

SELLU- JA PAPERITEHTEIDEN PÄÄSTÖJEN UUDET POISTOMENETELMÄT

Sirpa Peräniemi

KUVE-hanke

Itä-Suomen yliopisto/Farmasian laitos

2025



Pohjois-Savon liitto



**Euroopan unionin
osarahoittama**

Sellu- ja paperitehtaiden päästöjen uudet poistomenetelmät

Kirjallisuustutkielma 58 sivua
Sirpa Peräniemi
Itä-Suomen yliopisto/Farmasian laitos
KUVE-hanke
2025

TIIVISTELMÄ

Sellu- ja paperiteollisuus on kolmanneksi suurin vedenkuluttaja heti metalli- ja kemiateollisuuden jälkeen. Koska vettä käytetään suuria määriä, niin myös jätevettä syntyy suuri määrä. Puiden sisältämien yhdisteiden lisäksi valmistusprosesseissa syntyy kirjallisuuden perusteella yli 250 kemiallista yhdistettä. Sellu- ja paperitehtaiden jätevedet sisältävät lukuisia erilaisia yhdisteitä, jotka voivat olla ympäristölle ja eliöstölle haitallisia tai myrkyllisiä.

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 valkaisuprosesseissa käytetään klooria 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 kompleksoivia yhdisteitä. Myös prosesseista peräisin olevat värilliset yhdisteet sekä puusta ja prosesseissa käytetyistä kemikaaleista peräisin olevat suolat voivat aiheuttaa ongelmia vesistöön joutuessaan.

Jäteveden puhdistusprosessi käsittää yleensä sekä primäärisen käsittelyn että sekundäärisen käsittelyn. 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 päästötasoja, niin tällöin jätevedenpuhdistukseen on liitettävä myös tertiäärinen puhdistuskäsittely. Jos tertiääriselläkin puhdistuksella ei päästä asetettuihin päästötasoihin, voidaan jätevedenkäsittelyyn tarvita lisämenetelmiä.

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 tulisi saavuttamaan määräaikaan mennessä. Vedenkäytön vähentäminen ja tehokkuuden parantaminen ovat avainasemassa teollisuuden vesirasituksen hillitsemisessä. Jätevesipäästöjen ehkäisemiseksi tehokkaammille jätevedenkäsittelymenetelmille on myös tarvetta. Tässä työssä esitellään sellu- ja jäteveden käsittelyssä käytössä olevia biologisia puhdistusmenetelmiä sekä erilaisia uusia hybriditekniikoita, joita on kehitetty parantamaan puhdistustehokkuutta. Tällaisia tekniikoita ovat liikkuvapetinen membraanibiofilmireaktori (MBMBR), kehittyneet hapetusprosessit (AOPs), membraanitislausbioreaktori (MDBR), elektrokoagulaatio (EC), elektrodialyysi (ED), mikrobinen polttokenno (MFC) ja membraanisuodatus.

Sisällysluettelo

LYHENTEET	3
1. JOHDANTO	4
2. SELLU- JA PAPERITEHTAIDEN JÄTEVEDET	5
3. JÄTEVEDENKÄSITTELYN VAIHEET	6
4. BIOLOGINEN JÄTEVEDENKÄSITTELY	7
4.1 Aerobisia menetelmiä.....	8
4.2. Anaerobisia menetelmiä.....	11
4.3. Liikkuvapetinen biofilmireaktori (MBBR).....	14
4.4. Membraanibioreaktori (MBR)	17
4.5. Biologisten puhdistusmenetelmien vertailua.....	21
5. HYBRIDIMENETELMIÄ.....	22
5.1. Liikkuvapetinen membraanibioreaktori (MBMBR).....	22
5.2. Kehittyneet hapetusprosessit (AOPs)	25
5.2.1. Fenton-hapetusprosessit.....	25
5.2.2. Otsonointi	27
5.2.5. Hydrodynaaminen kavitaatio (HC)	33
5.2.6. AOPs-menetelmien vertailua	34
5.3. Membraanituslausbioreaktori (MDBR).....	36
5.4. Elektrokoagulaatio (EC).....	37
5.5. Elektrodialyysi (ED)	40
5.6. Mikrobinen polttokenno (MFC)	41
5.7. Membraanisuodatus.....	43
6. POHDINTA.....	46
KIRJALLISUUSVIITTEET	48

LYHENTEET

AEM	Anioninvaihtomembraani (<i>Anion-Exchange Membrane</i>)
AOPs	Kehittyneet hapetusprosessit (<i>Advanced Oxidation Processes</i>)
AOX	Adsorboituvat orgaanisesti sitoutuneet halogeenit (<i>Adsorbable Organically bound Halogens</i>)
ASP	Aktiivilieteprosessi (<i>Activated Sludge Process</i>)
BAT	Paras käytettävissä oleva tekniikka (<i>Best Available Techniques</i>)
BOD	Biologinen hapenkulutus (<i>Biological Oxygen Demand</i>)
BSBR	Biofilmipanosreaktori (<i>Sequencing Batch Biofilm Reactor</i>)
COD	Kemiallinen hapenkulutus (<i>Chemical Oxygen Demand</i>)
CTMP	Kemikuumahierre (<i>ChemiThermoMechanical Pulp</i>)
DTPA	Dietyleenitriamiinipentaetikkahappo (<i>DiethyleneTriaminePentaAcetic acid</i>)
EC	Elektrokoagulaatio (<i>ElectroCoagulation</i>)
ED	Elektrodialyysi (<i>ElectroDialysis</i>)
EDTA	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo (<i>EthyleneDiamineTetraAcetic acid</i>)
EFC	Alkuaineeklooriton klooridioksidivalkaisu (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
FBMBR	Kiinteäpetinen membraanibioreaktori (<i>Fixed Bed Membrane BioReactor</i>)
FESEM	Kenttäemissiopyyhkäysmikroskopia (<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>)
GAC-BSBR	Granuloitu aktiivihiili-BSBR (<i>Granulated Activated Carbon - Sequencing Batch Biofilm Reactor</i>)
HAMBR	Hybridi-ilmanostomembraanibioreaktori (<i>Hybrid Airlift Membrane Bioreactor</i>)
HC	Hydrodynaaminen kavitaatio (<i>Hydrodynamic Cavitation</i>)
KPS	Kaliumpersulfaatti
MBBR	Liikkuvapetinen biofilmireaktori (<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>)
MBMBR	Liikkuvapetinen membraanibioreaktori (<i>Moving Bed Membrane Biofilm Reactor</i>)
MBR	Membraanibioreaktori (<i>Membrane BioReactor</i>)
MD	Membraanitilauus (<i>Membrane Distillation</i>)
MDBR	Membraanitilauusbioreaktori (<i>Membrane Distillation BioReactor</i>)
MF	Mikrosuodatus (<i>MicroFiltration</i>)
MFC	Mikrobinen polttokenno (<i>Microbial Fuel Cell</i>)
NF	Nanosuodatus (<i>NanoFiltration</i>)
NSSC	Sulfiittimenetelmällä valmistettu puoliselu (<i>Neutral Sulphite Semi Chemical</i>)
PHAs	Polyhydroksialkanoaatit (<i>Polyhydroxyalkanoates</i>)
POPs	Pysyvät orgaaniset yhdisteet (<i>Persistent Organic Pollutants</i>)
PP-BREF	Sellu- ja paperi- ja kartonkiteollisuuden BAT-vertailuasiakirja (<i>Best Available Techniques Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board</i>)
PZC	Nollavarauspiste (<i>Point of Zero Charge</i>)
RFC	Kierrätyskuitu(t) (<i>Recycled fibre(s)</i>)
RO	Käänteisosoosi (<i>Reverse Osmosis</i>)
SAnMBR	Upotettu anaerobinen MBR-reaktori (<i>Submerged Anaerobic Membrane BioReactor</i>)
SBR	Panosreaktori (<i>Sequencing Batch Reactor</i>)
SMBR	Upotettu membraanibioreaktori (<i>Submerged Membrane BioReactor</i>)
TDS	Liuenneiden aineiden kokonaismäärä (<i>Total Dissolved Solids</i>)
TOC	Orgaaninen kokonaishiili (<i>Total Organic Carbon</i>)
TN	Kokonaistyyppi
TP	Kokonaisfosfori
TMP	Termomekaaninen hierre (<i>ThermoMechanical Pulp</i>)
TSS	Suspendoitunut kiintoaine (<i>Total Suspended Solids</i>)
UF	Ultrasuodatus (<i>UltraFiltration</i>)
UAF	Anaerobinen ylösvirtaus-suodatin (<i>Up-flow Anaerobic Filter</i>)
UASB	Anaerobinen ylösvirtaus-lietepetireaktori (<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor</i>)
VOA	Haihtuvat orgaaniset hapot (<i>Volatile Organic Acids</i>)

1. JOHDANTO

Sellu- ja paperiteollisuus on kolmanneksi suurin vedenkuluttaja heti metalli- ja kemiateollisuuden 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 klooria 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 primäärin käsittelyn että sekundäärin käsittelyn ja jos niillä ei päästä asetettuihin päästötasoihin myös tertiäärin käsittelyn. Primäärikäsittelyssä poistetaan jätevedestä pääasiassa kiintoainetta ja osa ravinteista laskeuttamalla, suodattamalla tai flotaatiolla. Sekundäärinen käsittely tehdään biologisella puhdistuksella joko aerobisilla tai yhdistetyillä anaerobin-aerobin-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. Tässä työssä esitellään sellu- ja jäteveden käsittelyssä käytössä olevia biologisia puhdistusmenetelmiä sekä erilaisia uusia hybriditekniikoita, joita on kehitetty parantamaan puhdistustehokkuutta.

2. SELLU- JA PAPERITEHTAIDEN JÄTEVEDET

Sellu- ja paperitehtaiden jätevesi sisältää lukuisia ympäristölle ja eliöstölle haitallisia yhdisteitä. (Patel *et al.* 2021). Sellu- ja paperitehtaiden jätevesissä on paljon suspendoitunutta kiintoainetta (TSS, *Total Suspended Solids*). Kiintoaine voi olla puun kuorinnasta peräisin olevia kuoren osia, massan valmistuksessa veteen päässeistä puukuuituja tai paperitehtaan täyte- ja päällystysaineiden jäämiä. Jäteveden kiintoaine aiheuttaa ongelmia mm. jätevedenpuhdistuslaitoksella. Kiintoainetta voidaan poistaa jätevedestä laskeuttamalla, suodattamalla tai flotaatiolla. (Dahl *et al.* 2008, Laitinen *et al.* 2014, PP-BREF 2015, Hubbe *et al.* 2016)

Jätevesissä on tyypillisesti paljon happea kuluttavia orgaanisia yhdisteitä. Biokemiallinen hapenkulutus (BOD, *Biochemical Oxygen Demand*) antaa käsityksen siitä, kuinka paljon jätevedessä on helposti hajoavaa orgaanista ainesta. Kemiallinen hapenkulutus (COD, *Chemical Oxygen Demand*) kuvaa myös vaikeasti hajoavan aineksen määrää (Ojanen 2008). Orgaanisiin yhdisteisiin sitoutuneen hiilen kokonaismäärää kuvaa orgaaninen kokonaishiili (TOC, *Total Organic Carbon*) (von Sperling 2007). Jätevesille tyypillistä on korkea BOD- ja COD-kuormitus, joiden päästötasot vaihtelevat riippuen tehtaiden prosesseista ja puumateriaalista (PP-BREF 2015). Jos BOD- ja COD-testien tulokset poikkeavat toisistaan, niin jätevesinäyte sisältää vaikeasti biohajoavia hapettavia yhdisteitä ja/tai myrkyllisiä aineita, jotka estävät biologista toimintaa. (Hubbe *et al.* 2016) Jätevesistä on tunnistettu satoja erilaisia klooriyhdisteitä. Adsorboituvat orgaaniset halogeenit (AOX, *Adsorbable Organically bound Halogens*) ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät halogeeniryhmän alkuaineita (Cl, Br tai I). AOX-yhdisteitä syntyy valkaisuprosessin aikana puukuuiduista jääneen ligniinin ja valkaisuun käytettyjen kloorin tai klooriyhdisteiden välisen reaktion seurauksena. (Savant *et al.* 2006, Goto *et al.* 2023)

Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien ravinteet, typpi (N) ja fosfori (P) ovat peräisin pääosin puusta. Sulfaattisellua valmistavilla tehtailla on havaittu, että N-päästöt tulevat pääasiassa prosessin valkaisemattomista osista, kun taas P-päästöt tulevat pääasiassa valkaisulaitokselta. Osa ravinteista voi myös olla peräisin biologisesta jätevedenkäsittelystä, jos jätevesi ei itsessään sisällä puhdistusprosessin toimivuuden kannalta riittävästi ravinteita ja niitä on lisätty liian suuri määrä. Jätevedet sisältävät myös epäorgaanisia suoloja, jotka ovat peräisin sellu- ja paperitehtaiden tuotanto-prosesseissa 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)

Puu sisältää selluloosan, hemiselluloosan, ligniinin ja uuteaineiden lisäksi pieniä määriä metalleja, myös raskasmetalleja. Metallipitoisuus riippuu puulajista ja puun geeniperimästä. Prosessivesiin joutuu jonkin verran metalli-ioneja myös erilaisten prosessikemikaalien aiheuttaman laitteiden korroosion vaikutuksesta. Metalleilla on, pienestä pitoisuudestaan huolimatta, merkittävä vaikutus massanvalmistusprosessiin. Metallit-ionit aiheuttavat ongelmia valkaisuprosesseissa ja tämän vuoksi sellu- ja paperiteollisuudessa käytetään kompleksoivia aineita eli kelaattoreita estämään metallien, pääasiassa mangaanin, mutta myös raudan ja kuparin, katalysoimaa peroksidin hajoamista. (Virtapohja *et al.* 1995, PP-BREF 2015, Staffas *et al.* 2017, Goto *et al.* 2023) Lisäksi metalli-ioneja joutuu jäteveeseen ja jäteveden mukana vastaanottavaan vesistöön. (Staffas *et al.* 2017) TDS (*Total Dissolved Solids*) kuvaa veden kokonaiskiintoaineiden määrää eli kaikkien veteen liuenneiden kiinteiden aineiden (suolat, mineraalit, metallit) kokonaismäärää.

3. JÄTEVEDENKÄSITTELYN VAIHEET

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)

Jäteveden puhdistusprosessi (Kuva 3.1) käsittää yleensä sekä primäärin käsittelyn että sekundäärin käsittelyn paperi- ja kartonkiteollisuuden PP-BREF-vertailuasiakirjan ”*Best Available Techniques Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board*” mukaisesti (BAT 14). Sekundäärin 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 tertiäärin puhdistuskäsittely (BAT 15). (PP-BREF 2015) Jos tertiäärin puhdistuksella ei päästä asetettuihin päästötasoihin, voidaan jätevedenkäsittelyyn tarvita lisämenetelmiä (Patel *et al.* 2021).



Kuva 3.1. Sellu- ja paperitehtaan jätevedenkäsittelyn vaiheet.

Primäärikäsittelyssä poistetaan jätevedestä pääasiassa kiintoainetta ja osa ravinteista. Käsittelyn tehtävänä on suojella sitä seuraavaa sekundäärin jätevedenkäsittely-yksikköä päästökuormituksen, virtauksen ja lämpötilan suurilta vaihteluilta sekä vähentää lietteen määrää. Tähän käytetään fysikaalis/kemiallisia menetelmiä ja primäärikäsittely-yksikkö voi sisältää sedimentaatio- ja tasausaltaita (jäteveden laatu ja lämpötila). Tuleva jätevesi voidaan neutraloida, suurimmat kiintoainepartikkelit poistetaan seulomalla ja pienemmät suspendoituneet kiintoaineet (kuten kuidut, kuorihiukkaset ja orgaaniset materiaalit, täyteaineet) poistetaan joko laskeuttamalla, suodattamalla, kemiallisella saostuksella tai flotaatiolla. Primäärikäsittelyllä voidaan erityisesti vähentää seuraavien vaiheiden epäorgaanisista ja orgaanisista aineista koostuvaa kiintoainekuormitusta (TSS). (PP-BREF 2015, Hubbe *et al.* 2016, Liang *et al.* 2023)

Sekundäärin jätevedenkäsittelyvaiheena suurin osa sellu- ja paperitehtaista käyttää asianmukaisesti suunniteltua ja toimivaa biologista jätevedenpuhdistusta PP-BREF-vertailuasiakirjan (BAT 16) mukaisesti. Puhdistus tapahtuu mikro-organismien avulla ja aktiivista biomassaa ja sen ravinteiden (typpi ja fosfori) saantia valvotaan säännöllisesti. Selkeytysvaiheessa kiinteät aineet ja biomassa erotetaan jätevesistä sedimentoimalla, joskus yhdistettynä flokkulaatioon.

Tertiäärin jätevedenkäsittely voi sisältää erilaisia tekniikoita, kuten esim. suodatuksen kiintoaineen lisäpoistoa varten, kemiallisen saostuksen/flokkuloimisen fosforin poistamiseksi, nitrifikaation ja denitrifikaation typen poistamiseksi, otsonoinnin yhdistettynä biosuodatuksen huonosti biohajoavien yhdisteiden lisäpoistoon. (PP-BREF 2015)

4. BIOLOGINEN JÄTEVEDENKÄSITTELY

Jäteveden biologinen käsittely tapahtuu hyödyntämällä jätevedessä olevia mikrobeja, jotka hoitavat puhdistustyön. Mikrobit käyttävät ravintonaan veteen liuenneita aineita kuten puun ainesosia, kemikaaleja ja myös kuolleita bakteereita. Mikrobit hajottavat jäteveden sisältämiä happea kuluttavia ainesosia (BOD, COD) ja orgaanisia halogeeniyhdisteitä (AOX) sekä ravinteita ja muuttavat huonosti biohajoavia yhdisteitä helpommin hajoaviksi yhdisteiksi. Kasvaakseen ja lisääntyäkseen bakteerit tarvitsevat hapen ja jätevedestä saatavan ravinnon lisäksi erilaisia ravinteita kuten typpeä, joita metsäteollisuuden jätevesissä ei yleensä ole tarpeeksi. (Hubbe *et al.* 2016, Gupta *et al.* 2022)

Hajotusprosessit voivat tapahtua erilaisissa olosuhteissa: aerobinen, anaerobinen ja/tai anoksinen. Kun epäpuhtauksien hajoaminen tapahtuu **aerobisissa** olosuhteissa, on läsnä happea (O₂). Hapen läsnäolo varmistetaan yleensä käyttämällä erilaisia ilmastimia. **Anaerobisissa** olosuhteissa hajoaminen tapahtuu ilman hapen läsnäoloa eli läsnä ei ole molekyylihappea eikä sitoutunutta happea esimerkiksi nitriitin tai nitraatin muodossa. Molemmat käsitteet liittyvät myös soluhengitykseen eli tapahtuuko se ilman happea vai sen kanssa. **Anoksiset** olosuhteet eli lähes hapettomat olosuhteet poikkeavat edellisistä siinä suhteessa, että ne eivät liity soluhengitykseen ja vaikka molekyylihappea (O₂) ei ole läsnä, niin läsnä voi olla sitoutunutta happea. (PP-BREF 2015)

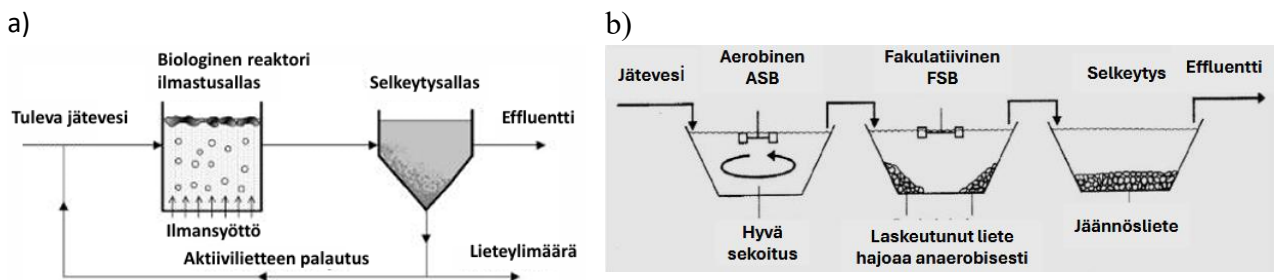
Jäteveden typpipäästöjen vähentäminen tapahtuu nitrifikaation ja denitrifikaation avulla, jotka ovat biologisia prosesseja. Jäteveden orgaaninen typpi ja ammoniumtyppi voidaan hapettaa nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi aerobisten biologisten prosessien avulla (nitrifikaatio). Nitraatti voidaan poistaa jätevedestä pelkistämällä se typpikaasuksi anaerobisesti bakteerien avulla (denitrifikaatio). Denitrifikaatio tarvitsee toimiakseen orgaanista ainetta (hiiltä), joka voi olla peräisin jätevedestä tai lisäystä metanolista. (PP-BREF 2015, Gupta *et al.* 2022)

Fosforin poistoon jätevesistä käytetään yleensä kemiallista saostusta, mutta fosforia poistuu myös biologisessa jätevedenkäsittelyssä. Biologisen jätevedenkäsittelyn fosforin poiston perusteita ei tunneta vielä niin perusteellisesti kuin typen poiston. Se tiedetään, että biologinen fosforinpoisto on kaksivaiheinen tapahtuma, joka vaatii vaihtelevat anaerobiset ja aerobiset olosuhteet: anaerobisissa oloissa fosfaattia vapautuu lietteestä ja aerobisissa oloissa se sitoutuu lietteeseen. Sopivissa olosuhteissa lietteeseen rikastuu sellaisia bakteereita (poly-P-bakteereita), jotka kykenevät varastoimaan soluihinsa huomattavasti enemmän fosforia kuin mitä soluaineksen muodostamiseen tarvitaan. Anaerobisissa olosuhteissa poly-P-bakteerit keräävät orgaanista ainetta ja varastoivat sitä polyhydroksialkanoaatteina (PHAs) solun sisään. PHAs ovat käytettävissä energian ja hiilen lähteenä fosfaatin sitomiseen olosuhteiden muuttuessa aerobisiksi. Biologinen fosforinpoisto on siis seurausta siitä, että aerobisissa olosuhteissa fosforia sitoutuu enemmän kuin mitä sitä on vapautunut edeltävässä anaerobisessa vaiheessa. (Rantanen *et al.* 1999, Bunce *et al.* 2018)

4.1 Aerobisia menetelmiä

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 aktiiviliete-, biofilmi- ja yhdistettyihin biofilmi/aktiiviliete-järjestelmiin. Aktiiviliete-järjestelmiä ovat mm. yksi-, kaksi- ja useampivaiheiset aktiivilieteprosessit (*ASP, Activated Sludge Process*) ja eräperiaatteella toimivat panosreaktorit (*SBR, Sequencing Batch Reactor*) sekä ilmastetut lammikot ja altaat (*ASB, Aerated Stabilization Basin*). Biofilmi-järjestelmiä ovat mm. liikkuvapetiset biofilmireaktorit (*MBBR, Moving Bed Membrane Biofilm Reactor*), membraanibioreaktorit (*MBR, Membrane BioReactor*) ja biofilmipanosreaktorit (*SBBR, Sequencing Batch Biofilm Reactor*). Esimerkki yhdistetystä biofilmi/aktiiviliete järjestelmästä on biofilmipanosreaktori (*BSBR, Sequencing Batch Biofilm Reactor*). Käsittelymenetelmässä voi myös yhdistyä aerobinen ja anaerobinen mikrobien prosessi kuten esimerkiksi fakultatiivisessa stabilointialtaassa tai -lammikossa (*FSB, Facultative Sludge Basin*), jonka yläosassa on happea, mutta alaosassa vallitsee anaerobiset olosuhteet. (PP-BREF 2015) Taulukossa 4.1 on esitetty sellu- ja paperitehtaiden jätevesistä aerobisilla jätevedenkäsittelymenetelmillä saavutettuja epäpuhtauksien poistotehokkuuksia.

