaktori (MBBR)

Liikkuvapetinen biofilmireaktori (MBBR, *Moving Bed Biofilm Reactor*) eli kantoaineilmastus on jäteveden biologinen puhdistusprosessi, joka muistuttaa ulkoisesti aktiivilieteprosessia (Kuva 4). MBBR:ssa bioreaktoriin on lisätty suuri määrä erikoismuotoiltuja, pieniä muovisia kappaleita (ns.

kantokappaleita), jotka voivat liikkua vapaasti altaassa (Kuva 5a) ja pidetään koko ajan liikkeessä pohjajilmastuksen tai sekoittimien avulla. Puhdistusmenetelmä perustuu biofilmiin, jonka annetaan kasvaa kantokappaleiden pinnalle (Kuva 5b)). Biofilmien mikro-organismit poistavat epäorgaaniset ja orgaaniset epäpuhtaudet jätevedestä (Kuva 5). Kantoainekappaleet on suunniteltu siten, että niiden (ja samalla pinnalla olevan mikrobikasvuston) pinta-ala on mahdollisimman suuri ja ne suojaavat biofilmiä. (BB-REF 2015, s. 171, Leyva-Diaz *et al.* 2020, Patel *et al.* 2021, Saidulu *et al.* 2021, Gupta *et al.* 2022)



Kuva 5. MBBR:n a) toimintamekanismi ja -periaate (mukaellen Saidulu *et al.* 2021), b) orgaanisten yhdisteiden ja ravinteiden hajoisreaktiot (mukaellen Gupta *et al.* 2022).

Mikro-organismit hajottavat jäteveden biohajoavat orgaaniset yhdisteet osittain kiinteäksi biomassaksi ja osittain hiilidioksidiksi ja vedeksi (Kuva 5b)). Jäteveden typpipäästöjen vähentäminen tapahtuu nitrifikaation ja denitrifikaation avulla, jotka ovat biologisia prosesseja. Jäteveden orgaaninen typpi ja ammoniumtyppi voidaan hapettaa nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi aerobisten biologisten prosessien avulla (nitrifikaatio). Nitraatti voidaan poistaa jätevedestä pelkistämällä se typpikaasuksi anaerobisesti bakteerien avulla (denitrifikaatio). Denitrifikaatio tarvitsee toimiakseen

orgaanista ainetta (hiiltä), joka voi olla peräisin jätevedestä tai lisätystä metanolista. (PP-BREF 2015, s.180)

MBBR:n eroaa aktiivilieteprosessista (AS) siten, että jälkiselkeytysvaiheeseen menevässä vedessä kiintoainepitoisuus on huomattavasti pienempi (noin 1/10-osa), joten selkeytys voidaan toteuttaa huomattavasti pienemmillä laskeutusaltailla. MBBR kykenee poistamaan tehokkaammin tyypeä matalissa lämpötiloissa verrattuna AS-prosessiin. MBBR-prosessilla on korkea käsittelyteho, alhaiset toiminta-, pääoma-, ylläpito- ja vaihtokustannukset. Verrattuna MBR-tekniikkaan MBBR-tekniikassa ei esiinny kalvon pinnan likaantumista ja kalvokanavien tukkeutumisongelmia. MBBR-menetelmä on skaalattavissa erilaisiin käyttökohteisiin ja sillä on hyvä reagointikyky äkillisiin virtaaman ja kuormituksen vaihteluihin. MBBR-prosessi on laajasti käytössä jätevedenpuhdistuslaitoksilla lukuisissa maissa. (BB-REF 2015, s. 171, Patel *et al.* 2021, Saidulu *et al.* 2021, Gupta *et al.* 2022)

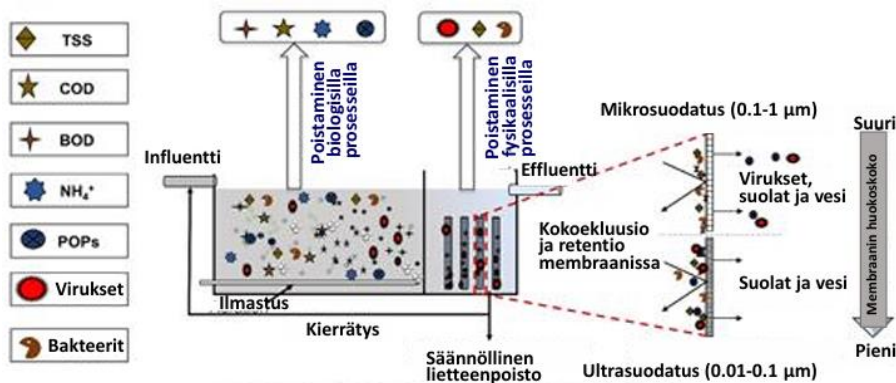
Biofilmi-aktiivilietekäsittely (BAS)

Biofilmi-aktiiviliete menetelmässä (BAS, *Biofilm Activated Sludge*) on yhdistetty toisiinsa kaksi tekniikkaa: MBBR ja perinteinen aktiivilietemenetelmä (AS). Puhdistettava jätevesi johdetaan ensin MBBR-yksikköön, joka poistaa suurimman osan kiintoaineesta. Tämän jälkeen effluentti johdetaan AS-prosessiin, jossa syntyvän lietteen määrä on pienempi verrattuna perinteiseen AS-prosessiin. Tekniikoiden yhdistäminen mahdollistaa kompaktimman jätevedenpuhdistamon rakentamisen, säästää energiaa ja kustannuksia. Nämä kompaktit järjestelmät ovat herkkiä ravinteiden puutteelle, koska rententioaika on lyhyt, joten järjestelmiä käytetään ravinneylijäämäisinä, mikä johtaa korkeampiin typpi- ja fosforipäästöihin. (PP-BREF 2015, s. 171)