Aktiivilieteprosessit (*ASP*) ja ilmastetut laguunit tai stabilointialtaat (*ASB*) ovat yleisimmät sellu- ja paperitehtaiden jätevedenpuhdistamoissa käytetyt aerobiset prosessit. Niissä puhdistuksen suorittavat jäteveden omat mikrobit, joiden kasvu vaatii happea. Toisiinsa törmäillessä ne muodostavat partikkeleita ja flokkeja ja lopulta aktiivilietettä. *ASP*-laitteisto (Kuva 4.1 a) koostuu kahdesta altaasta (bioreaktori ja selkeytysallas), ilmansyöttösystemistä ja aktiivilietteen palautuspiiristä. Tietyn ajan kuluttua muodostunut liete johdetaan bioreaktorista selkeytysaltaaseen. Aktiiviliete erotetaan vedestä ja merkittävä osa lietteestä palautetaan takaisin bioreaktoriin. (Fracz *et al.* 2016) Aktiivilieteprosessi soveltuu jätevedelle, jonka *BOD*-kuormitus vaihtelee 100–1200 mg/l (PP-BREF 2015, Hubbe *et al.* 2016, Liang *et al.* 2023)



Kuva 4.1. a) Aktiivilietemenetelmälaitteistoja **b)** ilmastettuja allatyyppejä (mukaillen: a) Fracz 2016, b) Ahmed *et al.* 2004).

Jäteveden käsittely voidaan myös suorittaa suuressa ilmastetussa lammikossa (*ASB*, Kuva 4.1 b), jolloin etuna on suuri tilavuus ja pitkä viipymäaika. Kiintoaineen laskeuttaminen voidaan suorittaa samassa lammikossa jättämällä osa alueesta ilman ilmastusta (kiintoaine laskeutuu) tai erillisessä lammikossa. Muodostunut liete poistetaan lammikoista 1–10 vuoden välein, eikä sitä palauteta

takaisin prosessiin. (PP-BREF 2015) Käsittelymenetelmässä voi myös yhdistyä aerobinen ja anaerobinen mikrobien prosessi kuten esimerkiksi fakultatiivisessa stabilointialtaassa (FSB, *Facultative Sludge Basin*), jonka yläosassa on happea, mutta alaosassa vallitsee anaerobiset olosuhteet (Kuva 4.1 b) (Schnell *et al.* 2000).

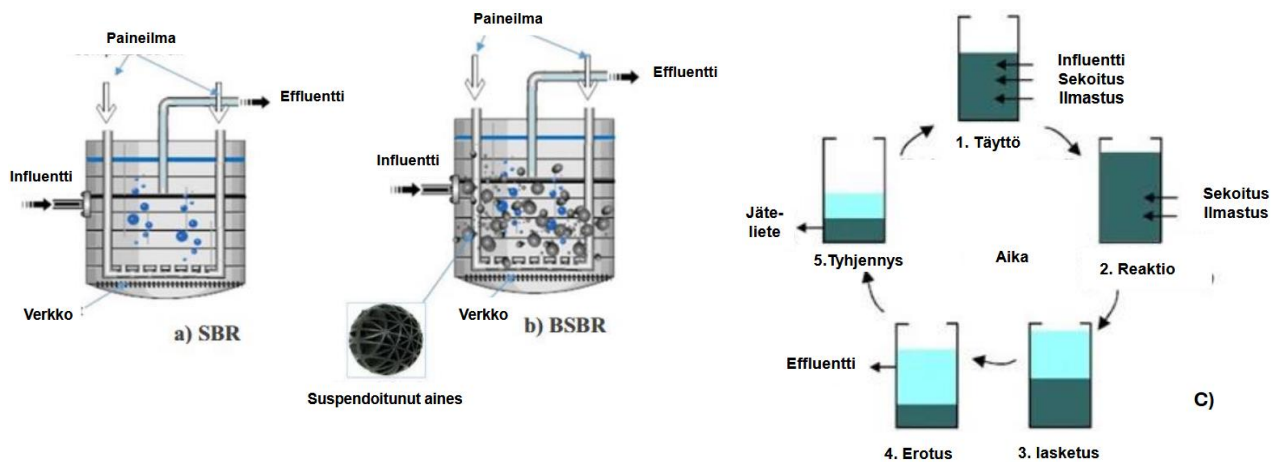
Taulukko 4.1. Aerobisten prosessien epäpuhtauksien käsittelytehokkuus (Ashrafi *et al.* 2015, Kamali *et al.* 2016, Izadi *et al.* 2018).

Käsittely- prosessi	Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)			Viite
		COD	BOD	Muut	
ASP	Paperitehtaan valkolipeä	74–95	-	-	Bengtson <i>et al.</i> 2008
ASP	Sulfaattiselutehdas	60	90	36 (tanniini ja ligniini)	Diezt <i>et al.</i> 2002
ASP	Integroitu paperitehdas	60–70	95	60 (TOC), 40 (Väri)	Leiviskä <i>et al.</i> 2008
Monivaiheinen ASP	Mustalipeä	65	95	-	Sandberg <i>et al.</i> 2008
ASB	Paperitehdas	88	98	95 (TSS), >76 (NH ₄ -N), > 60 (TP)	Lerner <i>et al.</i> 2007
ASB	Sulfaattiselutehdas	67	90	-	Bryant 2010
ASB	Sulfaattiselutehdas	40	60	-	Clark <i>et al.</i> 1997
ASP, ABS, FSB	Sulfaattiselutehdas	62	>95	51 (AOX), 69 (klooriyhdisteet)	Schnell <i>et al.</i> 2000
SBR	Paperitehdas	75	-	-	Ammary 2004
SBR	Sellu- ja paperitehdas	74.8	-	58.3 (väri)	Abedinzaleh <i>et al.</i> 2018
SBR	Paperitehdas	73.2	-	57.6 (AOX)	Khan <i>et al.</i> 2019
SBR	CTMP- ja TMP-tehdas	53–62	88–94	-	Dubeski <i>et al.</i> 2001
SBR	Lehtipuu sulfaattiselutehdas	69	-	>80 (TSS)	Morgan-Sagastume <i>et al.</i> 2003
SBR	Synteettinen jätevesi	97	-	Tehokkaasti NH ₄ -N ja NO ₃ -N	Adel <i>et al.</i> 2020
BSBR	Synteettinen jätevesi	99.21	-	Tehokkaasti NH ₄ -N ja NO ₃ -N	Adel <i>et al.</i> 2020
GAC-BSBR	RFC-paperitehdas	97.2	-	99.4 (NH ₄ -N), 100 (AOX)	Muhamad <i>et al.</i> 2013
GAC-BSBR	RFC-paperitehdas	53–92	-	68–99 (AOX)	Osman <i>et al.</i> 2013

ASP = Aktiivilieteprosessi, ASB = Ilmastettu aktiivilieteallas, FSB = Fakultatiivinen (ilmastamaton) stabilointiallas, SBR = Panosreaktori, BSBR = Biofilmipanosreaktori, GAC-BSBR = Granuloitu aktiivihili-BSBR, CTMP = Kemikuumahierre, TMP = Termomekaaninen hierre, RCF = Kierrätyskuitu

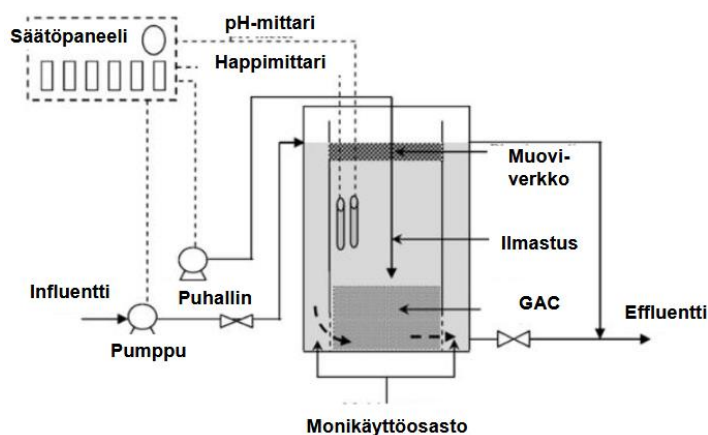
Käsittelymenetelmät poistivat tehokkaammin BOD:ia verrattuna COD:iin (Taulukko 4.1) eli helpommin biohajoavia yhdisteitä. COD:n poistotehokkuus riippui paljon jäteveden lähteestä eli jäteveden epäpuhtauskuormituksesta. Korkeimmat COD-poistotehokkuudet saavutettiin integroimattomien paperitehtaiden jätevesillä, joiden epäpuhtauskuormitus on pientä verrattuna esim. sulfaattiselutehtaiden jäteveeseen. Poistotehokkuuden havaittiin riippuvan ravinteiden (lähinnä typen) riittävästä saatavuudesta. (Clark *et al.* 1997, Schnell *et al.* 2000, Diezt *et al.* 2002, Leiviskä *et al.* 2008, Bryant 2010, Esmaceli *et al.* 2023) Tutkimuksessaan Schnell *et al.* (2000) vertailivat kolmea eri käsittelymenetelmää (ASP, ASB ja FSB) sulfaattiselutehtaan jätevesille laboratoriomittakaavassa ja havaitsivat ne yhtä tehokkaiksi lukuun ottamatta sitä, että ASB:n tehokkuus oli muita pienempi kloorattujen yhdisteiden poistamisessa.

Vaihtoehtoinen käsittelyprosessi sellu- ja paperiteollisuuden jätevedenkäsittelyssä on sekvensoiva panosreaktori (SBR). Panosreaktorissa (Kuva 4.2 a) kaikki puhdistusvaiheet (täyttö, ilmastus, reaktio, lasketus ja dekantointi) tapahtuvat samassa säiliössä (Kuva 4.2 c) ja edellistä menetelmistä poiketen SBR ei ole jatkuvatoiminen. SBR:n etuna ovat em. menetelmiin verrattuna vähäisempi lietteen muodostuminen, paremmat lietteen laskeutumisominaisuudet ja sen soveltuvuus suuremman orgaanisen kuormituksen jätevesille. (Ammary 2004, Dubeski *et al.* 2001, Morgan-Sagastume *et al.* 2003, Khan *et al.* 2019) Adel *et al.* (2020) tutki muovisten biofilmikantajien lisäämistä SBR-reaktoriin epäpuhtauksien poistotehokkuuksiin synteettisellä jätevesinäytteellä pilot-mittakaavan laitteistoilla (Kuva 4.2 a ja b). Sekä SBR että BSBR poistivat synteettisestä jätevedestä tehokkaasti COD:ia (Taulukko 4.1), ammonium- ($\text{NH}_4\text{-N}$) ja nitraattityppeä ($\text{NO}_3\text{-N}$), joskin BSBR oli hieman tehokkaampi kuin SBR. Kumpikaan menetelmä ei poistanut sinkkiä (Zn) eikä lyijyä (Pb).



Kuva 4.2. a) Panosreaktori (SBR), b) biofilmipanosreaktori (BSBR) (mukaillen Adel *et al.* 2020) ja c) panosreaktorin toimintavaiheet (<https://pollucon.org/sequential-batch-reactor/>).

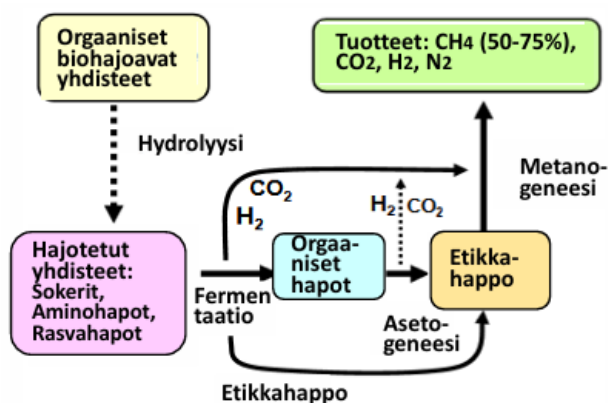
BSBR-reaktoriin on myös lisätty granuloitua aktiivihiiltä (GAC) (Kuva 4.3) tehostamaan epäpuhtauksien poistoa. GAC-BSBR-puhdistuslaitteistoa on testattu kierrätyskuitua käyttävän paperitehtaan jätevesille laboratoriomittakaavassa (Osman *et al.* 2013) ja pilot-mittakaavassa (Muhamad *et al.* 2013), ja menetelmä poisti tehokkaasti COD:ia, ammoniumtyypeä ($\text{NH}_4\text{-N}$) ja erityisesti adsorboituvia orgaanisia halogeeneja (AOX) (Taulukko 4.1)



Kuva 4.3. Aktiivihiilibiofilmipanosreaktori (GAC-BSBR) (mukaillen Muhamad *et al.* 2013, Kamali *et al.* 2015).

4.2. Anaerobisia menetelmiä

Anaerobinen jätevedenkäsittely hajottaa jäteveden orgaanisia yhdisteitä (BOD ja COD-kuorma) hapettomissa olosuhteissa mikro-organismien avulla biokaasuksi. Prosessi suoritetaan ilmatiiviissä reaktorissa, jossa mikro-organismit ovat biomassana (lietteenä). Prosessin päävaiheet ovat hydrolyysi ja asidogeneesi (happokäyminen) sekä asetogeneesi ja metanogeneesi (Kuva 4.4). Orgaaniset biohajoavat yhdisteet hajotetaan **hydrolyysillä** ja muodostuneet yhdisteet fermentoituvat orgaanisiksi hapoiksi (**asidogeneesi**), jotka muuttuvat hapettomissa olosuhteissa ensin etikkahapoksi (**asetogeneesi**) ja sitten metaaniksi (**metanogeneesi**). Tässä biologisessa prosessissa muodostuva biokaasu koostuu metaanista (50–75 %), hiilidioksidista (25–50 %), vedystä (5–10 %) ja muista kaasuista, kuten typestä (1–2 %) ja rikkivedystä, ja soveltuu rikin poiston jälkeen energiantuotantoon. (Kamali *et al.* 2016) Primäärikäsittelystä tulevan jäteveden COD-pitoisuus tulisi olla vähintään 1000–2000 mg/l, jotta anaerobisen käsittelyn käyttö olisi 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, Hubbe *et al.* 2016, Liang *et al.* 2023, Esmaeli *et al.* 2023, Blagojevics *et al.* 2023)

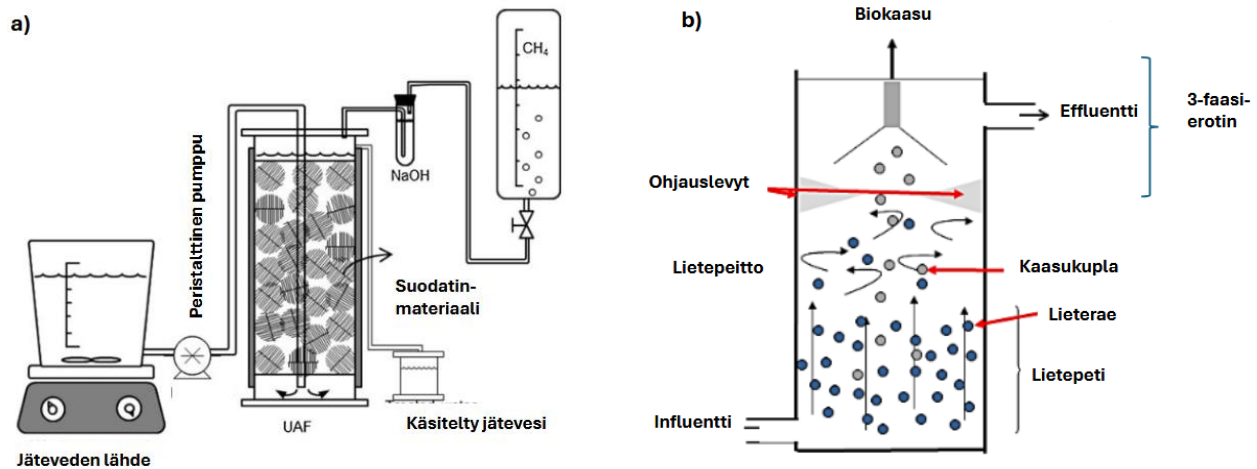


Kuva 4.4. Biohajoavien orgaanisten yhdisteiden anaerobisen hajoamisen metaboliset vaiheet (mukaillen Hubbe *et al.* 2016).

Taulukossa 4.2 on esitetty esimerkkejä anaerobisten menetelmien poistotehokkuuksista sellu- ja paperitehtaan jätevesille. Käytetyimpiä anaerobisista reaktoreita ovat ylösvirtaus-periaatteella toimivat suodatin (UAF, *Up-flow Anaerobic Filter*) ja lietepetireaktori (USAB, *Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*). UAF:ssa (Kuva 4.5 a) jätevesi virtaa reaktorissa ylöspäin mikro-organismeja sisältävän kiinteän pedin tai suodatinmateriaalin lävitse ja poistuu puhdistettuna yläosasta (Habets *et al.* 2007). UASB-käsittelyssä (Kuva 4.5 b) jätevesi pumpataan bioreaktorin pohjalle. Kun jätevesi virtaa reaktorin pohjalla olevan tiheän lietepedin läpi, sen päälle muodostuu leijaileva vähemmän tiheä lietepeitto. Epäpuhtauksien biologiset hajoamisreaktiot tapahtuvat koko matkan aktiivisten lietepeti ja -peittokerroksien läpi. Muodostunut biokaasu sekoittaa liuosta noustessaan ylöspäin ja se erotetaan kaasu-neste-kiinteä-erottimessa. (Sandra *et al.* 2017)

Turkdogan *et al.* (2013) vertailivat UASB-reaktorin ja staattisessa raepetireaktorin (SGBR, *Static Granular Bed Reactor*) toimintaa paperitehtaan jäteveden puhdistuksessa. Reaktorit olivat dimensioltaan vastaavia, mutta SGBR-reaktorissa oli tiheä kerros anaerobisia rakeita ja se toimi (toisin kuin UASB) alavirtaus-periaatteella eikä reaktorissa ollut erillistä kaasu-neste-kiinteä-erotinta.

Molemmat reaktorit toimivat yhtä hyvin orgaanisten yhdisteiden poistossa (Taulukko 4.2). UASB poisti 71–84 % haihtuvista rasvahapoista ja SGBR oli niiden osalta hieman tehokkaampi.



Kuva 4.5. Anaerobinen a) ylösvirtaus-suodatin (UAF) ja b) ylösvirtaus-lietepetireaktori (UASB) (mukaillen: a) Leon-Becerril *et al.* 2016, b) Sandra *et al.* 2017).

Taulukko 4.2. Anaerobisten prosessien epäpuhtauksien käsittelytehokkuus (Ashrafi *et al.* 2015, Kamali *et al.* 2016, Izadi *et al.* 2018).

Käsittely-prosessi	Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)			Viite
		COD	Väri	Muut	
UAF	Paperitehdas, synteettinen	85–90	-	-	Ahn <i>et al.</i> 2002
UAF	Valkaisuprosessi	50	-	88 (AOX)	Deshmulch <i>et al.</i> 2009
UASB	TMP:n valkolipeä	65–70	-	90 (TSS)	Rintala <i>et al.</i> 1992
UASB	Paperitehdas	66	-	73 (SO ₄ ²⁻)	Chen <i>et al.</i> 1998
UASB	TMP	73	45	-	Kortekaas <i>et al.</i> 1998b
UASB	Sulfaattisellutehdas, laimennettu musta lipeä	76–86	-	-	Buzzini <i>et al.</i> 2002
UASB	Sulfaattisellutehdas, valkaisu, synteettinen valkaisematon, synteettinen	75	~0	71–99.7 (AOX)	Buzzini <i>et al.</i> 2005
UASB	Valkaisematon sellutehdas, musta lipeä	81	-	-	Buzzini <i>et al.</i> 2006a
UASB	Sulfaattisellutehdas, synteettinen	75–78	-	29–30 (haihtuvat rasvahapot)	Buzzini <i>et al.</i> 2006b
UASB	Bagassin pesu	80	~0	-	Chinnaraj <i>et al.</i> 2006
UASB	Sellutehdas, esihydrolysaattiliuos	80–85	-	-	Rao <i>et al.</i> 2006
UASB	Sulfaattisellutehdas	70–75	85–90	-	Buzzini <i>et al.</i> 2007a
UASB	Paperitehdas	75–78	-	-	Turkdogan <i>et al.</i> 2013
UASB	Paperitehdas	60–90	-	50–92 (TSS)	Turkdogan <i>et al.</i> 2013
SGBR	Paperitehdas	67–92	-	57 (TSS)	Turkdogan <i>et al.</i> 2013

Bagassi = Sokeriruo'on jalostuksessa syntyvä sivutuote, UASB = Anaerobinen ylösvirtaus-lietepetireaktori, UAF = Anaerobinen ylösvirtaus-suodatin, SGBR = Staattinen raepetireaktori

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). Pelkällä anaerobisella jätevedenkäsittelyllä ei päästä tavoiteltuihin BAT-pitoisuustasoihin, joten se yhdistetään yleensä aerobiseen käsittelyyn. Anaerobinen esikäsittely vähentää aerobisen käsittelyyn tulevan veden saastekuormitusta ja vähentää biologisesta käsittelystä syntyvän lietteen määrää verrattuna pelkkään aerobiseen käsittelyyn. (Meyer *et al.* 2014, PP-BREF 2015) Yhdistetyn 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 systeemi pystyy myös reagoimaan varmemmin jäteveden laadun vaihteluihin. Yhdistetty anaerobinen/aerobinen puhdistussysteemi poistaa erittäin tehokkaasti orgaanista ainesta. (Meyer *et al.* 2014, PP-BREF 2015)

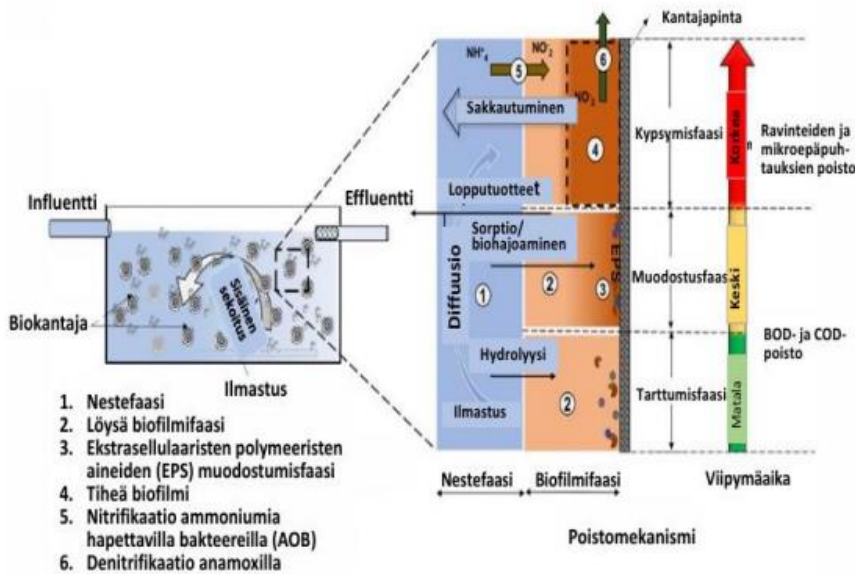
Singh *et al.* (2006) tutkivat paperitehtaan jäteveden epäpuhtauksien poistoa anaerobisella bioreaktorilla (15 vrk) ja kaksivaiheisella bioreaktorilla. Kaksivaiheisen bioreaktorikäsittelyn ensimmäisenä vaiheena oli anaerobinen käsittely (7 vrk) ja toisena vaiheena anaerobisen vaiheen effluentin aerobinen käsittely (3 vrk) joko sieni- tai bakteerikannalla. Kaksivaiheinen käsittely oli huomattavasti tehokkaampi kuin pelkkää anaerobinen käsittely (Taulukko 4.3).

Taulukko 4.3. Kaksivaiheinen anaerobinen/aerobinen epäpuhtauksien käsittely (Singh *et al.* 2006).

Käsittely	Poistotehokkuus (%)				
	COD	Väri	Ligniini	Fenolit	AOX
1) Anaerobinen (15 vrk)	42	70	25	39	15
2) Anaerobinen (7 vrk) + aerobinen (3 vrk)					
• Sienikanta: <i>Paecilomyces sp.</i>	88	95	86	63	67
• Bakteerikanta: <i>Microbrevis luteum</i>	75	76	69	93	82

4.3. Liikkuvapetinen biofilmireaktori (MBBR)

Liikkuvapetinen biofilmireaktori (MBBR, *Moving Bed Biofilm Reactor*) eli kantoaineilmastus muistuttaa ulkoisesti aktiivilieteprosessia (APS). MBBR:ssa bioreaktoriin (Kuva 4.6) on lisätty suuri määrä pieniä muovisia kantokappaleita, jotka voivat liikkua vapaasti altaassa ja pidetään koko ajan liikkeessä pohjailmastuksen tai sekoittimien avulla. Puhdistusmenetelmä perustuu kantajien pinnalle kasvavaan biofilmiin. Kantajat on suunniteltu siten, että niiden ja pinnalla olevan mikrobikasvuston pinta-ala on mahdollisimman suuri. Kantajat myös suojaavat biofilmiä. (BB-REF 2015, Leyva-Diaz *et al.* 2020, Patel *et al.* 2021, Saidulu *et al.* 2021, Gupta *et al.* 2022)



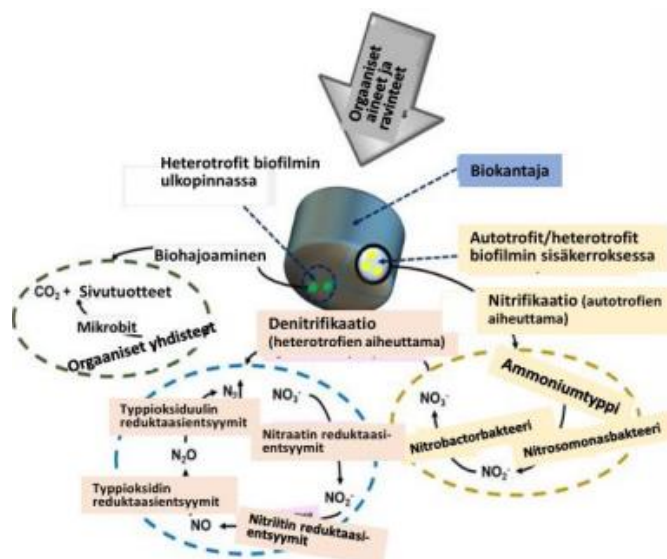
Kuva 4.6. MBBR:n toimintamekanismi ja -periaate (mukaillen Saidulu *et al.* 2021).

Kantajalla olevan biofilmin mikro-organismit poistavat epäorgaaniset ja orgaaniset epäpuhtaudet jätevedestä (Kuva 4.7). Biohajoavat orgaaniset yhdisteet hajotetaan osittain kiinteäksi biomassaksi ja osittain hiilidioksidiksi ja vedeksi. Orgaaninen typpi ja ammoniumtyppi hapetetaan aerobisesti nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi (nitrifikaatio). Nitraatti pelkistetään anaerobisesti typpikaasuksi (denitrifikaatio). (PP-BREF 2015)

a)

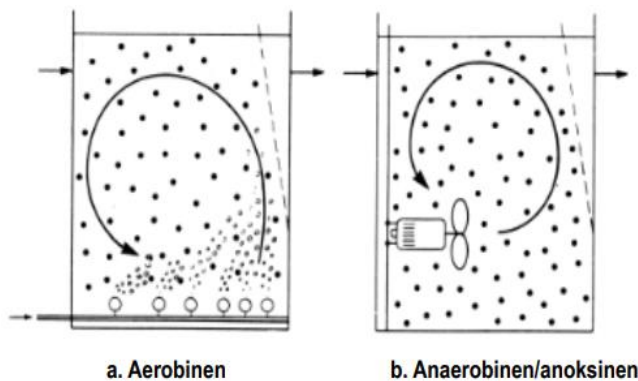


b)



Kuva 4.7. MBBR: a) kantaja biofilmeineen (halkaisija 1 cm) (Das *et al.* 2011) ja b) orgaanisten yhdisteiden ja ravinteiden hajoamisreaktiot MBBR:ssa (mukaillen Gupta *et al.* 2022).

MBBR-prosessin modifiointia on tutkittu kantajien, konfiguraation ja energiankulutuksen näkökulmista. **Kantajien** valmistusta on kehitetty siten, että voidaan kontrolloida paremmin biofilmin paksuutta. On myös tutkittu miten voidaan parantaa kantajien pintaominaisuuksia (polymeeriseokset, märkäkemiallinen hapetus, kalvopinnoitus jne.) voidaan parantaa. 3D-tulostuksella on valmistettu kantajia, joilla on uudenlainen rakenne, joka parantaa massansiirron tehokkuutta. **Konfiguraatioiden** osalta on tutkittu erilaisten olosuhteiden yhdistämistä, esim. anaerobinen tai anoksinen vaihe, jota seuraa aerobinen vaihe (Kuva 4.8). Tällöin on saavutettu seuraavat edut: parantunut nitrifikaationopeus, vaatii yksikertaisen ilmastuksen, lietteen retentioaika on suurempi kuin perinteisessä MBBR:ssa. **Energiankulutuksen** osalta on pyritty kehittämään energiatehokkuutta ja uusiutuvan energian käyttöä. (Gupta *et al.* 2022)



Kuva 4.8. a) Aerobinen ja b) anaerobinen/anoksinen MBBR (Rusten *et al.* 1994).

Taulukko 4.4. Sellu- ja paperitehtaiden epäpuhtauksien poistaminen MBBR-menetelmällä.

Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)			Viite
	COD	BOD	Muut	
Paperitehdas, valkolipeä	78	>85		Rusten <i>et al.</i> 1994
Sulfaattiselletteä	50	85–90	50 (AOX), 90 (ClO ₃ ⁻),	
Valkaisulaitoksen effluentti	70	96	Poisti akuutin tox.	
NSSC:n effluentti,	38	70		
CTMP + puun jauhaminen	65–80	85–96	98 (myrkyllisyys)	Broch-Due <i>et al.</i> 1994
NSSC-tehdas	65–75	85–95		Broch-Due <i>et al.</i> 1997
Integroidun paperitehtaan jätevesi	60–65	70–75	90-95 (hiilihydraatit), 15 (ligniinin kaltaiset yhdisteet)	Jahren <i>et al.</i> 2002
TMP, valkolipeä	21.53	33.5	AOX	Das <i>et al.</i> 2011
Sellutehtaan + voimalaitoksen + kemikaalien talteenottolaitoksen + yhdyskuntajäteveden yhdistelmä	35	56	-	de Oliveira <i>et al.</i> 2014
Massa- ja paperitehtaan jätevesi	34–55	-		Brink <i>et al.</i> 2017
RCF- ja NSSC-paperitehdas	43–55	-	53–63.5 (VOA)	Brink <i>et al.</i> 2018
RCF- ja NSSC-paperitehdas	50	-	-	Matheus <i>et al.</i> 2021
Massa- ja paperitehdas	48.4	62.7	55.7 (TOC)	Melchior <i>et al.</i> 2022
CTMP-tehdas				

CTMP = Kemikuumahierre, NSSC = Sulfiittimenetelmällä valmistettu puolisellu, TMP = Termomekaaninen hierre, RFC = Kierrätyskuitu(t)

Taulukossa 4.4 on esitetty esimerkkejä MBBR:n poistotehokkuuksista sellu- ja paperitehtaiden jäteveden käsittelyssä. Rusten *et al.* (1994) tutkivat pilot-mittakaavassa neljän eri massa- ja paperitehtaan jätevesien käsittelyä MBBR-prosessilla ja saavuttivat melko hyviä tuloksia. MBBR poisti effluentista riippuen 38–78 % COD:sta ja 70–96 % BOD:sta. Valkaisulaitoksen effluentista

MBBR poisti lisäksi 50 % AOX:sta, 90 % **kloraatista** ja 100 % akuutista toksisuudesta. Kahteen tehtaista (paperitehdas, NSSC-tehdas) suunniteltiin ja rakennettiin tehdasmittakaavan MBBR-laitteisto. Broch-Due *et al.* (1994) tutkivat pilot-mittakaavassa NSSC-tehtaan jätevesien käsittelyä MBBR:lla ja saavuttivat vastaavia COD- ja BOD-poistotehokkuuksia. Myöhemmässä tutkimuksessa (1997) kohteena integroidun paperitehtaan kolme erilaista effluenttia ja pilot-mittakaavan laitteistossa oli kaksi MBBR-reaktoria sarjassa ja niiden jälkeen selkeytysallas. Poistotehokkuudet olivat samaa luokkaa kuin aiemmassa tutkimuksessa. TMP-tehtaan jätevesien puhdistusta tutkivat Jähnen *et al.* (2002) laboratoriomittakaavan batch-MBBR-laitteistolla, jolloin COD- ja BOD-poistotehokkuudet olivat hieman alhaisempia (Taulukko 4.4). Lämpötilan nostaminen n. 30 °C:een nosti COD:n poistoa 80 %:iin. Hiilihydraateista saatiin poistettu 90–95 % ja ligniinin kaltaisista yhdisteistä 15 %.

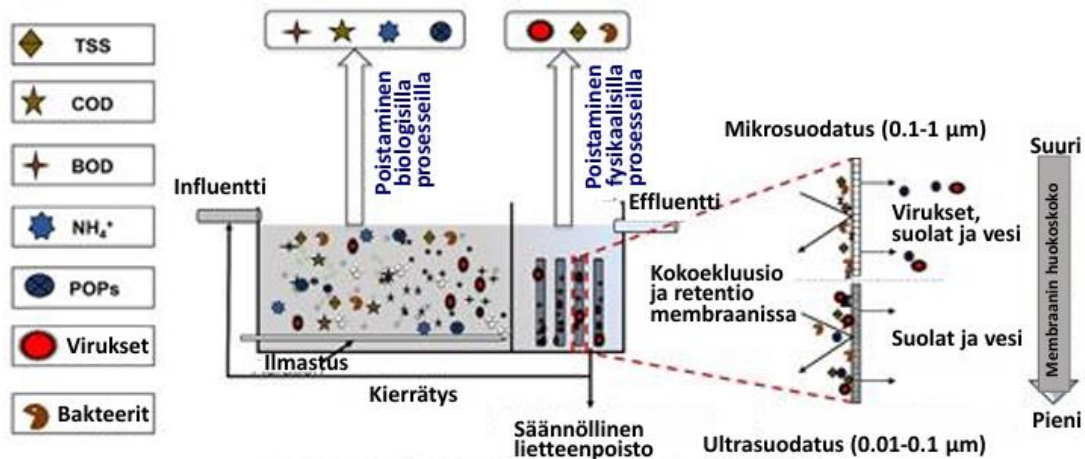
Teollisuusmittakaavan MBBR-reaktoreiden toimintaa on myös tutkittu. Das *et al.* (2011) tutkimuksessa reaktorin tilavuus oli 3200 m³ ja jätevesi oli yhdistelmä sellutehtaan, voimalaitoksen, kemikaalien talteenottolaitoksen ja yhdyskuntajätevesiä. COD ja BOD saatiin poistettua jätevedestä vain osittain (Taulukko 4.4). Liukoisesta COD:sta saatiin poistettua 50 %:ia. Kun jälkikäsittelyksi liitettiin otsonointi, saatiin AOX:sta poistettua 85 %:ia. Brasilialaisen sellu- ja paperitehtaan jäteveden puhdistusprosessia tutkivat de Oliveira *et al.* (2014). Jätevesi käsiteltiin ensin ilmastetussa laguunissa, jota seurasi kolme MBBR-reaktoria (tilavuus 20 m³) sarjassa. COD:sta saatiin poistettua 35 %:ia ja BOD:sta 56 %:ia ja jäteveden käsittelyaikaa saatiin lyhennettyä.

Olosuhteiden vaikutusta epäpuhtauksien poistoon on tutkittu laboratoriomittakaavassa (Taulukko 4.4). Fenolisten yhdisteiden havaittiin inhibioivan biohajoamista ja alentavan epäpuhtauksien poistotehokkuutta. Lisäksi havaittiin, että MBBR ei poistanut fenolisia yhdisteitä. (Brink *et al.* 2017) Myöhemmässä tutkimuksessa jätevesinä oli neljää erilaista effluenttia, jolloin havaittiin COD-poistotehokkuudet vaihtelevan effluenttien välillä ja korreloivan niiden VOA-pitoisuuksien kanssa (Brink *et al.* 2018). Johtopäätös oli, että MBBR:n suorituskyvyn parantamiseksi tarvitaan lisäkäsittelyä tai esikäsittelyä fenoliyhdisteiden poistamiseksi. Matheus *et al.* (2021) selvittivät hydraulisen retentioajan, reaktorin täyttöasteen ja ravinteiden saatavuuden vaikutusta COD:n poistotehokkuuteen sellu- ja paperitehtaan jätevedestä. Melchior *et al.* (2022) tutkivat jäteveden puhdistusta MBBR:lla. Kokeissa käytetty jätevesi oli peräisin Brasiliassa sijaitsevalta CTMP-tehtaalta, jossa valkaistu revinnäissellu (fluff-massa) valmistettiin mäntypuusta.

MBBR-prosessi on laajasti käytössä jätevedenpuhdistuslaitoksilla lukuisissa maissa. Se on skaalattavissa erilaisiin käyttökohteisiin ja sillä on korkea käsittelyteho ja hyvä reagointikyky äkillisiin virtaaman ja kuormituksen vaihteluihin sekä alhaiset kustannukset. (Gupta *et al.* 2022) MBBR:n jälkiselkeytysvaiheeseen menevässä vedessä kiintoainepitoisuus on vain noin kymmenesosa verrattuna ASP:iin, joten selkeytys voidaan toteuttaa huomattavasti pienemmillä laskeutusaltailla. MBBR kykenee poistamaan ASP:ta tehokkaammin tyypeä matalissa lämpötiloissa. MBBR-tekniikassa ei esiinny kalvon pinnan likaantumista ja kalvokanavien tukkeutumisongelmia, kuten MBR:ssa. (BB-REF 2015, Patel *et al.* 2021, Saidulu *et al.* 2021, Gupta *et al.* 2022) Hyvistä puolistaan huolimatta pelkällä MBBR:lla ei päästä nykyisiin päästörajoihin, joten sitä on ehdotettu yhdistettäväksi muihin käsittelymenetelmiin (mm. UASB, MBR, elektrokoagulaatio ja edistyneet hapetusprosessit (AOPs)) (Gupta *et al.* 2022).

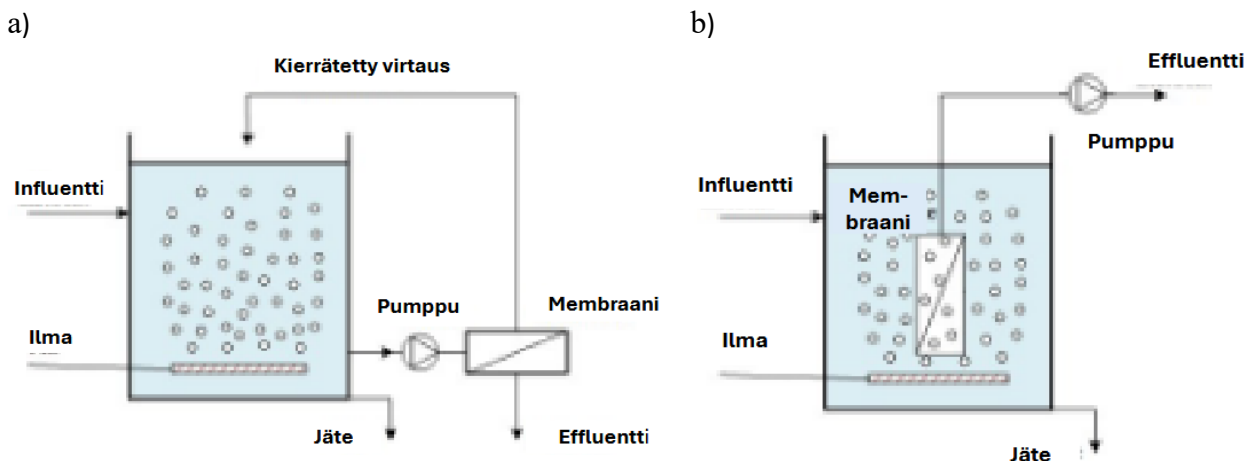
4.4. Membraanibioreaktori (MBR)

Membraanibioreaktori (MBR, *Membrane BioReactor*) on jäteveden biologinen puhdistusmenetelmä, jossa ilmastettu bioreaktori on yhdistetty membraanisuidatukseen. Bioreaktori poistaa ensin jäteveden BOD- ja COD-kuormitusta, kiintoainetta (TSS), typpiyhdisteitä ja huonosti biohajoavia, pysyviä orgaanisia yhdisteitä (POPs, *Persistent Organic Pollutants*) (Kuva 4.9). Membraanisuidatus poistaa edelleen bioreaktorin effluentista siihen jääneitä epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet jäävät kalvojen pinnalle. (PP-BREF 2015, Saidulu *et al.* 2021, Esmaeeli *et al.* 2023) Kalvona on yleensä hydrofiilinen membraani ja erotusmekanismina on joko mikro- tai ultrasuidatus (Pahattaranawik *et al.* 2008).



Kuva 4.9. Membraanibioreaktorin (MBR) mekanismi ja toiminta (mukaiillen Saidulu *et al.* 2021).

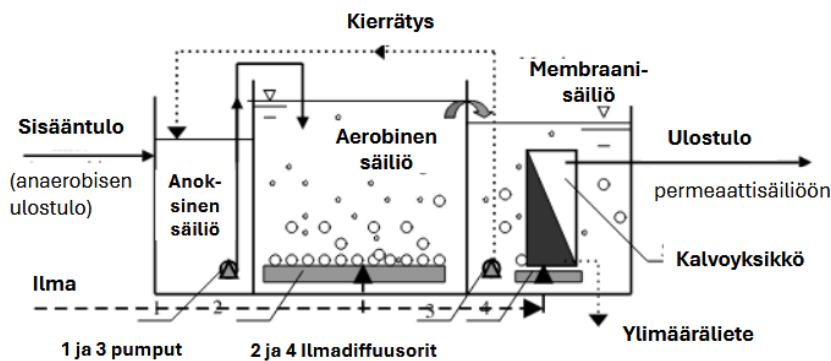
Membraanisuidatus voidaan suorittaa kahdella eri tavalla, joko bioreaktorin jälkeisellä ulkoisella suodatusyksiköllä (Kuva 4.10a) tai bioreaktorin sisäisellä yksiköllä, jolloin se on olennainen bioreaktorin osa. Bioreaktorin sisäiselle membraanisyksikölle on olemassa erilaisia konfiguraatioita: se voi olla bioreaktorin aerobisen säiliön erillinen osa (Kuvat 4.9 ja 4.11) tai upotettuna aerobiseen säiliöön (Kuva 4.10b) (SMBR, *Submerged Membrane bioreactor*).