Membraanibioreaktori (MBR)

Membraanibioreaktori (MBR, *Membrane BioReactor*) on jäteveden biologinen puhdistusmenetelmä, jossa ilmastettu bioreaktori on yhdistetty membraanisuodatukseseen. Bioreaktori poistaa ensin jäteveden BOD- ja COD-kuormitusta, kiintoainetta (TSS), typpiyhdisteitä ja huonosti biohajoavia, pysyviä orgaanisia yhdisteitä (POPs, *Persistent Organic Pollutants*) (Kuva 6). Membraanisuodatus poistaa edelleen bioreaktorin effluentista siihen jääneitä epäpuhtauksia. Membraanisuodatus voidaan suorittaa kahdella eri tavalla, joko bioreaktorin jälkeisellä ulkoisella suodatusyksiköllä tai bioreaktorin sisäisellä yksiköllä (Kuva 6), jolloin se on olennainen bioreaktorin osa. Epäpuhtaudet jäävät kalvojen pinnalle. (PP-BREF 2015, s. 171-172, Saidulu *et al.* 2021, Esmaeli *et al.* 2023)

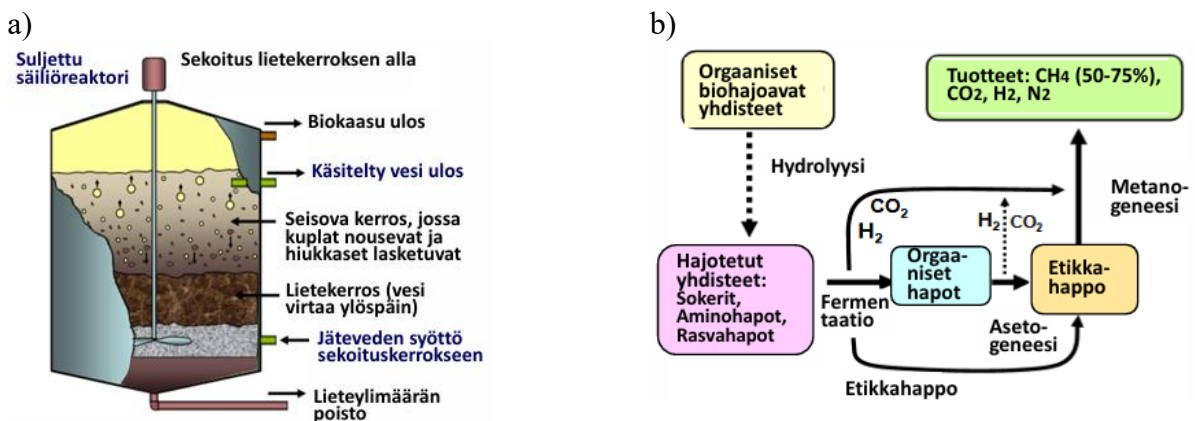
MBR-tekniikalla on useita etuja aktiivilietemenetelmään (AS) verrattuna: se tuottaa vähemmän lietettä, sillä on korkeampi erotustehokkuus ja se poistaa tehokkaammin alhaisen molekyylipainon orgaanisia mikroepäpuhtauksia. Puhdistettu jätevesi voidaan kierrättää prosesseihin ja erotettu biomassa takaisin puhdistusprosessiin. MBR-tekniikan merkittävimpiä haasteita on kalvojen likaantuminen, joten kalvojärjestelmä vaatii määrätyn välein joko mekaanisen tai kemiallisen puhdistuksen, ja lisäksi suodatus on hidasta. Tämä on rajoittanut MBR-tekniikan laajamittaisempaa käyttöä käsittelemättömän jäteveden puhdistuksessa. (Hubbe *et al.* 2016, Patel *et al.* 2021, Saidulu *et al.* 2021, Esmaeli *et al.* 2023)



Kuva 6. Membraanibioreaktorin (MBR) mekanismi ja toiminta (mukaellen Saidulu *et al.* 2021)

5.2.2 Yhdistetty anaerobinen-aerobinen käsittely

Anaerobinen jätevedenkäsittely hajottaa jäteveden orgaanisia yhdisteitä (BOD ja COD-kuorma) hapettomissa olosuhteissa mikro-organismien avulla biokaasuksi. Prosessi suoritetaan ilmatiiviissä reaktorissa (Kuva 7a)), jossa mikro-organismit ovat biomassana (lietteenä). Orgaaniset biohajoavat yhdisteet hajotetaan hydrolyysillä ja muodostuneet yhdisteet fermentoituvat orgaanisiksi hapoiksi, jotka muuttuvat hapettomissa olosuhteissa ensin etikkahapoksi (asetogeneesi) ja sitten metaaniksi (metanogeneesi) (Kuva 7b)). Tässä biologisessa prosessissa muodostuva biokaasu koostuu metaanista, hiilidioksidista ja muista kaasuista, kuten vedystä ja rikkivedystä, ja soveltuu rikin poiston jälkeen energiantuotantoon. Primäärikäsittelystä tulevan jäteveden COD-pitoisuus tulisi olla vähintään 1000 – 2000 mg/l, jotta anaerobisen käsittelyn käyttö on taloudellisesti kannattavaa. Lisäksi jäteveden kiintoainepitoisuus pitää olla riittävän alhainen (TSS < 200 – 500 mg/l), koska liian suuri pitoisuus aiheuttaa ongelmia anaerobisessa reaktorissa. (PP-BREF 2015, s. 173-174, Hubbe *et al.* 2016, Liang *et al.* 2023, Esmaeeli *et al.* 2023) Tutkimusten mukaan anaerobinen jätevedenpuhdistus poistaa n. 70 % BOD:sta, 50-93 % COD:sta ja 50-99 % AOX:sta sellu- ja paperitehtaiden jätevesistä (Patel *et al.* 2021).