Kuva 4.10. Membraanibioreaktori (MBR), jossa a) ulkoinen suodatusyksikkö, b) upotettu suodatusyksikkö (SMBR) (mukaiillen Izadi *et al.* 2018a).

Lerner *et al.* (2007) tutkivat Israelilaisen paperitehtaan jäteveden puhdistusta kokeellisella MBR-laitteistolla (Kuva 4.11). Kokeissa käytetty jätevesi oli peräisin tehtaan vedenpuhdistamolta ja oli anaerobisen USAB-yksikön effluenttia, joten MBR:lle tuleva COD- ja BOD-kuormitus oli

kohtuullinen (COD 910 mg/l ja BOD 430 mg/l). MBR:n havaittiin poistavan tehokkaasti COD:ia ja BOD:ia ja varsinkin TSS:aa (Taulukko 4.5). MBR poisti myös osan ammoniumtypestä ja fosforista. Merayo *et al.* (2013) tutkimuksessa MBR poisti kierrätyspaperitehtaan jätevedestä 80 % COD:sta, orgaaniset rasvahapot lähes täydellisesti ja 40 % väristä. Jäljelle jäänyt COD (20 %) koostui huonosti biohajoavista yhdisteistä. Qu *et al.* (2012) saavuttivat SMBR-laitteistolla (Kuva 4.10 b) 88.6–92.3 % COD-poiston kierrätyspaperitehtaan jätevedelle. Myös Erkan *et al.* (2017) tutkivat kierrätyspaperitehtaan jäteveden puhdistusta laboratoriomittakaavan SMBR-laitteistolla. Heidän tutkimuksessaan jäteveden COD- ja BOD-kuormitus oli kohtuullisen korkea (COD 11415 mg/l ja BOD 7155 mg/l). Saavutetut COD:n, ammoniumtypen ja kokonaisfosfori poistotehokkuudet olivat korkeita (Taulukko 4.5).

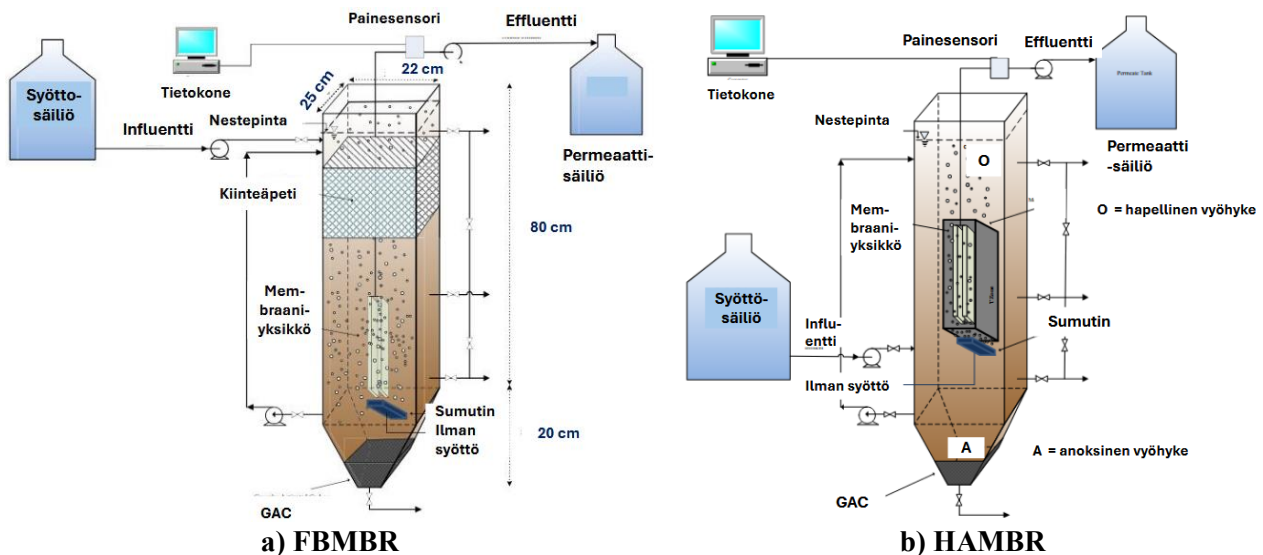


Kuva 4.11. Kokeellinen MBR-laitteisto (mukaillen Lerner *et al.* 2007).

Taulukko 4.5. Sellu- ja paperitehtaiden epäpuhtauksien poisto MBR-menetelmällä.

Käsittely-prosessi	Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)					Viite
		COD	BOD	TSS	NH ₄ -N	TP	
MBR	Paperitehdas	88	98	>99	>76	> 70	Lerner <i>et al.</i> 2007
MBR	RFC-tehdas	80	-	-	-	-	Merayo <i>et al.</i> 2013
SMBR	TMP-tehdas	88.6-92.3	-	-	-	-	Qu <i>et al.</i>
SMBR	RFC-tehdas	98	-	-	93	96	Erkan <i>et al.</i> 2017

Izadi *et al.* (2019 ja 2020) kehittivät kaksi MBR-konfiguraatioita (Kuva 4.12), joissa on bioreaktorin sisäinen membraaniyksikkö. Menetelmiä ovat kiinteäpetinen membraanibioreaktori (FBMBR, *Fixed-Bed Membrane Bioreactor*) ja hybridi-ilmanostomembraanibioreaktori (HAMBR, *Hybrid Airlift Membrane Bioreactor*). Molemmassa reaktoreissa syötetään diffuusorilla membraaniyksikön alapuolelta ilmaa, joka pitää reaktorissa olevan suspension liikkeellä. Reaktorin pohjalla on rakeista aktiivihielet biofilmien kasvualustana ja tehostamassa epäpuhtauksien poistoa. FBMBR:ssa puhdistettavan vesipatsaan päällä on lietepetikerros, jonka läpi käsiteltävä jätevesi kulkee, jolloin lietteen bakteerit pilkkovat jäteveden orgaanisia komponentteja. HAMBR-reaktorissa on upotettu levykalvomoduuliyksikkö ja reaktoriin muodostuu aerobinen, hapeton (*anoxic*) ja anaerobinen vyöhyke. Sekä FBMBR että HAMBR poistivat tehokkaasti COD:ia ja typpeä (Taulukko 4.6).

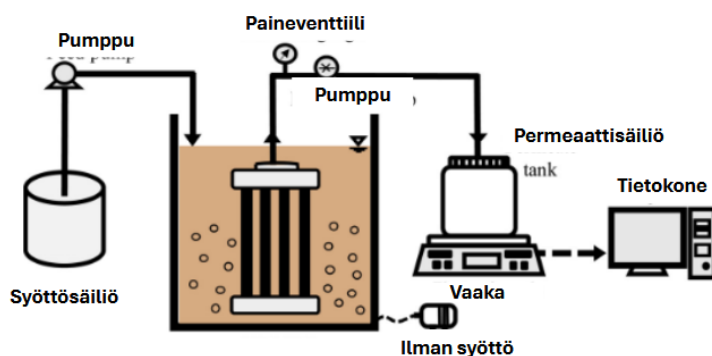


Kuva 4.12. a) Kiinteäpetinen membraanibioreaktori (FBMBR, Izadi *et al.* 2019, Rahimi *et al.* 2024) ja hybridi-ilmanostomembraanibioreaktori (HAMBR, Izadi *et al.* 2020).

Taulukko 4.6. Kiinteäpetisen membraanibioreaktorin (FBMBR) ja hybridi-ilmanostomembraanibioreaktorin (HAMBR) epäpuhtauksien poistotehokkuuksia.

Käsittely-prosessi	Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)					Viite
		COD	TN	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	
FBMBR	RCF-paperitehdas	92–99	68–98	59–97	78–97	59–98	Izadi <i>et al.</i> 2019
HAMBR	Paperitehdas	88–99	61–90	54–83	70–90	65–95	Izadi <i>et al.</i> 2020

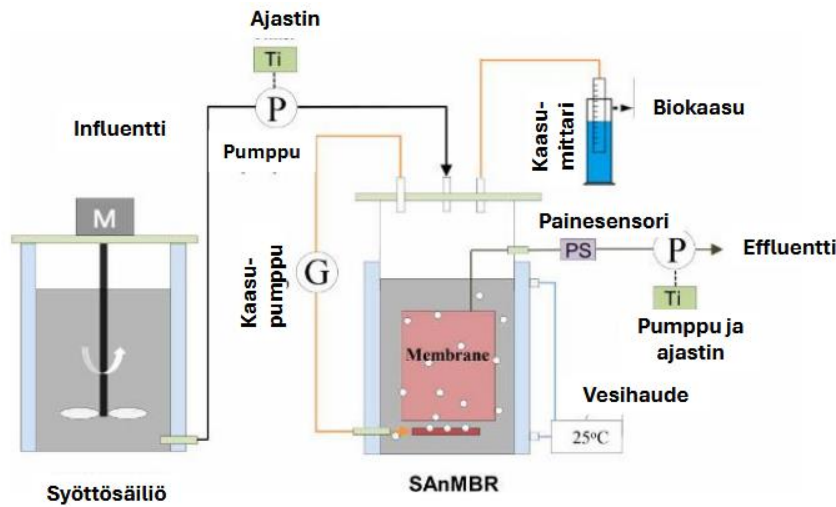
Poojamnong *et al.* (2020) tutkivat massa- ja paperitehtaan jäteveden puhdistusta laboratoriomittakaavan membraanibioreaktorilla, jossa MBR:n membraaniyksikössä (korkeus 15 cm) oli neljä polyvinylideenifluoridista valmistettua kuitumembraania (Kuva 4.13). Tällä membraanibioreaktorilla eukalyptuspuuta käyttävän massa- ja paperitehtaan jätevedestä saatiin poistettua 73 % COD:sta ja 79 % väristä.



Kuva 4.13. Membraanibioreaktori, jossa on kuitukalvomembraaniyksikkö (mukaillen Poojamnong *et al.* 2020)

Aerobisten ja hybridi-MBR-reaktoreiden lisäksi on tutkittu myös anaerobisten MBR-reaktoreiden (SAnMBR, *Submerged Anaerobic Membrane BioReactor*) (Kuva 4.14) soveltuvuutta jäteveden puhdistuksessa. SAnMBR poisti tehokkaasti COD:ia termomekaanisen paperitehtaan (TMP) jätevedestä (83 % COD) (Gao *et al.* 2016) ja yhdyskuntajätevedestä (90 % COD, 94 % BOD) (Chen

et al. 2017) ja (85.8 % COD) (Liu *et al.* 2020). SAnMBR poisti myös tehokkaasti pinta-aktiivista ainetta (96 %), sen sijaan typpeä ja fosforia saatiin poistettua vain vähäisiä määriä (Chen *et al.* 2017).



Kuva 4.14. Anaerobinen upotettu membraanibioreaktori (SAnMBR) (mukaillen Chen *et al.* 2017).

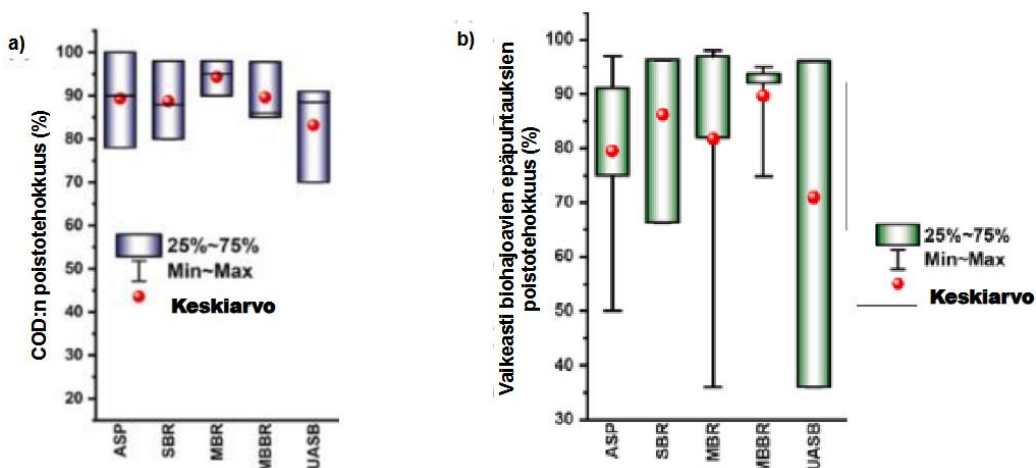
MBR-tekniikalla on useita etuja aktiivilietemenetelmään (ASP) verrattuna: se tuottaa vähemmän lietettä, sillä on korkeampi erotustehokkuus ja se poistaa tehokkaammin alhaisen molekyylipainon orgaanisia mikroepäpuhtauksia. Puhdistettu jätevesi voidaan kierrättää prosesseihin ja erotettu biomassa takaisin 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, Esmaeeli *et al.* 2023)

4.5. Biologisten puhdistusmenetelmien vertailua

Taulukossa 4.7 on esitetty yhteenveto biologisten jätevedenkäsittelyprosessien eduista ja rajoituksista. Kuvassa 4.15 on vertailu eri biologisten puhdistusmenetelmien poistotehokkuuksia.

Taulukko 4.7. Biologisten prosessien vertailua (Gupta *et al.* 2022).

Menetelmä	Edut	Rajoitukset
ASP	• Helppokäyttöinen. • Alhaisemmat käyttökustannukset. • Voidaan muokata sopivaksi.	• Suuremmat tilantarpeet. • Vaatii kierrätystä. • Tehoton mikroepäpuhtauksien poistamisessa.
SBR	• Ei kierrätystä. • Pienemmät pääomakustannukset. • Ei biomassan ja orgaanisen aineen hävikkiä.	• Tehoton mikrosaaiteiden poistamisessa. • Vaatii jälkikäsittelyn jätevesiohjeiden täyttämiseksi.
MBBR	• Erittäin tehokas poistamaan orgaanisia aineita, ravinteita ja taudinaiheuttajia. • Vaatii vähemmän tilaa. • Alhaisempi HRT lähes rajattomalla SRT:llä ja pienemmällä lietteen tuotannolla. • Erittäin tehokas suurempien hydraulisten kuormien käsittelyssä.	• Suspendoitunut biomassa biomassan irtaamisen vuoksi. • Seisovan vyöhykkeen muodostuminen. • Biologisten kantajien tukkeutuminen.
MBR	• Tehokas mikrosaaiteiden poistamisessa. Tehokas orgaanisten aineiden ja ravinteiden poistamisessa. • Pienempi jalanjälki.	• Kalvon likaantuminen on haaste. • Korkeat käyttö- ja ylläpitokustannukset. • Korkea energiankulutus.
UASB	• Tehokas flokkuloituvien orgaanisten kuormien käsittelyssä. • Alhaisemmat pääomakustannukset. • Monimuotoinen mikrobiyhteisö.	• Korkea HRT. • Tehoton mikrosaaiteiden poistamisessa. • Anaerobinen biomassan muodostuminen.

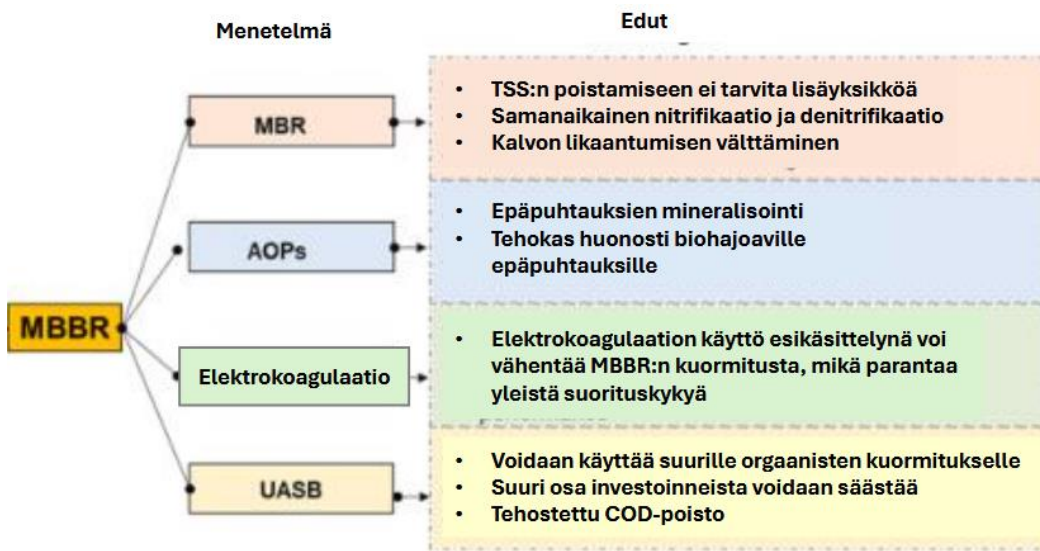


ASP = aktiivilieteprosessi, SBR = panosreaktori, MBR = membraanibioreaktori, MBBR = liikkuvapetinen biofilmireaktori, UASB = anaerobinen ylösvirtaus-lietepetireaktori

Kuva 4.15. Biologisten menetelmien poistotehokkuuksia a) COD:lle ja b) vaikeasti biodegravoituvien epäpuhtauksille (mukailen Gupta *et al.* 2022).

5. HYBRIDIMENETELMIÄ

Hybridimenetelmiä on kehitetty sellaisiin tapauksiin, joissa yksittäisellä biologisella puhdistusmenetelmällä ei päästä asetettuihin päästötavoitteisiin. Esimerkiksi MBBR-prosessia on ehdotettu yhdistettäväksi useiden aerobisten (ASP, SBR, MBR jne.) ja anaerobisten (UAF, UASB, jne.) prosessien kanssa sekä fysikaalisten että kemiallisten menetelmien kanssa (Kuva 5.1). (Gupta *et al.* 2022)



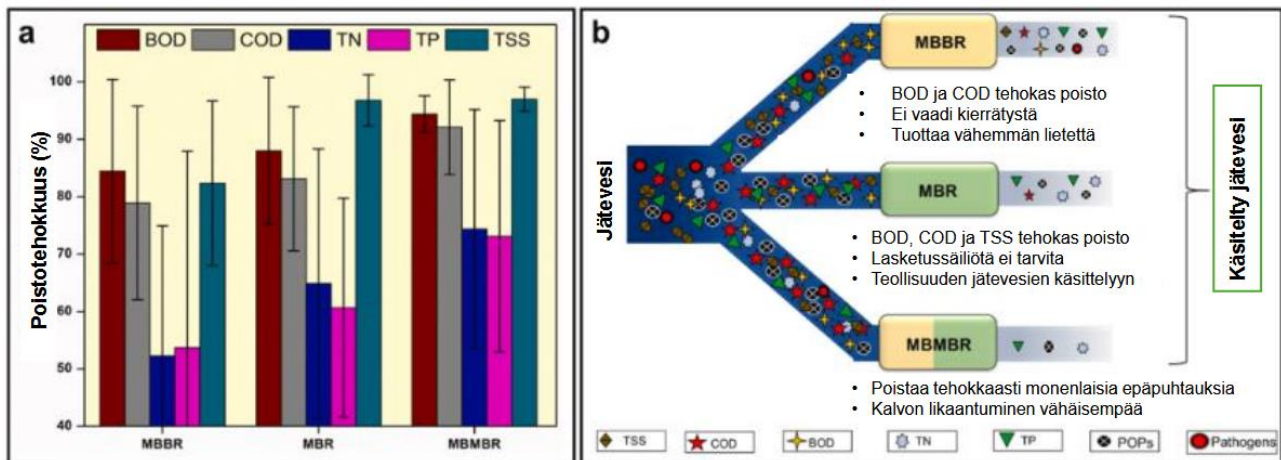
Kuva 5.1. Esimerkkejä MBBR-puhdistusmenetelmän hybridivaihtoehtoista jätevedenkäsittelyn tehokkuuden parantamiseksi (mukaillen Gupta *et al.* 2022)

5.1. Liikkuvapetinen membraanibiofilmireaktori (MBMBR)

Viime vuosina on tutkittu intensiivisesti MBBR- ja MBR-tekniikoiden yhdistämistä toisiinsa hybriditekniikaksi, jota kutsutaan liikkuvapetiseksi membraanibiofilmireaktoriksi (MBMBR, *Moving Bed Membrane Biofilm Reactor*). Yhdistämällä tekniikat toisiinsa pyritään saavuttamaan molempien menetelmien hyvät puolet ja eliminoimaan huonot puolet. Saidulu *et al.* (2021) vertailivat MBBR-, MBR- ja MBMBR-tekniikoiden poistotehokkuuksia osalta toisiinsa (Kuva 5.2) kirjallisuuden perusteella (MBBR 547 julkaisua, MBR 3611 ja MBMBR 63). Seurattavina parametreina olivat kemiallisen (COD) ja biologisen (BOD) hapenkulutuksen, kiintoaineksen (TSS) ja ravinteiden (kokonaistyyppi TN ja kokonaisfosfori TP) poistotehokkuudet.