Kuva 7. a) Anaerobinen bioreaktori, b) biohajoavien orgaanisten yhdisteiden anaerobisen hajoamisen metaboliset vaiheet, b) (mukaellen Hubbe *et al.* 2016).

Pelkällä anaerobisella jätevedenkäsittelyllä ei päästä BOD:n, COD:n ja AOX:n BAT-pitoisuustasoihin, joten se yhdistetään aerobiseen käsittelyyn. Anaerobinen esikäsittely vähentää aerobisen käsittelyyn tulevan veden saastekuormitusta ja vähentää biologisesta käsittelystä syntyvän lietteen määrää verrattuna pelkkään aerobiseen käsittelyyn. Yhdistetty anaerobinen/aerobinen puhdistussysteemi poistaa erittäin tehokkaasti orgaanista ainesta. (PP-BREF 2015, s. 174)

Typenpoisto edellyttää suotuisia olosuhteita nitrifikaatiolle ja denitrifikaatiolle. Nitrifikaation nopeus riippuu lämpötilasta. Nitrifikaatio- ja denitrifikaatiobakteerit kasvavat hitaasti, joten niiden toiminta edellyttää pitkää lieteikää. Typenpoisto edellyttää lisäksi riittävän pitkää viipymäaikaa ja suurempaa ilmastuskapasiteettia kuin orgaanisen aineksen poistossa. (Laitinen *et al.* 2014, s.56).

Yhdistetyn anaerobin/aerobin-systeemin energiankulutus on noin puolet pienempi kuin pelkän aerobisen jätevedenkäsittelyn ja lisäksi anaerobisessa prosessissa muodostuva biokaasu kattaa koko systeemin energiankulutuksen ja energiaa riittää käytettäväksi myös muihin prosesseihin. Yhdistetty anaerobin-aerobin jätevedenpuhdistussysteemi pystyy myös reagoimaan varmemmin jäteveden laadun vaihteluihin. Puhdistussysteemin toimintaa seurataan päivittäisillä COD-mittauksilla ja biokaasun muodostumista CH₄-, CO₂- ja H₂S-pitoisuuksien mittauksilla. (PP-BREF 2015, s. 174)

5.3. Tertiäärinen jätevedenkäsittely

Jos primäärisellä ja sekundäärisellä jätevedenkäsittelyllä ei saavuteta TSS:lle, COD:lle, AOX:lle, typelle tai fosforille asetettuja BAT-tasoja, tarvitaan tertiääristä jätevedenkäsittelyä (BAT 15). Tertiäärinen jätevedenkäsittely voi sisältää erilaisia tekniikoita, kuten esim. suodatuksen kiintoaineen lisäpoistoa varten, kemiallisen saostuksen/flokkuloinnin fosforin poistamiseksi, nitrifikaation ja denitrifikaation typen poistamiseksi, otsonoinnin yhdistettynä biosuodatuksen huonosti biohajoavien yhdisteiden lisäpoistoon. (PP-BREF 2015, s.169-185, s. 820)

Biologisen puhdistuslaitoksen liian suuri kuormitus tai biomassan huono laskeutuvuus selkeytyksessä voi johtaa kohonneeseen kiintoainemäärään biologisen jätevedenkäsittelyn effluentissa, josta TSS-jäämiä voidaan poistaa erilaisilla suodatinratkaisuilla esim. mikrosuodattimilla, kangassuodattimilla tai hiekkasuodatuksella. Suodatusyksiköt lisäävät toimintavarmuutta ja estävät mahdollisia laitoksen toimintahäiriöitä aiheuttamasta tavoitearvot ylittäviä päästöjä. (PP-BREF 2015, s.181) Kemiallista saostusta käytetään TSS- ja fosforipäästöjen vähentämiseen. Fosforinpoistossa voidaan käyttää rauta(II)sulfaattia, jolloin liuenneet rautaionit reagoivat fosfaattimuodossa oleva fosforin kanssa ($3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$). Reaktiossa muodostuva niukkaliukoinen rautafosfaattisaostuma voidaan erottaa vedestä joko sedimentaatiolla, suodattamalla tai paineilmaflotaatiolla. (Hubbe *et al.* 2016, PP-BREF 2015, s. 180-181). Kaikki jäteveden sisältämä fosfori ei saostu kemiallisesti, joten jälkikäsittelylläkin varustetun puhdistamon lähtevässä vedessä on edelleen jonkin verran liukoista fosforia. (Laitinen *et al.* 2014, s.55). Typen lisäpoisto tapahtuu nitrifikaation ja denitrifikaation avulla: Jäteveden orgaaninen tyyppi ja ammoniumtyyppi hapetetaan nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi aerobisten biologisten prosessien avulla (nitrifikaatio). Muodostunut nitraatti pelkistetään anaerobisesti typpikaasuksi bakteerien avulla (denitrifikaatio). (PP-BREF 2015, s.180)

Otsonikäsittelyä yhdistettynä biosuodatuksen käytetään COD-, AOX-, TSS-päästöjen vähentämiseen ja värin poistoon, jos biologisella puhdistuksella ei päästä asetettuihin BAT-tasoihin. Tällä menetelmällä saadaan vähennettyä huonosti biohajoavia orgaanisia yhdisteitä (jäännös COD), huonosti hajoavia optisia kirkasteita ja kelaattoreita (kuten EDTA ja DPTA). Prosessi muuttaa ne helpommin biohajoaviksi yhdisteiksi, joten yhdisteet eivät vain konsentroidu, vaan eliminoiduvat. Menetelmä tuottaa vain pienen määrän ylimääräistä lietettä, joka ei vaadi jatkokäsittelyä. Otsonointia voidaan myös käyttää puhdistetun jäteveden desifointiin. Otsonoitu vesi voidaan joko kierrättää takaisin prosesseihin tai johtaa vastaanottavaan vesistöön. (PP-BREF 2015, s. 621-626, Hubbe *et al.* 2016)

6. JÄTEVESIPÄÄSTÖJEN TARKKAILU

Sellu- ja paperitehtaiden eri tuotantoprosesseista tulevat jätevedet kerätään yhteen, sekoitetaan keskenään ja johdetaan laitoksen yhteydessä olevaan jätevedenpuhdistamoon ja puhdistetulle jätevedelle (effluentille) on yleensä vain yksi purkupiste (PP-BERF 2015 s. 40). Sellu- ja paperitehtaiden tuoreveden käytön ja jäteveden syntymisen vähentämiseksi (BAT 5) tehtailla pyritään mahdollisimman suljettuun vesikiertoon. Taulukossa 10 on esitetty eri valmistusprosessien parhaaseen käytettävissä olevaan tekniikkaan (BAT) liittyvät jäteveden virtaaman vuosittainen keskiarvo jätevedenkäsittelyn jälkeen. (2014/687/EU, PP-BREF 2015 s. 784)

Taulukko 10. Jäteveden virtaama (BAT 5) purkukohdassa jäteveden käsittelyn jälkeen vuosikeskiarvona (2014/687/EU, PP-BREF 2015 s. 785).

Prosessi	BAT:n liittyvä jäteveden virtaama
Valkaistu sulfaattimassa (Kraft)	25 - 50 m ³ /ADt
Valkaisematon sulfaattimassa (Kraft)	15 - 40 m ³ /ADt
Valkaistu paperilaatuinen sulfiittimassa	25 - 50 m ³ /ADt
Magnesium-pohjainen massa	45 - 70 m ³ /ADt
Liukosellu	40 - 60 m ³ /ADt
NSSC massa	11 - 20 m ³ /ADt
Mekaaninen massa	9 - 16 m ³ /t
CTMP ja CMP	9 - 16 m ³ /ADt
RCF paperitehtaat, ei siistausta	1.5 - 10 m ³ /t (yläraja liittyy kartongin tuotantoon)
RCF paperitehtaat, siistaus	8 - 15 m ³ /t
RCF pehmopaperitehtaat, siistaus	10 - 25 m ³ /t
Integroimattomat paperitehtaat	3.5 - 20 m ³ /t

Metsäteollisuuslaitoksille annetaan ympäristöluvista määräykset päästöjen tarkkailusta, joka toteutetaan erikseen hyväksyttävän tarkkailuohjelman mukaisesti (Ojanen 2008). Näytteenotto ympäristöluvassa määritellyille parametreille tehdään yleensä jätevedenpuhdistamon purkupisteen effluentista ennen sen johtamista vastaanottavaan vesistöön (suurin osa tehtaista) tai yhdistämistä muista lähteistä olevien jätevesivirtojen kanssa (PP-BREF 2015 s. 43, s.575).

Tarkkailtavia suureita ovat (BAT 10, Taulukko 11) kemiallinen ja biologinen hapenkulutus (COD (tai TOC) ja BOD), kiintoaineen (TSS) määrä, fosforin ja typen kokonaismäärät (tot-P ja tot-N), asiaankuuluvien metallien pitoisuudet sekä AOX:n määrä valkaisua käyttävillä tehtailla ja EDTA- ja DPTA-pitoisuudet kelaattoreita käyttävillä tehtailla. (PP-BREF 2015 s. 788) Lisäksi seurataan jäteveden virtaamaa, pH:ta, lämpötilaa ja sähkönjohtavuutta. (Ojanen 2008) Veteen joutuvien päästöjen seuranta ja mittaus tulee suorittaa säännöllisesti (Taulukko 11) ja EN-standardien mukaisesti. Jos EN-standardeja ei ole saatavilla, paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT) on käyttää ISO-standardeja, kansallisia tai muita kansainvälisiä standardeja, joilla varmistetaan toimitettavien tietojen tieteellinen laatu. (2014/687/EU, PP-BREF 2015 s. 788)

Taulukko 11. Veteen joutuvien emissioiden tarkkailu, tarkkailun tiheys (BAT 10) ja muuttujien seurantaan liittyvät BAT:t. (2014/687/EU, PP-BREF 2015, s. 788)