Poistotehokkuuksien keskiarvojen perusteella (Kuva 5.2a, palkin korkeus) kaikkein tehokkain menetelmä on MBMBR, toiseksi paras on MBR ja kolmantena on MBBR (Taulukko 5.1). Tosin kannattaa huomata, että saman menetelmän osalta vaihtelu on ollut suurta julkaisujen välillä, mikä todennäköisesti johtuu jäteveden laadusta ja käytetystä konfiguraatiosta. Kuvassa 5.2b on havainnollistettu kullakin tekniikalla saavutettuja etuja ja pyritty havainnollistamaan käsittelyn jälkeisen jätevesieffluentin laatua. Menetelmistä MBMBR kykenee poistamaan tehokkaammin monia erilaisia epäpuhtauksia ja tuottaa parempilaatuista käsiteltyä jätevettä kuin molemmat muut

tekniikat. Kaikki kolme tekniikka poistivat jätevedestä tehokkaasti orgaanisia yhdisteitä (BOD ja COD) ja kiintoainetta (TSS), mutta ravinteiden poisto ei ollut yhtä tehokasta (TN ja TP). (Saidulu *et al.* 2021)



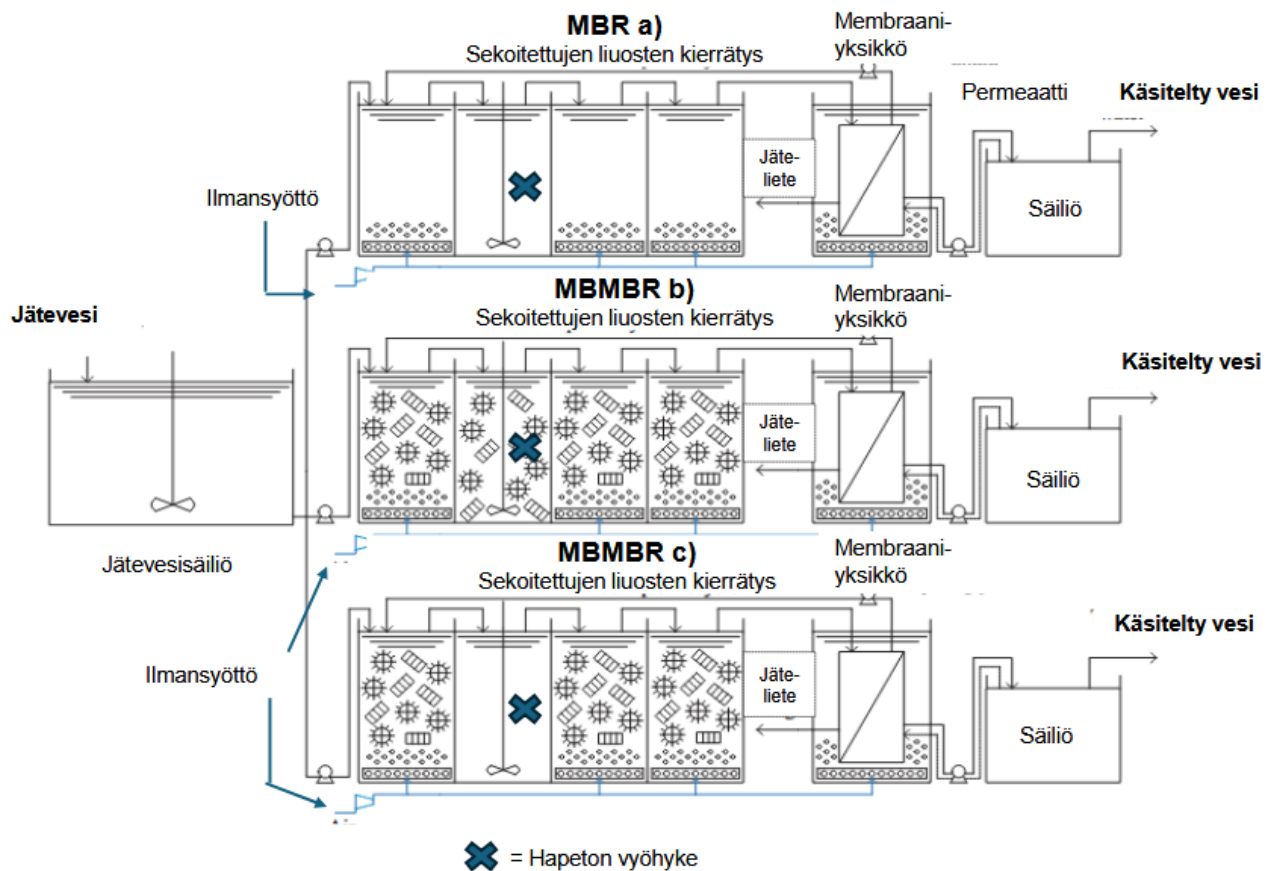
Kuva 5.2. MBBR, MBR ja MBMBR: a) epäpuhtauksien (BOD, COD, TN, TP ja TSS) poistotehokkuuksien vertailu, b) kaaviokuva eri epäpuhtauksien poistosta ja effluentin laadusta (mukaiillen Saidulu *et al.* 2021).

Taulukko 5.1. Eri menetelmien kemiallisen (COD) ja biologisen hapenkulutuksen (BOD), kiintoaineen (TSS) ja ravinteiden (TN ja TP) poistotehokkuuksia.

Tekniikka	Poistotehokkuus (%)					Viite
	COD	BOD	TSS	TN	TP	
MBBR	80.1	87	82	56	53.8	Saidulu <i>et al.</i> 2021
MBR	84	88	96	65	60	
MBMBR	92	94	96	74	73	
MBR a)	92	99.1	95.6	65.2	48.3	Leyva-Diaz <i>et al.</i> 2013a
MBMBR b)	91	98.9	95.0	63.8	46.0	
MBBMR c)	90.7	98.8	94.8	67.3	50.7	
MBR a)	90–98			56–69		Rodriguez-Sanchez <i>et al.</i> 2018
MBMBR b)	86.6–99.6	98.1–98.5		<50		
MBMBR c)	92–99.6			<50		
MBR	95.2	99.2			81	Naguib 2017
MBMBR (sylinteri)	95.0	98.9			86	
MBMBR (kuitu)	94.2	98.2			88	

MBBR:ssa on kokeiltu useita erilaisia konfiguraatioita. Leyva-Diaz *et al.* (2013a) vertaili kolmea pilot-mittakaavan puhdistuslaitosta: a) MBR, b) MBMBR, jossa kantajia oli sekä hapettomalla (*anoxic*) että hapellisella (*aerobic*) vyöhykkeellä ja c) MBMBR, jossa kantajia oli vain hapellisella vyöhykkeellä (Kuva 5.3). Tutkimuksessa ei havaittu merkittäviä eroja orgaanisen aineksen ja ravinteiden poistossa (Taulukko 5.1). Kaikilla kolmella menetelmällä orgaaninen aines saatiin poistettua lähes täysin: COD 90.7–92.0 % ja BOD 98.8–9.1 %. Typen poisto vaihteli 63.8–67.3 % ja fosforin poisto 46.0–50.7 %. MBMBR-systeemi (Kuva 5.3c), jossa kantajia oli vain hapellisella vyöhykkeellä, poisti ravinteita ehkä hieman tehokkaammin verrattuna muihin systeemeihin. (Leyva-Diaz *et al.* 2013a) Ryhmä tutki myös menetelmien skaalausta (Leyva-Diaz *et al.* 2013b) ja kinetiikan vaikutusta poistotehokkuuteen (Leyva-Diaz *et al.* 2015). Myöhemmin ryhmä tutki jäteveden suolapitoisuuden vaikutuksia poistotuloksiin samoilla kolmella konfiguraatiolla ja suolapitoisuuden

vaihtelusta huolimatta 89.6–99.6 % COD ja 98.5–99.5 % BOD saatiin poistettua, mutta typen osalta poistotehokkuus oli vain 30–50 % TN. (Rodriguez-Sanchez *et al.* 2018)



Kuva 5.3. a) MBR, b) ja c) kaksi MBMBR-konfiguraatiota (mukaillen Leyva-Diaz *et al.* 2013a ja 2015, Rodriguez-Sanchez *et al.* 2018).

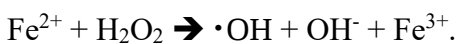
Naguib (2017) vertaili MBMBR:n suorituskykyä kahdella erilaisella kantajalla (sylinterimäinen ja kuitumainen) ja vertasi tuloksia MBR-menetelmään. Kaikki menetelmät poistivat tehokkaasti COD:ia ja BOD:ia (Taulukko 5.1), eikä niiden välillä havaittu tilastollisesti merkittävää eroa. Sen sijaan fosforin, kokonaistypen ja nitraatin poistossa molemmat MBMBR-menetelmät olivat hieman tehokkaampia kuin MBR. Ammoniumia MBR poisti huomattavasti tehokkaammin (efluentin NH_4^+ -pitoisuus n. 1/10 osa) kuin MBMBR-menetelmät. Kantajan muodolla ei ollut suurta vaikutusta tuloksiin. (Naguib 2017) Rahimi *et al.* (2024) vertailivat keskenään MBMBR- ja FBMBR-menetelmiä pilot-mittakaavassa synteettisellä jätevedellä ja havaitsivat, että FBMBR poisti tehokkaammin COD:ia ja ravinteita (TN ja TP) kuin MBMBR-menetelmä.

5.2. Kehittyneet hapetusprosessit (AOPs)

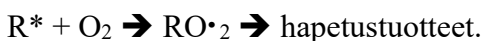
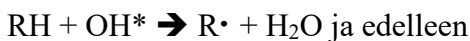
Tertiääristä käsittelyä tarvitaan tapauksissa, joissa biologisesti käsitellyn jäteveden laatu ei vielä riitä sen hävittämiseen tai uudelleenkäyttöön. Biologisesti huonosti hajoavat yhdisteet voidaan poistaa edistyneellä hapetusprosessilla (AOPs, *Advanced Oxidation Processes*), joihin kuuluvat mm. Fenton-prosessit, otsonointi, fotokatalyyysi ja hydrodynaaminen kavitaatio. AOPs-menetelmät perustuvat vapaiden hydroksyyli-radikaalien ($\cdot\text{OH}$) muodostumiseen. $\cdot\text{OH}$ -radikaali on vahva hapetin, joka pystyy hapettamaan orgaanisia epäpuhtauksia ja pilkkomaan muuttamaan vaikeasti biohajoavat yhdisteet (esim. ligniiniin) helpommin hajoaviksi yhdisteiksi. (Merayo *et al.* 2013, Hubbe *et al.* 2016, Brink *et al.* 2018, Esmaeli *et al.* 2023, Balkojevics *et al.* 2023)

5.2.1. Fenton-hapetusprosessit

Yksi yleisimmistä AOPs:eista ovat Fenton-prosessit, joissa sekä hapetusreaktiot että koagulaatio suoritetaan Fenton-reagenssien (rauta-ionit ja vetyperoksidi) avulla. Fenton-hapetusprosessit voidaan jaotella Fenton- ja foto-Fenton-prosesseihin. Perinteisessä Fenton-prosessissa ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) hapettavia hydroksyyli-radikaaleja ($\cdot\text{OH}$) syntyy, kun rauta(II)ionit (Fe^{2+}) reagoivat vetyperoksidin kanssa:



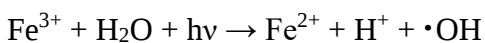
Muodostuneet hydroksyyli-radikaalit reagoivat jäteveden vaikeasti biohajoavien orgaanisten yhdisteiden (R) kanssa:



Muodostuneet hapetustuotteet ovat helpommin biohajoavia. (Hermosilla *et al.* 2015, Hubbe *et al.* 2016, Brink *et al.* 2018, Esmaeli *et al.* 2023)

Rauta(II)suoloja on korvattu edullisemmilla rauta(III)suoloilla. Tällöin Fenton-prosessissa ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) rauta(III)ionit (Fe^{3+}) reagoivat vetyperoksidin kanssa muodostaen rauta(II)ioneja (Fe^{2+}) jotka reagoivat edelleen vetyperoksidin kanssa muodostaen hapettavia hydroksyyli-radikaaleja. (Brink *et al.* 2018)

Foto-Fentonissa ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) hapetusprosesseja tehostetaan yleensä UV-valon avulla (Catalkaya *et al.* 2007, Hubbe *et al.* 2016, Esmaeli *et al.* 2023). Edellisten reaktioiden lisäksi foto-Fenton tuottaa lisää hydroksyyli-radikaaleja:



Perinteiseen Fenton-prosessiin verrattuna foto-Fentonin tärkeimpiä etuja ovat vähäisempi lietteen tuotanto, metallikatalyytin parempi talteenotto ja lyhyempi reaktioaika. (Catalkaya *et al.* 2007, Esmaeli *et al.* 2023) (Esmaeli *et al.* 2023)

Fenton-prosessit pysyvät pilkkomaan huonosti biohajoavia yhdisteitä, kuten ligniiniä, helpommin biohajoaviksi yhdisteiksi ja poistavat sellu- ja paperitehtaiden jätevesistä COD:ia, aromaattisia yhdisteitä ja värillisiä yhdisteitä. (Hubbe *et al.* 2016, Esmaeli *et al.* 2023)

Sevimli (2005) tutki Fenton-prosessin ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) vaikutusta COD:n ja värin poistoon sellu- ja paperitehtaan musta- ja valkolipeäliuoksista, jotka oli käsitelty biologisella menetelmällä (anaerobinen + aerobinen käsittely), ja havaitsi Fenton-prosessin olevan tehokas COD:n ja värin poistossa (Taulukko 5.2). Brink *et al.* (2018) käyttivät Fenton-prosessia ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) MBBR:n jälkikäsittelynä kierrätyspaperitehtaan jäteveden puhdistuksessa, jolloin COD:sta saatiin poistettua 43–55 % ja haihtuvista orgaanisista hapoista 53–63.5 %. Abendizaeh *et al.* (2018) tutkivat Fenton-prosessin käyttöä SBR:n jälkikäsittelynä. Pelkkä SBR poisti 74.8 % COD:sta ja 58.3 % väristä ja yhdistäminen Fenton-käsittelyn paransi poistutuloksia merkittävästi (Taulukko 5.2).

Taulukko 5.2. Fenton-prosessi yhdistettynä biologiseen puhdistukseen sellu- ja paperitehtaiden jätevesien puhdistuksessa.

Menetelmä + AOPs	Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)				Viite
		COD	AOX	Väri	Muut	
Anaerobinen + aerobinen + Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Musta- ja valkolipea	83	-	95	-	Sevimli 2005
MBBR+Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	RCF-tehdas	43–55	-	-	53–63.5 (VOA)	Brink <i>et al.</i> 2018
SBR + Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Sellu- ja paperitehdas	92.1	-	90.3	-	Abendinzaleh <i>et al.</i> 2018
BIO + UV	Sellu- ja paperitehdas	-	17	6.6	4.1 (TOC)	Catalkaya <i>et al.</i> 2007
BIO + H_2O_2		-	34	24	5.1 (TOC)	
BIO + UV/ H_2O_2		-	18.5	41	11.1 (TOC)	
BIO + Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)		-	89	84.6	88 (TOC)	
BIO + foto-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)		-	93	82	85 (TOC)	
ASP + Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Vaneritehdas	>75	-	-	>90 (ligniini, tanniinit, fenolit)	Trapido <i>et al.</i> 2017
BIO-Fenton-BIO	Vaneritehdas	99	-	-	99.7 (BOD), >99 (ligniini, tanniinit, fenolit), 90 (TN)	
Koagulaatio/flokkulaatio + foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Paperitehdas	58.9			75.5 (TOC), 89.1 (fenolit)	Bulskaya <i>et al.</i> 2022
Aerobinen + Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Sellutehtaan valkaisulaitos	82.5	89.5	-	-	Morim <i>et al.</i> 2024
Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) + aerobinen		71.9	89.6	-	-	

MBBR= Liikkuvapetinen biofilmireaktori, SBR = Panosreaktori, BIO = Biologinen puhdistus, RCF = Kierrätyspaperitehdas, VOA= Haihtuvat orgaaniset hapot

Catalkaya *et al.* (2007) vertailivat Fenton- ja Foto-Fenton prosessia biologisesti puhdistetun effluentin käsittelyssä, joka sisälsi maltilliset määrät COD, BOD, TOC ja AOX. Fenton-prosessi oli hieman tehokkampi TOC:n ja värin poistossa, mutta foto-Fenton oli tehokkaampi AOX:n poistossa (Taulukko 5.2). Trapido *et al.* (2017) tutkivat aktiiviliete- (APS) ja Fenton-prosessin ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) käyttöä COD:n poistoa vaneritehtaan jätevedestä, jossa oli korkeat COD-, BOD- ja TSS-kuormitus. Parhaaseen puhdistustulokseen päästiin, kun lisäjälkikäsittelyksi lisättiin biologinen puhdistusvaihe. Bulskaya *et al.* (2022) tutkivat paperitehtaan jäteveden puhdistusta käyttäen foto-Fenton-prosessia koagulaatio/flokkulaation jälkikäsittelynä. Menetelmä poisti tehokkaasti fenoliyhdisteitä ja TOC:ia,

mutta heikommin COD:ia.. Morim *et al.* (2024) tutkivat Fenton-prosessin käyttöä aerobisen biologisen käsittelyn esi- ja jälkikäsittelyinä. Tulosten perusteella Fenton-prosessi on tehokkaampi jälkikäsittelyinä COD:n ja AOX:n poistossa, mutta sen kustannukset ovat n. kaksinkertaiset esikäsittelyyn verrattuna (Taulukko 5.2).

Fenton-prosessi soveltuu esikäsittelymenetelmäksi ennen jäteveden biologista puhdistusta tai jälkikäsittelymenetelmäksi sen jälkeen. Fenton-prosessit vaativat toimiakseen happamat olosuhteet, joten niitä ei voi käyttää emäksisissä pH-olosuhteissa. Fenton-prosessin huonona puolenä on myös rautalietteen muodostuminen. (Hubbe *et al.* 2016, Esmaeli *et al.* 2023)

5.2.2. Otsonointi

Otsoni (O_3) on yksi tehokkaimmista hapettimista ja otsonointia on käytetty jätevedenpuhdistuksessa johtamalla otsonikaasua jäteveeseen. Koska otsonin puoliintumisaika on lyhyt, sitä on johdettava jäteveeseen jatkuvasti. Otsoni kykenee hajottamaan monia huonosti biohajoavia orgaanisia yhdisteitä joko reagoimalla suoraan liuenneiden yhdisteiden kanssa tai epäsuorasti tuottamalla hydroksyyli-radikaaleja. Reaktio tapahtuu tehokkaimmin emäksisissä pH-olosuhteissa. Otsoni parantaa hankalasti hajoavien yhdisteiden biohajoavuutta hajottamalla ja muuttamalla korkeamman molekyylipainon yhdisteitä pienemmiksi ja vaarattomammiksi yhdisteiksi. Otsoni hapettaa tehokkaasti runsaasti elektroneja sisältäviä molekyylejä. Tämän vuoksi se poistaa tehokkaasti ligniiniä, fenoliyhdisteitä, hartsihappoja, AOX:ia ja värillisiä yhdisteitä, joiden molekyyleissä on hiili-hiili-kaksoissidoksia ja funktionaalisia ryhmiä. (Hubbe *et al.* 2016, Esmaeli *et al.* 2023)

Otsonoinnin tehokkuus riippuu prosessin toimintaolosuhteista ja jäteveden laadusta. COD:n poisto ei ole voimakkaasti riippuvainen pH:sta (4.5–11), sen sijaan ligniinijohdannaisien hapettumista suosii korkeampi pH (>9). (Hubbe *et al.* 2016, Esmaeli *et al.* 2023) Ruas *et al.* (2007) tutkivat otsonoinnin vaikutusta COD:n, BOD:n, värin, ligniinin ja hiilihydraattien poistoon eukalyptusta käyttävän sulfaattiselutehtaan jätevedestä, jotka oli käsitelty SBR-menetelmällä (Taulukko 5.3). Otsonointi oli joko SBR:n esi- tai jälkikäsittelymenetelmänä. Värin ja ligniinin poistossa otsonointi esikäsittely toimi jälkikäsittelyä paremmin, mutta COD:n, BOD:n ja hiilihydraattien tapauksessa jälkikäsittely toimi paremmin. Verrattuna pelkän SBR-käsittelyyn effluentin epäpuhtauksien konsentraatioiden ero ei ollut suuri (COD 10–11 %, BOD 40 %, ligniini (20–46 %), mutta asetettujen päästöarvojen saavuttamisen kannalta merkittävä. Biohajoavuus parani 17–19 %:lla.

Sevimli (2005) tutki otsonoinnin ja otsonointi/vetyperoksidikäsittelyn (O_3/H_2O_2) vaikutusta COD:n ja värin poistoon sellu- ja paperitehtaan musta- ja valkolipeäliuoksista, jotka oli käsitelty biologisella menetelmällä (anaerobinen + aerobinen käsittely), ja havaitsi (O_3/H_2O_2):n olevan tehokkaampi COD:n ja värin poistossa (Taulukko 5.3). Catalkaya *et al.* (2007) vertailivat vetyperoksidi, otsonoinnin ja niiden yhdistelmän (O_3/H_2O_2) käyttöä biologisesti puhdistetun effluentin käsittelyssä. Vetyperoksidi ei ollut tehokas TOC:n, AOX:n ja värin poistossa. Otsonointi ja (O_3/H_2O_2) paransivat TOC:n poistotulosta jonkin verran. Värin poistossa otsonointi toimi tehokkaimmin ja AOX:n poistossa tehokkain oli (O_3/H_2O_2). Merayo *et al.* (2013) tutkimuksessa pelkkä otsonointi poisti 60 % sulfaattiselutehtaan jäteveden COD:sta, mutta vain 35 % RCF-tehtaan jäteveden COD:sta. Kun

otsonointia käytettiin MBR:n jäkikäsittelynä, RCF-tehtaan jätevedestä saatiin poistettua 90 % COD:sta ja 95 % väristä (Taulukko 5.3).

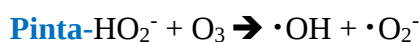
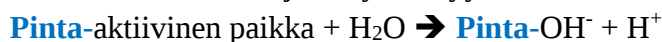
Mainardis *et al.* (2020) tutkivat otsonoinnin vaikutusta valkaistua sulfaattisellua ja paperia valmistavan tehtaan jätevesien COD:n poistoon. Tutkimuksen kohteena olivat seuraavat jätevedet: prosessivesi, valkaisulaitoksen vesi, kondensaatiovesi ja edellisten yhdistelmä. Pelkkä otsonointi poisti prosessivedestä 60 % COD:sta ja valkaisulaitoksen vedestä 28 %. Otsonointi oli tehokkaampi yhdistetyn jäteveden biologisen puhdistuksen (aktiivilieteprosessi, ASP) jälkikäsittelymenetelmänä kuin esikäsittelymenetelmänä (Taulukko 5.3). Otsonointi ei vähentänyt jäteveden myrkyllisyyttä.

Taulukko 5.3. Otsonointi yhdistettynä biologiseen puhdistukseen sellu- ja paperitehtaiden jätevesien käsittelyssä.