	Muuttuja	Tarkkailun tiheys	Seurantaan liittyvä BAT
a	COD tai TOC (1)	Päivittäin (2,3)	BAT 19
b	BOD ₅ tai BOD ₇	Kerran viikossa	BAT 33
c	TSS	Päivittäin (2,3)	BAT 40
d	tot-N	Kerran viikossa	BAT 45
e	tot-P	Kerran viikossa	BAT 50
f	EDTA, DPTA (4)	Kerran kuukaudessa	
g	AOX (EN ISO 9562:2014 mukaisesti) (5)	Kerran kuukaudessa Joka toinen kuukausi	BAT 19: valkaistu sulfaattimassa BAT 33 (paitsi TCF ja NSSC tehtaot) BAT 40 (paitsi CTMP ja CMP tehtaot) BAT 45, BAT 50
h	Asiaankuuluvat metallit (esim. Zn, Cu, Cd, Pb, Ni)	Kerran vuodessa	

(1) Taloudellisista ja ekologisista syistä COD on tapana korvata TOC:lla. Korrelaatio näiden kahden parametrin välillä olisi vahvistettava kullekin päästölähteelle ja jätevedenkäsittelyvaiheelle.

(2) Myös pikatestimenetelmiä voidaan käyttää. Pikatestien tulokset tulee tarkistaa säännöllisesti (esim. kuukausittain) EN-standardeja vastaan tai, jos EN-standardeja ei ole saatavilla, ISO:n, kansallisten tai muiden kansainvälisten standardien mukaisesti, joilla varmistetaan tieteellisesti laadultaan vastaavan tiedon toimittaminen.

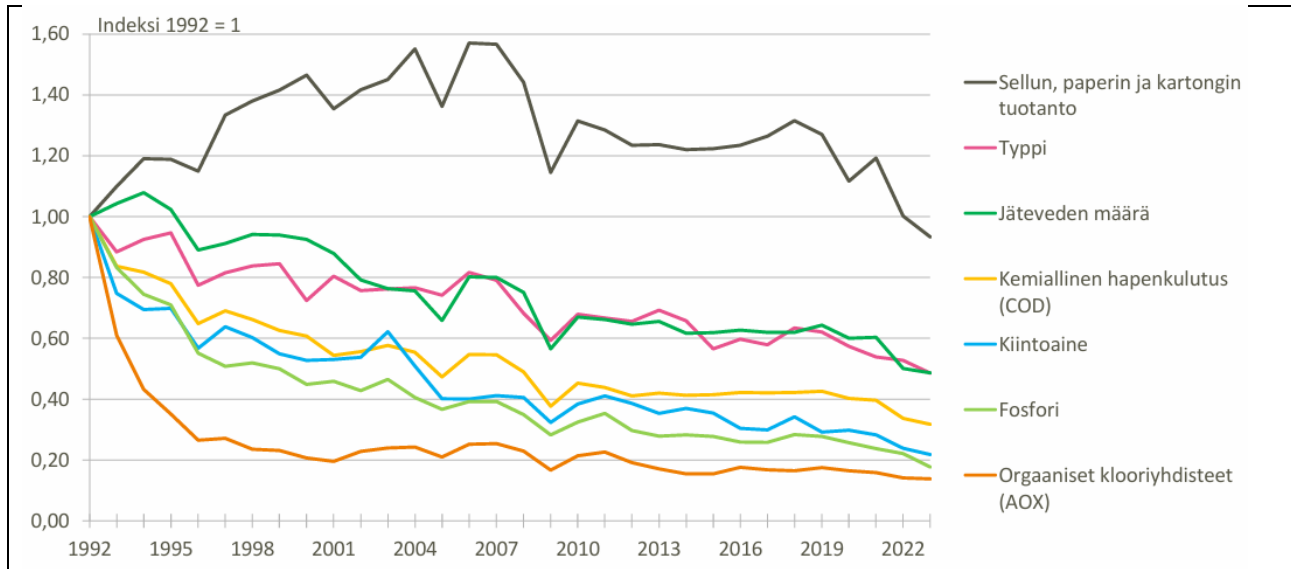
(3) Harvemmin kuin seitsemänä päivänä viikossa toimivien tehtaiden osalta COD:n ja TSS:n seurantatiheyttä voidaan pienentää kattamaan tehtaan toimintapäivät tai pidentää näytteenottojaksoa 48 tai 72 tuntiin.

(4) Sovelletaan, kun prosessissa käytetään EDTA:ta tai DTPA:ta (kelatointiaineita).

(5) Ei sovelleta laitoksiin, jotka osoittavat, että AOX:a ei synny tai lisätä kemiallisten lisäaineiden tai raaka-aineiden välityksellä.

7. YHTEENVETO

Sellu- ja paperiteollisuuden päästöt vesistöihin ovat vähentyneet vuosien myötä (Kuva 9). Kehitykseen ovat vaikuttaneet osaltaan kiristynyt lainsäädäntö, käyttöön otetut uudet tekniikat ja vesikiertojen suljettavuuden lisääntyminen. Suomessa luovuttiin molekyylikloorin käytöstä valkaisussa vuonna 1993 ja tämä näkyy selkeästi AOX-päästöjen pienenemisenä (Kuva 9).