Käsittelyprosessi	Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)				Viite
		COD	AOX	Väri	Muut	
SBR + otsonointi	EFC- sulfaattisellu-tehdas	70	-	väritön	90–95 (BOD)	Ruas <i>et al.</i> 2007
Anaerobinen + aerobinen + O ₃	Valko- ja mustalipeä	43	-	91	-	Sevimli 2005
Anaerobinen + aerobinen + (O ₃ /H ₂ O ₂)		61–64	-	97	-	
BIO + H ₂ O ₂	Sellu- ja paperitehdas	-	34	24	5.1 (TOC)	Catalkaya <i>et al.</i> 2007
BIO + O ₃		-	80.2	91	29 (TOC)	
BIO + (O ₃ /H ₂ O ₂)		-	95	81.2	30.9 (TOC)	
MBR + otsonointi	RCF-tehdas	90	-	95	-	Merayo <i>et al.</i> 2013
ASP + O ₃	Sulfaattisellu- ja paperitehdas, valkaistu	81	-	-	-	Mainardis <i>et al.</i> 2020
O ₃ + ASP		46	-	-	-	

ASP = Aktiivilieteprosessi, SBR = Panosreaktori, MBR = Membraanibioreaktori, BIO = Biologinen puhdistus, RCF = Kierrätyskuitu, EFC = Alkuaineklooriton valkaaisu

Viime vuosina on julkaistu artikkeleita, joissa sellu- ja paperitehtaan jätevesien käsittelyn tertiääriseen vaiheeseen on käytetty katalyyttistä otsonointia. Katalyyttisessä otsonoinnissa huokoinen katalyyttimateriaali käynnistää otsonin hajoamisen, jolloin muodostuu hapettavia hydroksyyli-radikaaleja ($\cdot\text{OH}$) jotka voivat hajottaa jäteveden orgaanisia epäpuhtauksia. Katalyyttimateriaalin pinnalla on aktiivisia komponentteja (esim. TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), joiden vaikutuksesta otsonia hajoaa hydroksyyli-radikaaleiksi seuraavien reaktioiden seurauksena:



Lisäksi radikaali $\cdot\text{O}_2^-$ voi reagoida otsonin kanssa muodostaen lisää hydroksyyli-radikaaleja. (Liu *et al.* 2024)

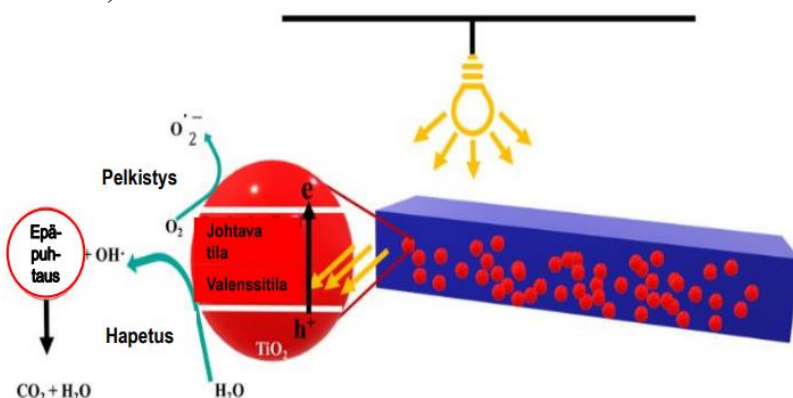
Zhou *et al.* (2022) käyttivät katalyyttimateriaalina TiO_2 :lla päällystettyä sienimäistä polyuretaanimateriaalia. Käsiteltävä jätevesi oli paperitehtaan anaerobisen käsittelyn effluenti.

Katalyyttisellä otsonoinilla saatiin poistettua 52 % COD:sta. Munir et al. (2023) käyttivät katalyyttimateriaalina Fe(II)sulfaatilla kyllästetty zeoliittia. Käsitteltävä jätevesi oli paperi- ja kartonkitehtaan suodatettu mustalipeäliuos, joka oli väriltään tumman ruskeaa ja jonka COD- ja TSS-kuorma oli suuri. Alkalisissa olosuhteissa 71 % COD:sta ja 89 % väristä saatiin poistettua katalyyttisellä otsonoinnilla. Liu et al. (2024) tutkimuksessa katalyyttimateriaalina toimi huokoinen keramsiitti, joka koostui pääasiassa SiO_2 :sta (53 %) ja sisälsi 11 % Al_2O_3 ja 5.7 % Fe_2O_3 sekä pieniä määriä muita metallioksiedeja. Jätevetenä oli kiinalaisen paperitehtaan jätevedenpuhdistamon sekundäärinen käsittelyn effluenti. Tulosten perusteella katalyyttinen otsonointi poisti 85.7 % COD:sta, 83.8 % BOD:sta, 83.9 % TN:sta, 66.9 % TP:sta ja 53.8 % $\text{NH}_4\text{-N}$:sta.

Otsonointi on yleisimmin käytetty AOPs-menetelmä yhdessä biologisten käsittelyprosessien kanssa. Otsonointia voidaan käyttää esikäsittelynä ennen biologista käsittelyä vähentämään BOD- ja COD-kuormitusta tai lisäkäsittelymenetelmänä biologisen käsittelyn jälkeen. Otsonoinnin huonoja puolia ovat joissakin tapauksissa otsonin ja sivutuotteiden väliset sekundaariset ei-toivotut reaktiot, joissa muodostuu uusia yhdisteitä, kuten ketoneja, orgaanisia happoja ja aldehydejä, joiden myrkyllisyys voi olla suurempi. Lisäksi otsonointi on melko kallis prosessi, ja sen on osoitettu olevan tehokkaampi värinpoistossa kuin kemiallisen hapenkulutuksen (COD) poistossa. (Hubbe et al. 2016)

5.2.3. Fotokatalyyttikäsittely

Fotokatalyyysi on jäteveden puhdistusmenetelmä, jossa reaktiivisia radikaaleja muodostetaan UV-valon ja puolijohdemateriaalin (yleisin TiO_2) avulla. Valoenergia vaikutuksesta puolijohdemateriaalissa elektroni siirtyy viritetylle tilalle jättäen jälkeensä positiivisesti varautuneen aukon (Kuva 5.4). Elektroni-aukko-parit reagoivat veden hapen kanssa muodostaen hydroksyyli- ($\cdot\text{OH}$) ja superoksidiradikaaleja ($\cdot\text{O}_2^-$). Hydroksyyli- ja superoksidiradikaalit reagoivat jäteveden huonosti biohajoavien yhdisteiden kanssa pilkkoen molekyylejä ja tehden niistä biohajoavampia. (Esmaeeli et al. 2023)



Kuva 5.4. Auringonvalon fotokatalyyttisen hapetuksen mekanismi syntetisoidulla nano- TiO_2 :lla. (Esmaeeli et al. 2023)

Jäteveden epäpuhtauksien poistamiseen fotokatalyyttisesti vaikuttavat puolijohdepintojen useat ominaisuudet, kuten pinta-ala, hiukkaskoko, viritetty tilan elinikä ja varauksensiirto-ominaisuudet. Puhdistustehokkuus riippuu myös liuoksen pH:sta. Fotokatalyyttisen prosessin tehokkuuteen vaikuttavat katalyytin nollavaraus piste (PZC) ja yhdisteiden pK_a :t. TiO_2 :n PZC on 6.25, mikä

tarkoittaa sitä, että se on positiivisesti varautunut tämän arvon alapuolelle ja negatiivisesti varautunut sen yläpuolella. Adsorption kannalta ei ole hyvä asia, jos sekä yhdiste että katalyytin pinta ovat molemmat joko negatiivisesti että positiivisesti varautuneita. pH:n noustessa katalyytti varautuu negatiivisesti ja sellu- ja paperitehtaiden jäteveden orgaanisten epäpuhtauksien, kuten kloorifenoliyhdisteiden, pintavaraus on negatiivinen pintavaraus, mikä vähentää fotokatalyyttisen prosessin tehokkuutta. Sen sijaan esim. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -katalyytin pinnalla on happamissa olosuhteissa positiivinen nettovaraus, kun taas orgaaniset epäpuhtaudet ovat negatiivisesti varautuneita, mikä johtaa parempaan valohajoamiseen tehokkuuteen. (Esmaeli *et al.* 2023)

Fotokatalyyttisten menetelmien on havaittu olevan tehokkaita hajottamaan ligniinistä peräisin olevia orgaanisia yhdisteitä, joita on tullut jäteveeseen sellun- ja paperinvalmistusprosesseista. Fotokatalyyssin on havaittu hajottavan tehokkaasti erityisesti jäteveden fenolisia yhdisteitä. (Hubbe *et al.* 2016) Fotokatalyyttikäsittelyä voidaan käyttää esikäsittelynä ennen biologista käsittelyä tai lisäkäsittelymenetelmänä biologisen käsittelyn jälkeen.

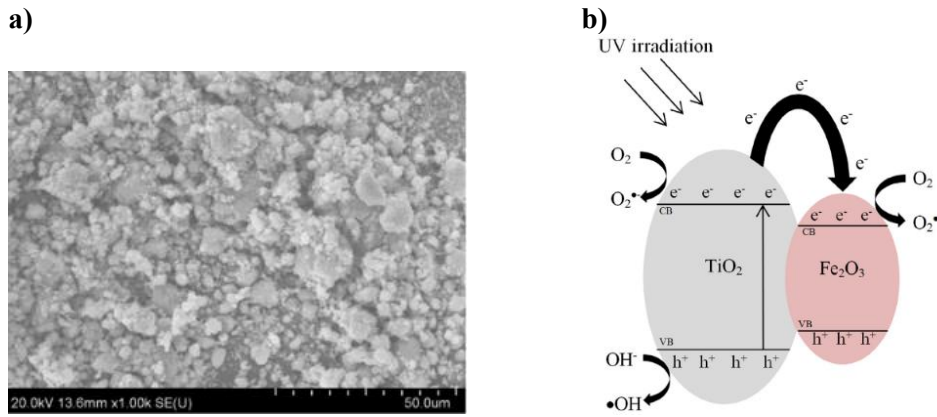
Merayo *et al.* (2013) tutkimuksessa pelkkä fotokatalyyttinen käsittely (UV/TiO₂) poisti 20–30 % COD:sta sekä sellutehtaan että RCF-tehtaan jätevesistä. Yhdistämällä se MBR-menetelmään COD:n poisto RCF-tehtaan jätevedestä nousi >80 %:iin, eikä riippunut oliko fotokatalyyttikäsittely ennen biologista puhdistusta vai sen jälkeen (Taulukko 5.4). Auringon valon käyttöä UV-valon sijasta sellu- ja paperitehtaiden jäteveden puhdistuksessa on myös tutkittu, koska sen käyttö on energiatehokkaampaa ja tulokset ovat olleet hyviä. (Hubbe *et al.* 2016)

Taulukko 5.4. Esimerkkejä fotokatalyyssin käytöstä sellu- ja paperitehtaiden jätevesien puhdistuksessa.

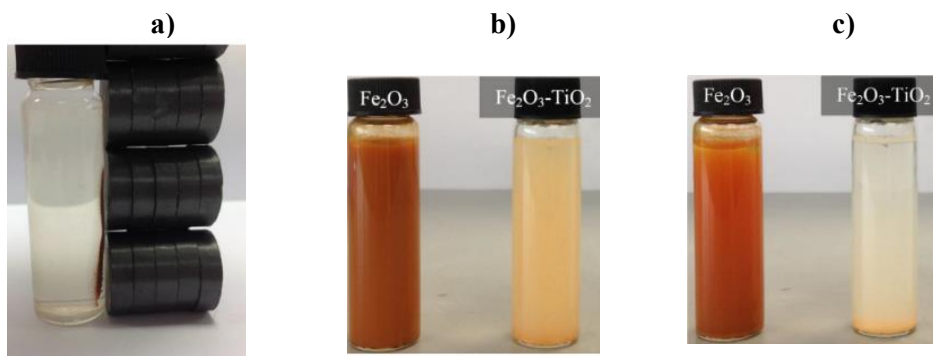
Käsittelyprosessi	Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)		Viite
		COD	Muut	
MBR + fotokatalyyssi (UV/TiO ₂)	RCF-tehdas	>80		Merayo <i>et al.</i> 2013
Koagulaati/flokkulaatio + fotokatalyyssi (UV/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂)	Sellu- ja paperitehdas	80.6		Subramonian <i>et al.</i> 2017
Koagulaati/flokkulaatio + fotokatalyyssi (UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂)	Paperitehdas	33.3	28.8 (TOC), 76.8 (fenolit)	Bulskaya <i>et al.</i> 2022
Fotokatalyyssi (Aurinko/CuO/Fe ₂ O ₃)	Sellu- ja paperitehdas: mustalipeä, kierrätetty jätevesi	65	60 (BOD), 70 (TSS)	Ananth <i>et al.</i> 2024
Fotokatalyyssi (Aurinko/TiO ₂ /MnO ₂) + membraanisuodatus	Synteettinen	70	98 (humus-hapot)	Mousa <i>et al.</i> 2025

MBR = Membraanibioreaktori, RCF = Kierrätyskuitu

Subramonian *et al.* (2017) käyttivät heterogeenista fotokatalyyssiä sellu- ja paperitehtaan jäteveden puhdistuksessa. Jätevesi käsiteltiin koagulaatio/flokkulaatiolla TSS:n poistamiseksi ennen fotokatalyyttikäsittelyä. Katalyyttimateriaalina oli huokoinen, magneettinen Fe₂O₃-TiO₂ (Kuva 5.5). Fotokatalyyttikäsittely poisti optimiolosuhteissa 80.6 % COD:sta (Taulukko 5.4). Käytetty katalyyttimateriaali voidaan erottaa joko magneettisesti tai sedimentoimalla (Kuva 5.6), ja regeneroida uudelleenkäyttöä varten. COD:n poistotehokkuutta voidaan parantaa lisäämällä reaktiivisia hapettimia (H₂O₂, BrO₃⁻, HOCl), joista tehokkain oli HOCl (COD-poisto 93.0 %).

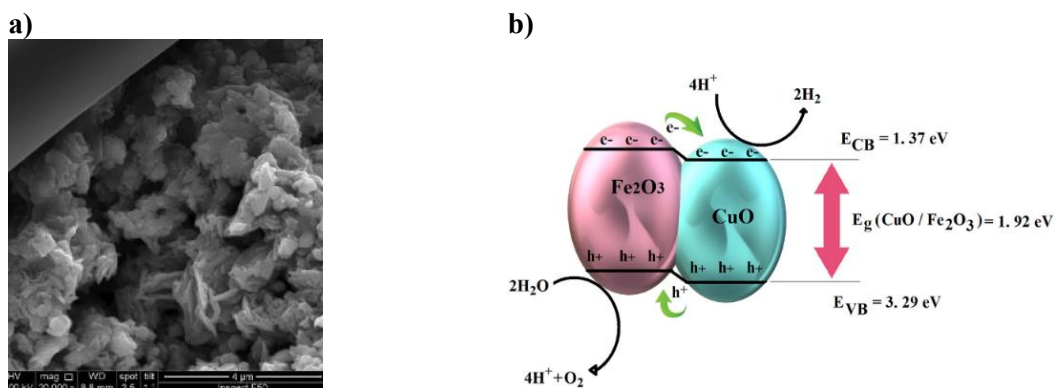


Kuva 5.5. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$:n elektronimikroskooppikuva (FESEM) ja b) fotokatalyyysin ehdotettu mekanismi (Subramonina *et al.* 2017).



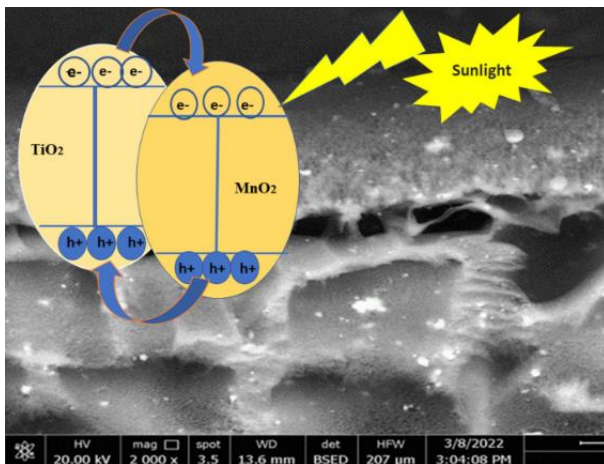
Kuva 5.6. a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$:n magneettinen erottaminen, b) Fe_2O_3 :n ja $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$:n sedimentaatio 0 min kuluttua ja c) 60 min kuluttua (mukaillen Subramonina *et al.* 2017).

Bulskaya *et al.* 2022 tutkivat paperitehtaan jäteveden käsittely heterogeenisellä fotokatalyyysillä. Jätevesi käsiteltiin koagulaatio/flokkulaatiolla ennen fotokatalyyysikäsittelyä. Katalyyttimateriaalina oli TiO_2 ja lisähapettimena H_2O_2 . Menetelmä toimi parhaiten fenoliyhdisteiden poistamisessa, mutta heikommin COD:n ja TOC:n poistossa (Taulukko 5.4). Ananth *et al.* 2024 tutkivat vedyntuotantoa sellu- ja paperitehtaan jätevesistä auringon valolla toimivan fotokatalyyysin avulla. Vedyntuotannon kannalta tehokkaimmaksi katalyyttimateriaaliksi osoittautui $\text{CuO/Fe}_2\text{O}_3$ (Kuva 5.7), joka tuotti 1000 ml H_2 /1000 ml jätevettä. Katalyyttimateriaali poisti jätevedestä 65 % COD:sta, 60 % BOD:sta, ja 70 % TSS:sta.



Kuva 5.7. a) $\text{CuO/Fe}_2\text{O}_3$:n elektronimikroskooppikuva ja b) vedyn tuotannon mekanismi fotokatalyyysillä paperitehtaan jätevedestä (Anath *et al.* 2024).

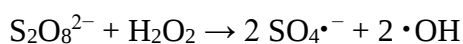
Mousa *et al.* (2025) tutkivat synteettisen sellu- ja paperitehtaan jäteveden puhdistamista $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ -nanopartikkeilla yhdistettynä membraaneihin (Kuva 5.8). Tämä tekniikka yhdistää auringon valolla toimivan fotokatalyysin membraanisuodatuksen. Humushapoista menetelmä poisti 98 %:ia ja COD:sta auringon valossa 70 % ja pimeässä 50 %.



Kuva 5.8. Fotokatalyysin mekanismi $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ -membraanin sisällä (Mousa *et al.* 2025).

5.2.4. Persulfaattihapetus

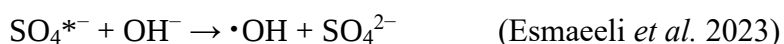
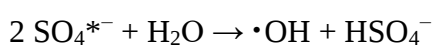
Persulfaattihapetus perustuu siihen, että persulfaatti-ionista ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) tai peroksimonosulfaatti-ionista (HSO_5^-) muodostuu sulfaattiradikaaleja $\text{SO}_4^{\bullet-}$ valon, lämmön, ultraäänen tai aktivaattorin (Fe^{2+} , H_2O_2) vaikutuksesta:



(Guvenc *et al.* 2021, Can-Güve *et al.* 2021, Tri *et al.* 2021, Jorge *et al.* 2023)

Sulfaattiradikaaleilla ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) on korkea redox-potentiaali ja pidempi elinikä ($3 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ s) kuin hydroksyyli-radikaaleilla ($\cdot\text{OH}$) ($2 \cdot 10^{-8}$ s) verrattuna, joten $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikaalit reagoivat todennäköisemmin orgaanisten epäpuhtauksien, kuten ligniiniyhdisteiden, kanssa. Toisaalta steerisistä syistä johtuen $\cdot\text{OH}$ -radikaalit reagoivat nopeammin orgaanisten yhdisteiden kanssa kuin $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikaalit. (Guvenc *et al.* 2021, Esmaeli *et al.* 2023)

Happamassa liuoksessa $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikaalit ovat dominoivia, mutta neutraalissa tai alkalisessa pH:ssa $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikaalit reagoivat tuottaen $\cdot\text{OH}$ -radikaaleja:



Lämpö- ja Fe^{2+} -aktivoinnin vaikutusta peroksidihapetuksen tehoon Turkkilaisen paperitehtaan jäteveden käsittelyssä on tutkittu. Näistä Fe^{2+} -aktivointi osoittautui tehokkaammaksi COD:n,

sameuden ja kalsiuminpoistossa (Taulukko 5.5). Sen sijaan lämpöaktivointi osoittautui tehokkaammaksi orgaanisten (humushapot ja fenolit) yhdisteiden osalta.

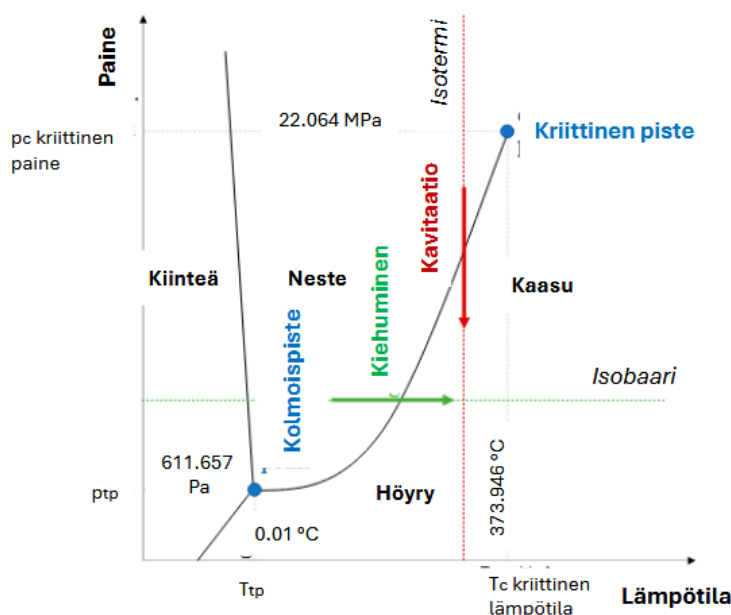
Taulukko 5.5. Esimerkkejä persulfaattihapetuksen käytöstä paperitehtaan jätevesien puhdistuksessa.