Kuva 9. Sellun, paperin ja kartongin tuotanto sekä sellu- ja paperiteollisuuden päästöt vesistöihin indeksoituna (vuosi 1992 =1) Suomessa. (Metsäteollisuus 2024)

Vaikka teollisuuden päästöt ovat vähentyneet, niin pinta- ja pohjavesien tila ei ole kohentunut riittävästi, jotta EU:n vesipolitiikan puitteiden direktiivissä asetettu vesien hyvä tila tulisi saavuttamaan määräaikaan mennessä: takarajaksi on asetettu vuosi 2027 (edellinen takaraja oli v. 2015). Vedenkäytön vähentäminen ja tehokkuuden parantaminen ovat avainasemassa teollisuuden vesirasituksen hillitsemisessä. Veden saastumista on ehkäistävä estämällä haitallisten aineiden ja ravinteiden päästöt vesistöihin (EU:n saasteettomuustoimintasuunnitelma, *Zero Pollution Action Plan for 2050*). (EEA 2024) Jätevesipäästöjen ehkäisemiseksi tehokkaammille jätevedenkäsittelymenetelmille on myös tarvetta.

8. KIRJALLISUUSVIITTEET

2000/60/EY: Vesipuidedirektiivi (VPD), ”Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (2000/60/EY), annettu 23.10.2000, yhteisön vesipolitiikan puitteista”, *EUVL*, L327 (2000) 1-72. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0010.02/DOC_1&format=PDF

2008/56/EY: Meristrategiadirektiivi, ”Euroopan Parlamentin ja Neuvoston direktiivi (2008/56/EY), annettu 17.6.2008, yhteisön meriympäristöpolitiikan puitteista (meristrategiadirektiivi)” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/ALL/?uri=celex:32008L0056>

2012/119/EU: ”Komission täytäntöönpanopäätös (annettu 10.2.2012) teollisuuden päästöistä annetussa Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivissä 2010/75/EU tarkoitetuista tiedonkeruuta ja BAT-vertailuasiakirjojen laatimista ja niiden laadun varmistamista koskevista ohjeista”, *EUVL*, L63 (2012) 1-39.

2013/39/EU: Prioriteettiainedirektiivi, ”Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (2013/39/EU), annettu 12.8.2013, Direktiivien (2000/60/EY) ja (2008/10/EY) muuttamisesta vesipolitiikan alan prioriteettiaineiden osalta”, *EUVL*, L226 (2013) 1-17. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039>

2014/80/EU: Pohjavesidirektiivi, ”Komission direktiivi (2014/80/EU), annettu 20.6.2014, pohjaveden suojelusta pilaantumiselta ja huononemiselta annetun Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin (2006/118/EY liitteen II muuttamisesta, *EUVL*, L182 (2014) 52-55 ” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0080>

527/2014: Ympäristönsuojelulaki (527/2014), annettu 27.6.2014, *Suomen säädöskokoelma*, 527/2014, (2014) 1-81. <https://finlex.fi/api/media/statute/72122/mainPdf/main.pdf?timestamp=2014-06-27T00%3A00%3A00.000Z>

2014/687/EU: Komission täytäntöönpanopäätös, annettu 26.9.2014, ”Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU mukaisten parhaita käytettävissä olevia tekniikoita (BAT) koskevien päätelmien vahvistamisesta massan, paperin ja kartongin tuotantoa varten (tiedoksiannettu numerolla C(2014) 6750) ETA:n kannalta merkityksellinen teksti”, *EUVL*, L284 (2014) 76-126. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0687>

”Oikaisu komission täytäntöönpanopäätökseen 2014/687/EU, annettu 26 päivänä syyskuuta 2014, Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU mukaisten parhaita käytettävissä olevia tekniikoita (BAT) koskevien päätelmien vahvistamisesta massan, paperin ja kartongin tuotantoa varten”, *EUVL*, L348 (2014) 30. [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0687R\(01\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0687R(01))

ALPHA 2540:2016, Standard method 2540 Solids. DOI: 10.2105/SMWW.2882.030

Benoit, J., Gilmour, C., Mason, R., Heyes, A., “Sulfide Controls on Mercury Speciation and Bioavailability to Methylating Bacteria in Sediment Pore Waters”, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 951-957. <http://dx.doi.org/10.1021/es9808200>

Berg-Anderson, B., Kaitila, V., Kulvik, M., Lintunen, J., ”Suomen metsäteollisuuden näkymiä vuoteen 2025”, ETLA Raportti No 112, 2021. <https://pub.etla.fi/ETLA-Raportit-Reports-112.pdf>

CEPI 2023, ”Key statistics 2022, European pulp & paper industry”, 2023. <https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2023/07/2022-Key-Statistics-FINAL.pdf>

CEPI 2024, ”Key statistics 2023, European pulp & paper industry”, 2024. <https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2024/09/Key-Statistics-2023-FINAL-2.pdf>

Cook, D., Frum, N., “An update of procedures for the measurement of color in pulp mill wastewaters”, NCASI Technical Bulletin, 803 (2000) 1-66.