Aktivointi	Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)					Viite
		COD	Humus-hapot	Fenolit	Sameus	Ca	
Fe ²⁺ -aktivointi	Paperitehdas	70.9	-	-	99.4	-	Can-Güven <i>et al.</i> 2021
Lämpöaktivointi		56.1	-	-	98.9	-	
Fe ²⁺ -aktivointi	Paperitehdas	-	84.2	85.7	-	85.7	Cuvenc <i>et al.</i> 2021
Lämpöaktivointi		-	96.4	96.3	-	81.8	

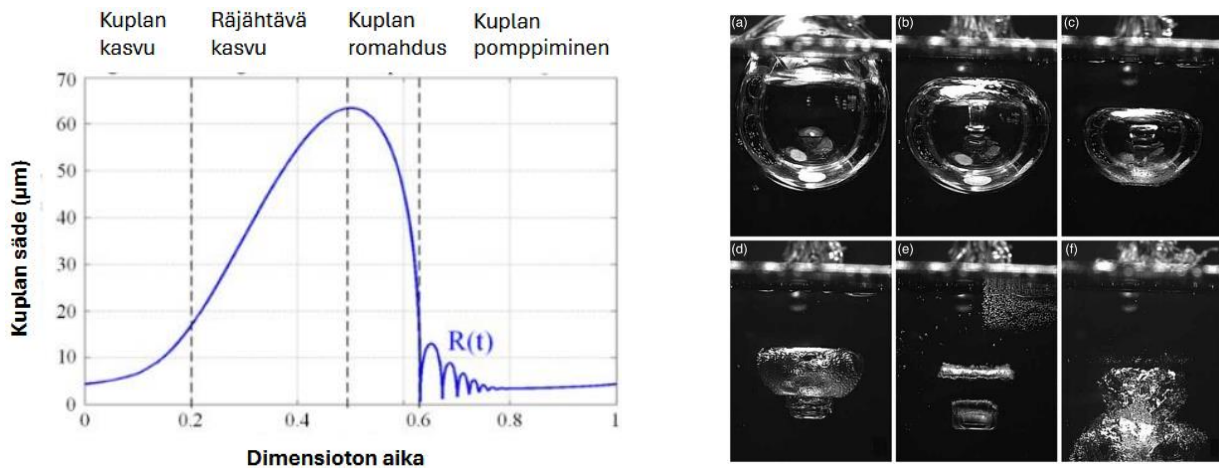
Persulfaattihapetuksen etuna on myös se, että hapetusreagenssit (kaliumpersulfaatti K₂S₂O₈ (KPS) ja kaliumperoksimonosulfaatti KHSO₅) ovat kiinteitä huoneenlämpötilassa, joten ne ovat vakaampia kuljetuksen ja säilytyksen aikana, ja liukenevat hyvin veteen. (Esmaeli *et al.* 2023)

5.2.5. Hydrodynaaminen kavitaatio (HC)

Hydrodynaaminen kavitaatio (HC, *Hydrodynamic Cavitation*) on höyrystymistä, jonka aiheuttaa paineen lasku vakiolämpötilassa. Tämä nopea faasimuutos nestemäisestä kaasumaiseen olomuotoon voi tapahtua, kun nesteen alkulämpötila on missä tahansa kolmoispistelämpötilan ja kriittisen lämpötilan välillä ja paine kyseisessä lämpötilassa on aluksi suurempi kuin höyrystymispaine (Kuva 5.9). Jos nämä ehdot täyttyvät, kavitaatiota tapahtuu, kun paikallinen paine nesteen sisällä laskee tyydyttyneen höyrin paineen alapuolelle. Seurauksena on kaasun liukenemiseen veteen, kavitaatiokuplan muodostumiseen ja kasvamiseen (Kuva 5.10). Nesteen virratessa paikallinen paine palautuu normaaliksi, ja sitten kavitaatiokuplat romahtavat, mikä johtaa lämpötilan ja paineen nopeaan nousuun. Nämä äärimmäistä olosuhteita voivat aiheuttaa vesimolekyylien kemiallisten sidosten katkeamisen, jolloin muodostuu hydroksyyli-radikaaleja, jotka voivat hapettaa jäteveden orgaanisia yhdisteitä. (Song *et al.* 2022, Esmaeli *et al.* 2023, Blagojevic *et al.* 2023)



Kuva 5.9. Kavitaatio selitettynä p-T-diagrammilla (mukaillen Blagojevic *et al.* 2023)



Kuva 5.10. Kavitaatiokuplan muodostuminen, kasvu ja romahtaminen. Kavitaatiokupla romahtaessa se taittuu itsensä päälle ja nesteen mikrosuihku lävistää sen romahtamisen aikana. (Blagovics *et al.* 2023, Song *et al.* 2022)

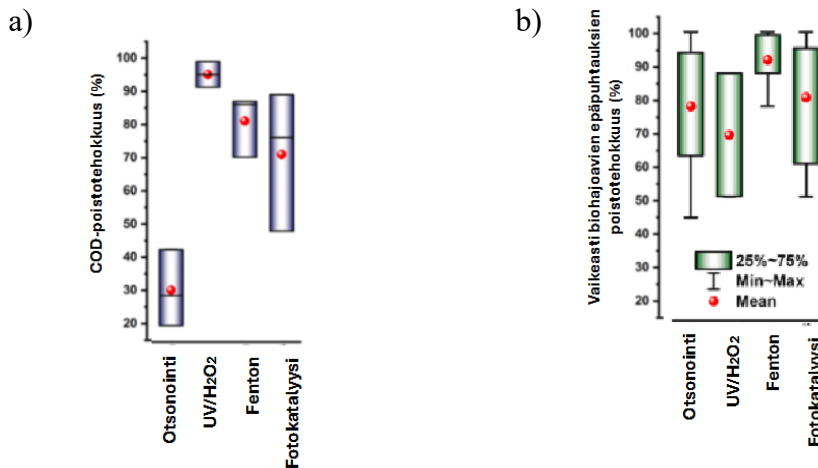
Hydrodynaamista kavitaatiota on käytetty jäteveden anaerobisen käsittelyn tehostamiseen. Sezun *et al.* (2019) tutkivat orgaanisen aineksen ja ravinteiden hajottamista ja ravinteiden vapauttamista sellu- ja paperitehtaan sekundäärisen puhdistuskäsittelyn lietteestä hydrodynaamisella kavitaatiolla. Blagojevics *et al.* (2023)

Jätevedenkäsittelyssä hydrodynaamisen kavitaation (HC) intensiteetti on alhainen, joten myös orgaanisten yhdisteiden hajoamisnopeudet ovat matalampia mihin hapetusmenetelmiin verrattuna. HC:n tehoa voidaan parantaa kytkemällä se muihin hapettimiin, kuten H_2O_2 :een, Fentonin reagenssiin ja otsoniin. Esimerkiksi hybridihoitomenetelmien $\text{HC}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_3$ ja $\text{HC}+\text{KPS}$ COD-poistotehokkuus oli minimissään 8.5 % ja maksimissaan 60.8 %. (Esmaeeli *et al.* 2023)

5.2.6. AOPs-menetelmien vertailua

Kuvassa 5.11 on vertailtu otsonoinnin, Fenton- ja foto-Fenton-prosessien sekä fotokatalyyysin poistotehokkuuksia COD:n ja vaikeasti biohajoavien yhdisteiden tapauksissa. Taulukossa 5.6 on esitetty yhteenveto eri AOPs-menetelmien eduista ja rajoituksista.

Reaktiivisilla typpiyhdisteillä (RN:t) on osoitettu olevan merkittävä rooli orgaanisten epäpuhtauksien muuttumisessa myrkyllisiksi sivutuotteiksi jätevedenkäsittelyn aikana. Typpiyhdisteiden reaktiossa voi muodostua $\text{NO}_3^\bullet$ -, $\text{NO}_2^\bullet$ - ja $\text{NO}^\bullet$ -radikaaleja, jotka pystyvät yhdistymään sellu- ja paperitehtaiden jäteveden epäpuhtauksien, kuten fenolijohdannaisien, kanssa. Myös jäteveden klooratut yhdisteet ja ligniini voivat reagoida typen radikaalien kanssa tuottaen vastaavia nitrosivutuotteita. (Esmaeeli *et al.* 2023)



Kuva 5.11. AOPs-menetelmien poistotehokkuuksia a) COD:lle ja b) vaikeasti biohajoaville epäpuhtauksille (mukailleen Gupta *et al.* 2022)

Taulukko 5.6. AOPs-menetelmien edut ja rajoitukset (Gupta *et al.* 2022, Esmaeeli *et al.* 2023)

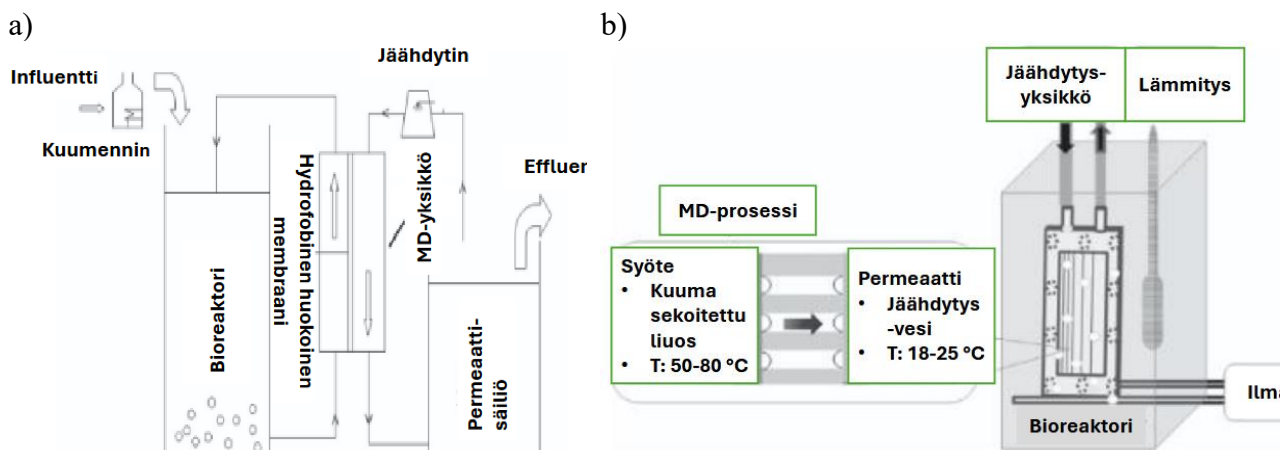
AOPs	Edut	Rajoitukset
Fenton	• Erittäin tehokas, koska osallisena radikaalireaktiot. • Poistaa tehokkaasti pysyviä mikroepäpuhtauksia (COD, ligniini). • Käytetään laajasti teollisuuden jätevesien käsittelyyn. • Yksinkertainen.	• Korkeat käyttö- ja ylläpitokustannukset. • Sivutuotteiden muodostuminen. • Tehoton emäksisille liuoksille. • Hidas reaktionopeus. • Metallipitoisen lietteen muodostuminen.
Foto-Fenton (UV/H ₂ O ₂)	• Korkeampi reaktiotehokkuus. • Poistaa tehokkaasti mikroepäpuhtauksia (COD, ligniini). • Voidaan käyttää yhdistetyissä järjestelmissä viimeistely-yksikkönä. • Yksinkertainen.	• Myrkyllisyys H₂O₂:n käytön seurauksena. • Sivu- ja välituotteiden muodostuminen. • Tehoton emäksisille liuoksille. • Hidas reaktionopeus. • Korkeat reagenssikustannukset. • Metallipitoisen lietteen muodostuminen.
Otsonointi	• Parempi tehokkuus ja reaktionopeus. • Poistaa tehokkaasti mikroepäpuhtauksia. • Tehokas värinpoisto ja jäteveden lisääntynyt biohajoavuus. • Stabiilimmat sivutuotteet. • Käytetään myös desinfiointiin.	• Selektiiviset reaktiot. • Korkea energiankulutus, käyttö- ja ylläpitokustannukset. • Myrkyllisten, genotoksisten sivutuotteiden muodostuminen. • Otsonin itsehajoaminen.
Fotokatalyysi	• Erittäin tehokas, koska osallisena radikaalireaktiot. • Poistaa tehokkaasti pysyviä ja kaikenlaisia mikroepäpuhtauksia. • Katalyyttiä voidaan käyttää. • Stabiilisuus. • Alhainen myrkyllisyys.	• Ei täydellinen yksikkö. • Korkeat käyttö- ja ylläpitokustannukset. • Sivutuotteiden muodostuminen.
Persulfaatti-hapetus	• Sulfaattiradikaalin pidempi elinikä. • Merkittävä COD:n poisto. • Hitaampi aktivaatiokinetiikka kuin H₂O₂:lla. • Laaja pH-alue.	• Korkeammat käyttökustannukset kuin H₂O₂:lla.

5.3. Membraanituslausbioreaktori (MDBR)

Membraanituslausbioreaktori (MDBR, *Membrane Distillation BioReactor*) on hybriditekniikka, joka yhdistää toisiinsa membraanibioreaktorin (MBR) ja membraanituslausprosessin (MD) korvaamalla MBR:n paineen avulla toimivat membraanit lämpötilaeron avulla toimivaan membraanituslaukseen (Taulukko 5.7). MDBR-laitteisto koostuu bioreaktorista ja MD-yksiköstä, jossa on hydrofobinen mikrohuokoinen membraanikalvo (Kuva 5.12). Influentin ja effluentin välillä, kalvon eri puolilla, on lämpötilagradientti (normaalisti $>30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Influentin lämpötila pidetään kuumennuksen avulla $> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa, joten bioreaktorin mikro-organismien tulee olla termofiilejä. Vesihöyry pystyy siirtymään kalvon lävitse ja tiivistyy vedeksi jäähtytyksen avulla. (Phattaranawik *et al.* 2008, Goh *et al.* 2015, Neoh *et al.* 2016, Kharraz *et al.* 2022) MD-yksikkö voi olla MDBR-laitteistossa joko ulkoisena yksikkönä (Kuva 5.12 a) tai bioreaktorin sisäisenä osana (Kuva 5.12 b). Lisäksi MD-yksiköstä on olemassa useita eri konfiguraatiota. (Goh *et al.* 2015, Kharraz *et al.* 2022)

Taulukko 5.7. MBR:n ja MDBR:n ominaisuuksien vertailua (Phattaranawik *et al.* 2008, Goh *et al.* 2016)

Ominaisuudet	MBR	MDBR
Ajava voima	Paine	Lämpötilaero normaalipaineessa
Membraani	Hydrofiilinen suositeltava	Hydrofobinen
Suodatus	Mikro- tai ultrasuodatus	Mikrosuodatus
Poisto	Epätäydellinen: mikrosuodatuksella $<50\%$ pienet orgaaniset yhdisteet ja virukset	100 % suolat, haihtumattomat orgaaniset yhdisteet ja mikro-organismit
Permeaatin laatu	Riippuu biologisesta aktiivisuudesta; TOC 3–10 ppm	Ei riipu biologisesta aktiivisuudesta, verrattavissa tislaukseen; TOC $< 0.8\text{ ppm}$
Epäorgaaniset yhdisteet	Suolat eivät poistu	Suolat poistetaan, menevät lietteeseen
Virtaus	10–30 l/m ² h	2–15 l/m ² h (55 $^{\circ}\text{C}$)
Membraanin eheyden seuranta	Partikkelinlaskuriteknikat, lasersameusseuranta, ajoittainen paineenvaihtelutesti	Johtokyvyn jatkuva seuranta



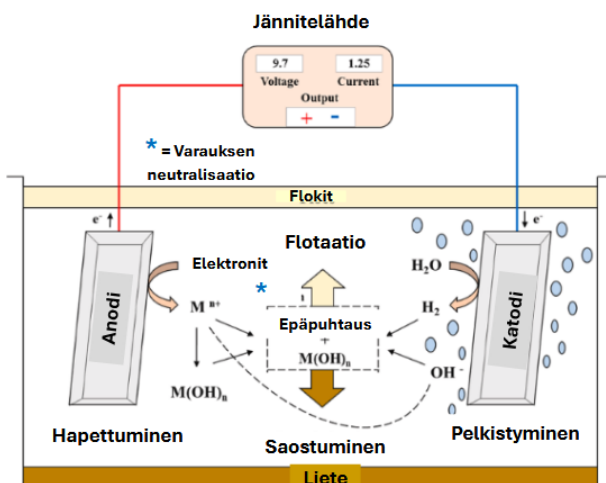
Kuva 5.12. Membraanituslauslaitteisto (MDBR): a) ulkoinen MD-yksikkö (mukaillen a) Neoh *et al.* 2016), b) sisäinen MD-yksikkö (mukaillen Goh *et al.* 2015)

MDBR:aa on testattu lähinnä synteettisillä jätevesillä ja yhdyskuntajätevesillä laboratorio- ja pilot-mittakaavassa (Kharraz *et al.* 2022). MDBR-laitteistolla voidaan tuottaa jätevedestä korkealaatuista vettä, koska orgaaniset yhdisteet ja suolat pystytään poistamaan tehokkaasti. MDBR:ssa lietteen tuotanto on vähäisempää MBR:aan verrattuna, mikä vähentää kalvon likaantumista. MDBR:n hukkalämpöä voidaan käyttää sähköntuotantoon, jolla voidaan kattaa MDBR-prosessiin tarvittavaa sähköntarvetta. (Neoh *et al.* 2016)

MDBR:n COD:n poistotehokkuus on jonkin verran alhaisempi kuin MBR:n ja tämä todennäköisesti johtuu siitä, että MDBR:n bioreaktorissa ei ole havaittu flokkeja muodostavia spesieksiä ja mikro-organismeja johtuen korkeammassa lämpötilasta. Korkeampi lämpötila ja haihtumattomien yhdisteiden kerääntyminen MDBR:n bioreaktorissa myös vähentää bakteerikasvustojen biodiversiteettiä. Korkeampi lämpötila vaikuttaa myös bioreaktorissa olevan liuoksen pH-arvoon ja happikaasun liukoisuuteen. (Goh *et al.* 2015) MDBR on vielä kehitysvaiheessa oleva menetelmä ja sen suuremman mittakaavan käyttöönotto vaatii vielä lisätutkimusta. (Kharraz *et al.* 2022)

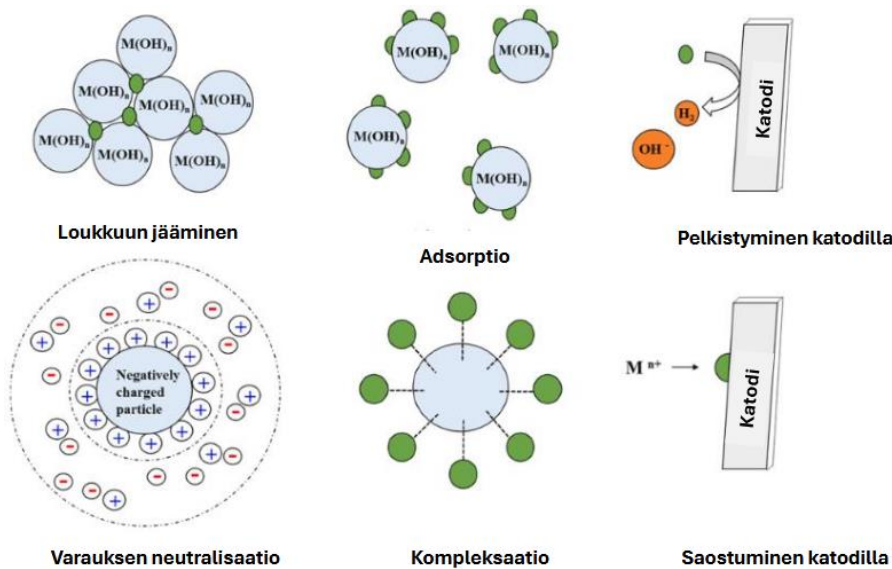
5.4. Elektrokoagulaatio (EC)

Elektrokoagulaatio (EC, *ElectroCoagulation*) on sähkökemiallinen käsittelymenetelmä, jota käytetään jätevesien puhdistukseen. EC-laitteisto (Kuva 5.13) koostuu elektrolyyttikennosta ja sarjasta metallielektrodeja (yleensä Fe tai Al), jotka on kytketty tasavirtavirtalähteeseen. Elektrolyyttiliuoksena toimii puhdistettava jätevesi. Anodimetallista liukenee sähkövirran vaikutuksesta metalli-ioneja (M^{n+}) ja vedestä muodostuu happikaasua (O_2). Katodilla muodostuu hydroksidi-ioneja (OH^-) ja vetykaasua (H_2). Metall- ja hydroksidi-ionit reagoivat keskenään muodostaen metallihydroksidia ($M_n(OH)_n$), joka toimii koagulanttina. (Das *et al.* 2022, Esmaeeli *et al.* 2023)



Kuva 5.13. Elektrokoagulaatiolaitteisto (mukaillen Das *et al.* 2022).

EC-kennossa jäteveden liuenneet tai suspendoituneet myrkylliset epäpuhtaudet hapettuvat vaarattomiksi välituotteiksi, varautuneet epäpuhtaudet neutraloituvat metallihydroksidin vaikutuksesta ja jäävät loukkuun tai adsorboituvat metallihydroksidiin (Kuva 5.14). Metallihydroksidi flokkiintuu ja elektrodeilla muodostuvat kaasut nostavat flokit liuoksen pinnalle, josta ne voidaan edelleen poistaa. (Das *et al.* 2022, Esmaeeli *et al.* 2023)



Kuva 5.14. Epäpuhtauksien hajoamismekanismi EC-prosessissa (mukaillen *Das et al.* 2022).

EC:tä on käytetty laajasti veden ja jäteveden käsittelyssä. EC poistaa sellu- ja paperitehtaiden jätevedestä COD:ia, AOX-yhdisteitä ja metalli-ioneja. Epäpuhtauksien poistoon EC:ssa vaikuttavat merkittävästi mm. käsittelyaika, käytetty virrantiheys ja potentiaali ja pH. EC-laitteisto yksinkertainen, pienikokoinen ja kykenee toimimaan muuttuvissa ympäristön lämpötiloissa ja paineissa. EC:n retentioajat ovat lyhyemmät, se tuottaa vähemmän mineraaleilla kyllästettyä lietettä ja parantaa mineraalien ja orgaanisten epäpuhtauksien adsorptiokykyä. EC:n energiatarvetta voidaan hallita lisäämällä NaCl:ia, joka lisää johtavuutta. Selektiivisyys ja soveltuvuus automatisointiin ovat EC:n muita etuja. (Esmaeli *et al.* 2023)

Izadi *et al.* (2018 b) tutkimuksessa EC osoittautui tehokkaaksi menetelmäksi poistaa COD:ia, TSS:aa, väriä ja ammoniumtyyppä kierrätyspaperitehtaan jätevedestä (Taulukko 5.8). EC-laitteistossa käytettiin alumiini- ja rautaelektrodeja. Kumar *et al.* tutkivat laboratoriomittakaavassa EC:n käyttöä primäärikäsittelystä tulevalla paperitehtaan jätevedellä ja olosuhteiden vaikutusta epäpuhtauksien poistoon ja lietteen muodostumiseen. Molemmat elektrodit oli valmistettu joko alumiinista (Kumar *et al.* 2018) tai teräksestä (Kumar *et al.* 2019 ja 2022). Optimiolosuhteissa EC poisti 68-82 % COD:sta ja 94-99 % väristä sekä 37-43 % TSS:sta ja 67-79 % TOC:sta (Taulukko 5.8).