Dahl, O., Hynninen, P., Watkins, G. (2008), “Papermaking Science and Technology, Environmental Management and Control, Book 19”, 2nd ed., Paperi ja Puu Oy, 2008, 1-289. ISBN 978-952-5216-30-1

EEA 2024, Veden saastuminen ja liikakäyttö sekä ilmastonmuutos uhkaavat vesiresilienssiä Euroopassa”, European Environment Agency, 2024. <https://www.eea.europa.eu/fi/highlights/veden-saastuminen-ja-liikakaytto-seka>

Ekholm, P., Lehtoranta J., Taka M., Sallantausta T., Riihimäki J., ”Diffuse sources dominate the sulfate load into Finnish surface waters”, *Sci. Total Environ.*, 748 (2020) 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141297>

Elphick, J.R., Davies, M., Gilron, G., Canaria, E.C., Lo, B., Bailey, H.C., “ An aquatic toxicological evaluation of sulfate: the case for considering hardness as a modifying factor in setting water quality guidelines”, *Environ. Toxicol. Chem.*, 30 (2011) 247–253. <https://doi.org/10.1002/etc.363>

Esmaeeli, A., Sarrafzadeh, M-H., Zeighami, S., Kalantar, M., Bakiri, S.G., Fallahi, A., Asgharnejad, H., Ghaffari, S-B., ” A comprehensive review on pulp and paper industries wastewater treatment advances”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 62 (2023) 8119-8145. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04393>

Fracz, P., “Nonlinear modeling of activated sludge process using the Hammerstein-Wiener structure”, *E3S Eb of Conferences*, 10 (2016) 00119. DOI: 10.1051/e3sconf/20161000119

Furszyfer Del Rio, D.D., Sovacool, B.K., Griffiths, S., Bazilian, M., Kim, J., Foley, A.M., Rooney, D., “Decarbonizing the pulp and paper industry: a critical and systematic review of sociotechnical developments and policy option”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 167 (2022) 112706. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112706>

Goto, T., Zaccaron, S., Hettegger, H., Bischof, R.H., Fackler, K., Potthast, A., Rosenau, T., “Evaluating chelating agents and their on cellulosic pulps during P-stage bleaching. Part 1: analytical method development”, *Cellulose* (30 (2023) 3887-3900). <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05110-1>

Gupta, B., Gupta, A.K., Ghosal, P.S., Lal, S., Saidulu, D., Srivastava, A., Upadhyay, M., ”Recent advances in application of moving bed biofilm reactor for wastewater treatment: insights into critical operational parameters, modifications, field-scale performance, and sustainable aspects”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 10 (2022) 107742. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107742>

Hubbe, M.A.; Metts, J.R.; Hermosilla, D., Blanco, M.A.; Yerushalmi, L., Haghighat, F., Linholm-Lehto, P., Khodaparast, Z., Kamali, M., Elliot, A., “Wastewater treatment and reclamation: a review of pulp and paper industry practices and opportunities”, *BioResources*, 11 (2016) 7953-8091.

ICPP-direktiivi 2010/75/EU: ”Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2010/75/EU, annettu 24.11.2010, teollisuuden päästöistä (yhtenäistetty ympäristön pilaantumisen ehkäiseminen ja vähentäminen) (uudelleenlaadittu toisinto)”, *EUVL*, L334 (2010) 17-119. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0075>

Kangas, A. ”Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen: kuvaus hyvistä menettelytavoista”, Ympäristöministeriön raportteja 19/2018 (2018) 1-169. ISBN: 978-952-11-4807-1. <https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/handle/10024/160990>

KnowPulp, Sellunvalmistuksen oppimisympäristö. <https://www.knowpulp.com/>

Kumar, A., Srivastava, N.K., Gera, P., ”Removal of color from pulp and paper mill wastewater – methods and techniques – a review”, *J. Environ. Manag.*, 298 (2021) 113527. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113527>

Ladwig, R., Rock, L.A., Dugan, H.A., “Impact of salinization on lake stratification and spring mixing”, *Limnol. Oceanogr.*, 8 (2023) 93-102. doi: 10.1002/lol2.10215

Laitinen, J., Nieminen, J., Saarinen, R., Toivikko, S., ”Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT): Yhdyskuntien jätevesipuhdistamot”, Ympäristöministeriö, (2014) 1-81. ISBN 978-952-11-4286-4 (PDF) https://vesiensuojelu.fi/wp-content/uploads/2018/04/SY_3_2014-1.pdf

Lehtoranta, J., Ekholma, P., ”Sulfaatti – salakavala rehevöittäjä”, *Vesitalous*, (2013) 40-42. https://vesitalous.fi/wp-content/uploads/2013/04/Vesitalous_02_2013.pdf

Leyva-Diaz, J.C., Monteoliva-Garcia, A., Martin-Pascual, J., Munio, M.M., Garcia-Mesa, J.J., Poyatos, J.M., “Moving bed biofilm reactor as an alternative wastewater treatment process for nutrient removal and recovery in the circular economy model”, *Bioresour. Technol.*, 292 (2020) 122631. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122631>

Liang, X., Xu, Y., Yin, L., Wang, R., Li, P., Wang, J., Liu, K., “Sustainable utilization of pulp and paper wastewaters”, *Water*, 15 (2023) 4135. <https://doi.org/10.3390/w15234135>

Metsäteollisuus, tilastot 19.6.2024. <https://www.metsateollisuus.fi/uutishuone/massa--ja-paperiteollisuuden-paastot-vesistoihin-indeksoituna>

Nurmesniemi, E-M., Huhta, M., Dekarni, M., Isteri, V., Hanein, T., Hu, T., Tanskanen, U., Lassi, U., ”Removal of sulphate and arsenic from wastewater using calcium sulfoaluminate (ye’elimite)”, *Front. Mater.*, 9 (2022) 943486. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.943486>

Nyroos, H., Partanen-Hertell, Silvo, K., Kleemola, P., ”Vesien suojelun suuntaviivat vuoteen 2015”, Suomen Ympäristökeskus, 55 (2006) 1-157. ISBN 952-11-2495-4 (PDF)

Ojanen, P., “Kemiallisen metsäteollisuuden prioriteetti- ja haitallisten aineiden päästöjen kartoitus ja seuranta” Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen raportteja 376 (2005) 1-60. ISBN 952-11-1939-X. <https://urn.fi/URN:ISBN:952-11-1939-X>

Ojanen, P., “Vesistökuormituksen kehitys ja metsäteollisuudelta vaadittavat vesiensuojelutoimenpiteet Kaakkois-Suomessa”, Kaakkois-Suomen ympäristökeskuksen raportteja 4 (2008) 1-62. ISBN 978-952-11-3289-6. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-11-3289-6>

Patel, K., Patel, N., Vaghamshi, N., Shah, K., Duggirala, S.M., Dudhagara, P., “Trends and strategies in the effluent treatment of pulp and paper industries: a review highlighting reactor options”, *Curr. Res. Microb. Sci.*, 2 (2021) 100077. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2021.100077>

PP-BREF 2015: Suhr, M., Klein, G., Kourti, J., Gonzalo, M.R., Santonja, G.G., Roudier, S., Sancho, L.D., “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)”, European Union, *JRC Science and Policy Reports*, Report EUR 27235 EN, (2015) 1-869. ISBN 978-92-79-48167-3, doi:10.2791/370629. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/fcaab1a5-d287-40af-b21c-115e529685fc/language-en>

Saidulu, D., Majumder, A., Gupta, A.K., “A systematic review of moving bed biofilm reactor, membrane bioreactor, and moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment: comparison of research trends, removal mechanism, and performance”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (2021) 106112. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106112>

Savant, D. V., Abdul-Rahman, R., Ranade, D. R., “Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater”, *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 1092–1104. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.013>

SCAN-W 11:03 (Accepted 2003, Corrected 2009), “Determination of EDTA and DTPA”. <https://kemesta.fi/julkaisut/scan-testimenetelmat/scan-w-sarja/>

Sharma, P., Iqbal, H.M.N., Chandra, R., “Evaluation of pollution parameters and toxic elements in wastewater of pulp and paper industries in India: a case study”, *CSCEE*, 5 (2022) 100163. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100163>

Shao, D., Kang, Y., Wu, S. & Wong, M., “Effects of sulfate reducing bacteria and sulfate concentrations on mercury methylation in freshwater sediments”, *Sci. Total Environ.*, 424 (2012) 331-336. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.042>

Sillanpää, M., Oikari, A., ”Transportation of complexing agents released by pulp and paper industry: a Finnish lake case”, *Toxicol. Environ. Chem.*, 57 (1996) 79-91. <https://doi.org/10.1080/02772249609358378>

Staffas, L., Petterson, E., Norrström H., Ericsson T., Remberger, M., Karlsson, M., “Chletators and eco-labelling of paper products”, IVL Swedish Environmental Research Institute, report B 2245E, 2017. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1552342/FULLTEXT01.pdf>

SYKE 2022, ”Vesien ekologinen ja kemiallinen tila”, SYKE, <https://www.vesi.fi/vesitieto/vesien-ekologinen-ja-kemiallinen-tila/>

von Sperling, M., “Wastewater characteristics, treatment and disposal”, vol 1, IWA Publishing, London, 2007. ISBN: 1 84339 161 9, <https://limaens.paginas.ufsc.br/files/2020/09/volume-1.pdf>

Tilastokeskus 2021, ”Teollisuuden energiankäyttö 2020”, Energia 2021. https://stat.fi/til/tene/2020/tene_2020_2021-11-01_fi.pdf

Vehmaanperä, P., Oksanen, K., Ålander, T., Tuominen, L., Hiltunen, K., Toikka, M., Häme, K., Monto, E., Rantala, J., Jouttijärvi, T., Forsius, K., Vähä, E., Ojanen, P., ”Puupohjaisiin raaka-aineisiin perustuvien biotuotantolaitosten uudet tekniikat, päästötasot ja tekniikoiden kokonaisympäristövaikutukset”, Kaakkois-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus, Raportteja 79 (2022) 1-76. ISBN 978-952-398-102-7. <https://www.doria.fi/handle/10024/186294>

Virtapohja, J., Paasivirta, J., Lammi, R., ”Kloorittomassa sellunvalkaisussa käytettävien kompleksinmuodostajien analytiikka”, SYKE, moniste 3, Helsinki 1995.

Wang, J., Song, W., Wang, Y., Shao, X., Yao, X., Xu, D., Gao, Y., “Evolution law of conductivity value in wet-end system of recycled pulp and its regulation strategy”, *Process Saf. Environ. Prot.*, 187 (2024) 1286-1294. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.05.060>

Werklin, J., Skrifvars, B.-J., Hupa, M., ”Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: Summer harvest”, *Biomassa and Bioenergy*, 29 (2005) 451-466. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.06.005>

Ympäristöhallinto, ”Vertailuasiakirjat eli BREFit aikatauluineen”, Ympäristöhallinnon verkkopalvelu ympäristö.fi, 13.12.2024. <https://www.ymparisto.fi/fi/kestava-kierto-ja-biotalous/kestava-tuotanto/paras-kayttokelpoinen-tekniikka-bat/vertailuasiakirjat-eli-brefit-aikatauluineen>