Buzzini *et al.* (2006b) käyttivät sähkökemiallista hapetusta jälkikäsittelynä synteettisen valkaisemattoman sellutehtaan jäteveden puhdistuksessa UASB-reaktorilla (Taulukko 5.8). Anodi oli valmistettu $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$:sta ja katodi ruostumattomasta teräksestä. EC poisti 63 % COD:ista ja 96 % väristä, UASB poisti 80 % COD:sta, mutta ei väriä ja yhdistetty käsittely (UASB+EC) poisti 93 % COD:sta ja 96 % väristä. Elektrodimateriaalin vaikutusta poistotulokseen selvitettiin myöhemmässä tutkimuksessa (Buzzini *et al.* 2007b) ja ruostumattomasta teräksestä valmistetuilla elektrodeilla saatiin poistettua tehokkaammin COD:ia, mutta alumiinielektrodeilla väriä.

Zodi *et al.* (2011) tutkivat EC:n käyttöä tertiäärisenä poistomenetelmänä aktiivilieteprosessin (ASP) jälkeen ja elektrodimateriaalin vaikutusta huonosti biohajoavan COD:n ja arseenin (As) poistotehokkuuteen. Alumiinielektrodit osoittautuivat rautaelektrodeja tehokkaammiksi (Taulukko 5.8). Chopra *et al.* (2013) käyttivät Al-Fe-yhdistelmää elektrodeina paperitehtaan jäteveden puhdistuksessa. Qu *et al.* (2012) käyttivät elektrokoagulaatiota upotetun aerobisen MBR-reaktorin (SMBR) jälkikäsittelynä. Työelektrodina oli $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ -elektrodi ja vastaelektrodina

platinaelektrodi. Ilman elektrokoagulaatiota SMBR poisti TMP-tehtaan jätevedestä 88.6–92.3 % COD:sta ja yhdistettynä siihen 96.2–98.2 %. Vijayakumar *et al.* 2015 tutkivat metalli-ionien poistoa synteettisestä jätevedestä MBR- ja MBR+EC-menetelmillä ja havaitsivat, että pelkkä MBR poisti 60.9 % Cr, 53.2 % Cu ja 48.2 % Zn ja elektrokoagulaatio MBR:n jälkikäsittelynä tehosti metalli-ionien poistoa (Taulukko 5.8). Elektorkoagulaation käyttöä biologisen puhdistuksen jälkikäsittelynä on tutkittu erityyppisillä yhdyskunta ja teollisuuden jätevesillä (Al-Qodah *et al.* 2020).

Taulukko 5.8. Elektrokoagulaation käyttö jätevedenkäsittelyssä.

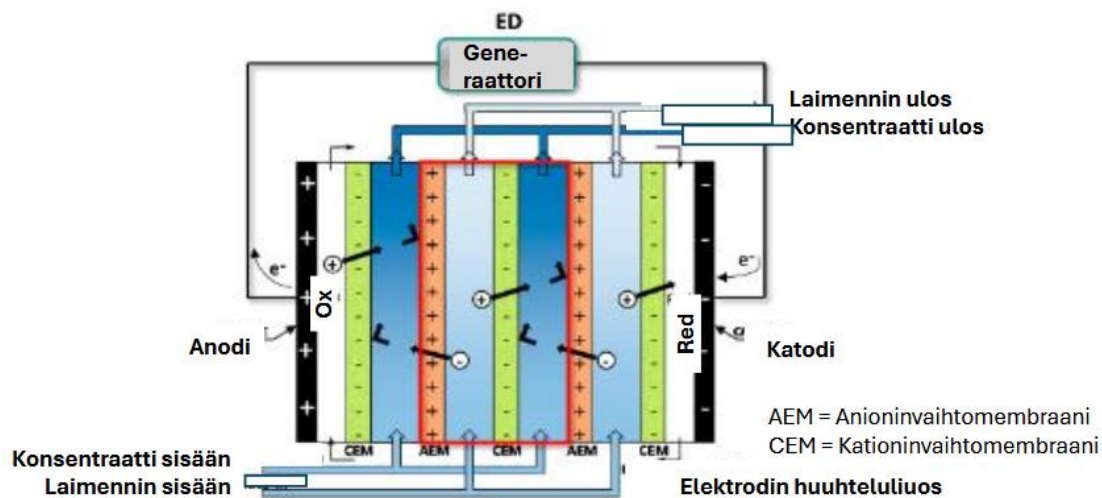
Käsittely-prosessi	Jäteveden lähde	Epäpuhtauksien poistotehokkuus (%)				Viite
		COD	Väri	TSS	Muut	
EC	RCF-tehdas	79.5	98.5	83.4	85.3 (NH ₄ -N)	Izadi <i>et al.</i> 2018b
EC	Paperitehtaan jätevesi primäärikäs. jälkeen	70	98	41	68 (TOC)	Kumar <i>et al.</i> 2018
EC	Paperitehtaan jätevesi primäärikäs. jälkeen	82	>99	43	79 (TOC)	Kumar <i>et al.</i> 2019
EC	Paperitehtaan jätevesi primäärikäs. jälkeen	68	94	37	67 (TOC)	Kumar <i>et al.</i> 2022
EC	Sulfaattisellutehdas, synteettinen	63	96		40 (TOC)	Buzzini <i>et al.</i> 2006b
UASB + EC	Sulfaattisellutehdas, synteettinen	93	96	-	-	Buzzini <i>et al.</i> 2006b
UASB + EC	Sulfaattisellutehdas, synteettinen	67	98	-	-	Buzzini <i>et al.</i> 2007b
UASB + EC	Sulfaattisellutehdas, synteettinen	82	84	-	-	Buzzini <i>et al.</i> 2007b
ASP + EC	Paperitehdas, Ranska	68	-	-	89.5 (As)	Zodi <i>et al.</i> 2011
ASP + EC	Paperitehdas, Ranska	41	-	-	86.8 (As)	Zodi <i>et al.</i> 2011
ASP + EC	Paperitehdas, Intia	74.4	-	-	70.9 (BOD) 81.5 (sameus)	Chopra <i>et al.</i> 2013
SMBR + EC	TMP-tehdas	96.2–98.2	100	-	-	Qu <i>et al.</i> 2012
MBR + EC	Synteettinen jätevesi	-	-	-	98.6 (Cr), 97.5 (Cu), 93.5 (Zn)	Vijayakumar <i>et al.</i> 2015

EC = Elektrokoagulaatio, RCF = Kierrätyskuitu, UASB = Anaerobinen ylösvirtaus-lietepetireaktori, ASP = Aktiivilieteprosessi, MBR= Membraanibioreaktori, SMBR = Upotettu membraanibioreaktori

EC-prosessin käyttöön liittyy muutamia rajoituksia, kuten uhrautuvien anodien nopea kuluminen, mikä johtaa niiden säännölliseen vaihtamiseen ja prosessin tehokkuuden heikkenemiseen elektrodin passivoitumisen vuoksi. Lisäksi käsitellyssä näytteessä syntyvät flokit sisältävät runsaasti metalli-ioneja, joita ei voida päästää suoraan ympäristöön, mikä vaatii lisäjälkikäsittelymenetelmän. (Das *et al.* 2022).

5.5. Elektrodialyysi (ED)

Elektrodialyysi (ED) on sähkökentän vaikutuksesta tapahtuva kalvoerotusprosessi, jossa ionit kuljetetaan selektiivisesti ioninvaihtokalvojen lävitse liuoksesta toiseen. ED-laitteistossa on anodin ja katodin välillä kationinvaihtomembraanien (CEM, *Cation-Exchange Membranes*) ja anioninvaihtomembraanien (AEM, *Anion-Exchange Membranes*) kalvojen erottamia tiloja (Kuva 5.15) Sähkövirran vaikutuksesta ionien siirtyessä tilasta toiseen ioninen pitoisuus kasvaa joissakin tiloissa ja pienenee joissakin. Tällöin saadaan kaksi effluenttivirtaa, joissa ionien pitoisuudet poikkeavat toisistaan. ED-menetelmää voidaan käyttää mm. konsentrintointiin, suolojen ja raskasmetallien poistoon, varauksellisten orgaanisten yhdisteiden poistoon (esim. orgaaniset hapot) ja talteenottoon sekä ravinteiden talteenottoon. (Gurreri *et al.* 2020)



Kuva 5.15. Elektrodialyysilaitteisto (ED) (mukaillen Gurreri *et al.* 2020)

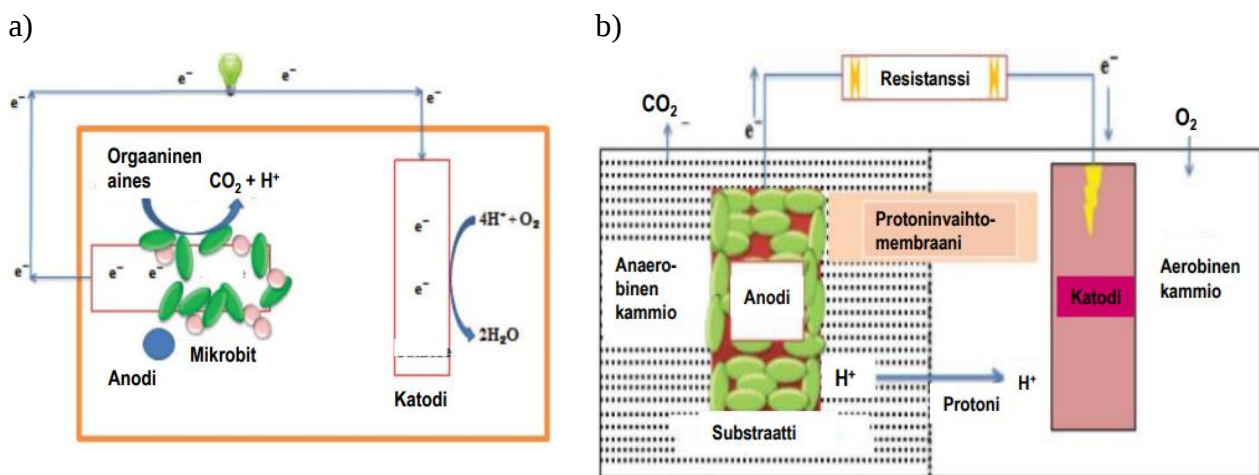
Elektrodialyysiä on testattu hyvin erityyppisillä teollisilla jätevesillä ja effluenteilla sekä yhdyskuntajätevesillä ja maatalouden jätevesille (Gurreri *et al.* 2020). Pfromm (1997) käytti ED:tä korroosiota aiheuttavan kloridi-ionin jatkuvatoimiseen poistoon sulfaattisellu- ja paperitehtaan prosessivedestä laboratoriomittakaavassa. Tutkimuksessa kloridi-ionit saatiin erotettua selektiivisesti sulfaatti-ioneista. Nataraj *et al.* (2007) yhdistivät ED:n mikrosuodatukseen ja tutkivat epäpuhtauksien poistoa intialaisen paperitehtaan jätevedestä pilot-mittakaavassa. Liuenneesta kiintoaineesta saatiin poistettua 96 %, ligniinistä 90 %, kalsiumista 80 %, natriumista ja kloridista 95 %.

Gonzales-Vogel *et al.* (2021) tutkivat suolojen poistoa sellutehtaan suljetusta vesikierrosta pulssi-ED-laitteistolla pilot-mittakaavassa. Syötteenä oli tertiäärinen vedenkäsittelyn effluentti ja käsitelty vesi syötettiin takaisin prosessiin. Pulssit saatiin aikaan vaihtamalla napaisuutta 15 minuutin välein 10 ms:ksi, mikä vähensi membraanin tukkeutumista. Suoloista saatiin poistettua pulssi-ED:llä 92 %. Weisz *et al.* (2024) tutkivat ED:n soveltuvuutta ammoniumtypen keräämiseen yhdyskuntajätevedestä ja sellu- ja paperitehtaan jätevedestä laboratoriomittakaavassa. Ammoniumtypen poistotehokkuus jätevesistä oli yli 85 % ja ammoniumtypestä saatiin talteen 25–95 %.

5.6. Mikrobinen polttokenno (MFC)

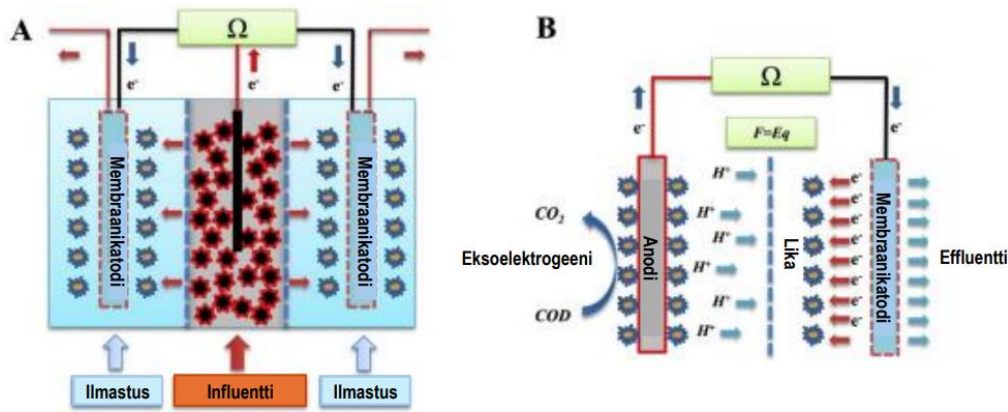
Mikrobinen polttokenno (MFC, *Microbial Fuel Cell*) on bioreaktorilaite, joka muuntaa kemiallista energiaa suoraan sähköenergiaksi sähkökemiallisten ja biokemiallisten entsyymaattisten reaktioiden avulla. Anaerobinen anodiosasto on tärkeä osa MFC:tä; orgaanisen substratin hajoaminen tapahtuu tässä osastossa (Kuva 5.16). Fotosynteettisiä bakteereja ja mikroleviä käytetään myös elektronien tuotantoon anodiosastossa. Pelkistysreaktiot suoritetaan katodikammiossa. Elektronit kulkeutuvat anodikammioista aerobiseen katodikammioon ulkoisen sähköpiirin avulla, ja elektronit ja protonit yhdistyvät uudelleen katodielektrodin pinnalla. Mikrobit ja abioottiset katalyytit auttavat hapen pelkistysreaktiossa, mikä johtaa vesimolekyylien muodostumiseen. (Singh *et al.* 2019)

MCF-kennoja on olemassa useita eri tyyppisiä. Yksikammio-MFC-laitteistossa (Kuva 5.16 a) sekä anodi että katodi ovat samassa kammiossa. Sillä on saavutettu 92–98 % COD-poisto, mutta laitteiston huonona puolena on happamuuden kasvu mikrobisen toiminnan tuloksena. Kaksikammio-MFC-laitteistossa (Kuva 5.16 b) anodi- ja katodikammiot on erotettu toisistaan membraanilla ja elektronien siirto kammioista toiseen tapahtuu esim. suolasillan välityksellä. Kaksikammio-MFC:stä on olemassa myös ylösvirtaus-MFC-versio ja useita MFC-kennoja voidaan kytkeä yhteen joko rinnakkain tai sarjassa. (Singh *et al.* 2019)



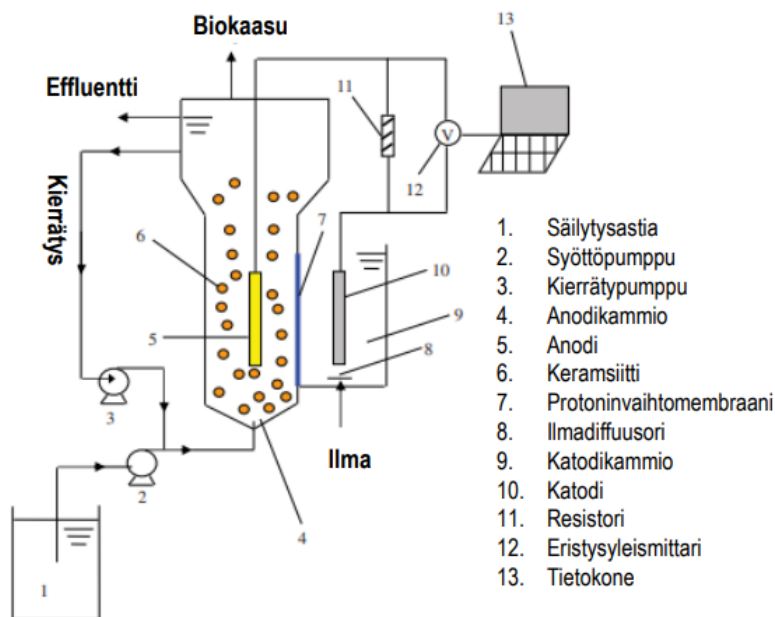
Kuva 5.16. MFC-laitteisto a) yksikammioinen ja b) kaksikammioinen (mukaillen Singh *et al.* 2019).

MFC-kennoja voidaan siis käyttää sekä jäteveden puhdistukseen että biosähköntuottamiseen. Liu *et al.* 2014 yhdistivät MBR:n ja MFC:n toisiinsa tutkiessaan sähköntuotantoa, keinotekoisen jäteveden puhdistusta ja membraanin likaantumista. Reaktori (Kuva 5.17 A) oli erotettu kolmeen kammioon huokoisilla polymetyylimetakrylaattikalvoilla. Keskimmäinen anaerobinen osa ($V = 2$ l) oli täytetty grafiittigranuloilla, jotka toimivat anodina. Laitteistossa oli kaksi aerobista katodikammiota ($V = 4.1$ l), joissa oli ruostumattomasta teräsverkosta valmistettu membraaniyksikkö. Anodiyksikköön lisättiin biolietettä ja ravinteita (1 viikko), jonka jälkeen katodiyksiköihin toisen tyyppistä lietettä. Tämän jälkeen reaktoriin johdettiin jätevettä. Tulosten perusteella hybridilaitteisto soveltui COD:n ammoniumtyyppien ja fosforin poistamiseen. MFC:n kytkeminen vähensi MBR:n membraanin likaantumista merkittävästi. Sähköntuotantoon vaikuttivat pääasiassa lietteen ominaisuudet katodikammion ilmastus. (Liu *et al.* 2014)



Kuva 5.17. a) MBR-MFC-reaktorin rakenne ja b) toimintamekanismi (mukaillen Liu *et al.* 2014)

Chen *et al.* 2020 esittelivät anaerobisen MBBR-MFC-reaktorin samanaikaiseen biosähköntuotantoon ja paperitehtaan jäteveden käsittelyyn. Tutkimukseen rakennettiin kaksi muuten identtistä reaktoria, joista toisessa oli anodikammiossa keramsiittia (Kuva 5.18) ja toisessa ei. Jätevesi oli peräisin paperia ja kartonkia valmistavalta tehtaalta ja anaerobinen bioliete oli peräisin paikallisen yhdyskuntajätevedenpuhdistamon anaerobisesta altaasta. Keramsiittia sisältänyt reaktori tuotti paremmin biosähköä ja poisti tehokkaammin COD:ia (65.6 % keramsiitilla ja 51.3 % ilman sitä).

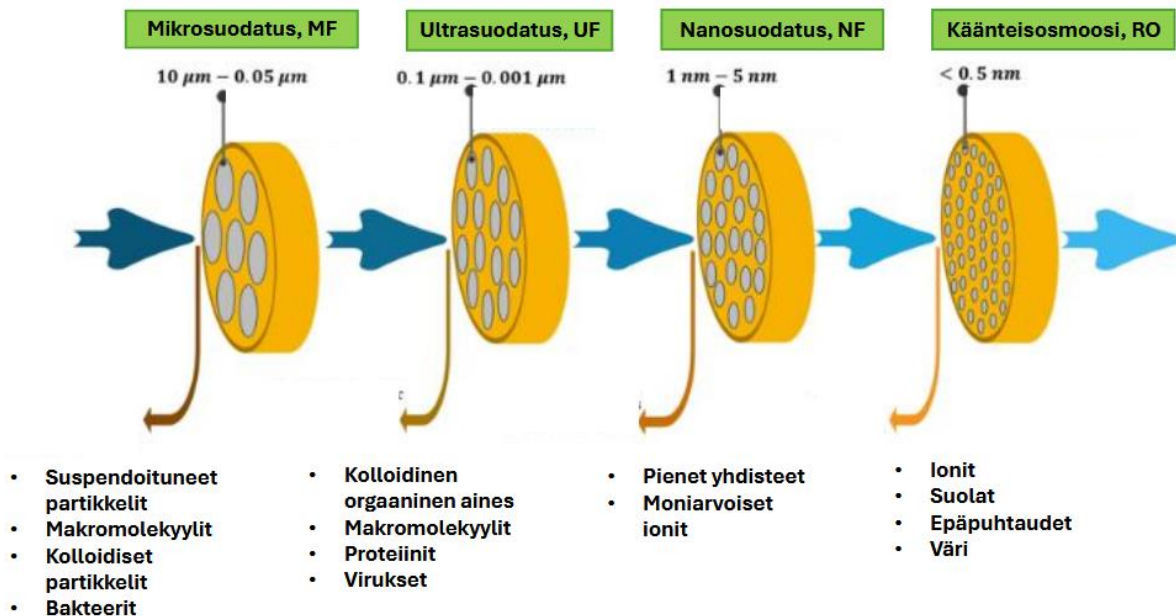


Kuva 5.18. MBBR-MFC-laitteisto (mukaillen Chen *et al.* 2020)

Srivastava *et al.* (2023) tutkivat sellu- ja paperitehtaan jäteveden monimutkaisten orgaanisten yhdisteiden (mm. ligniinin) muuttamista MCF:lla pienemmiksi aromaattisiksi tai alifaattisiksi yhdisteiksi, joilla on kaupallista arvoa. MCF:aa on myös käytetty suolapoistoon vedestä (Singh *et al.* 2019).

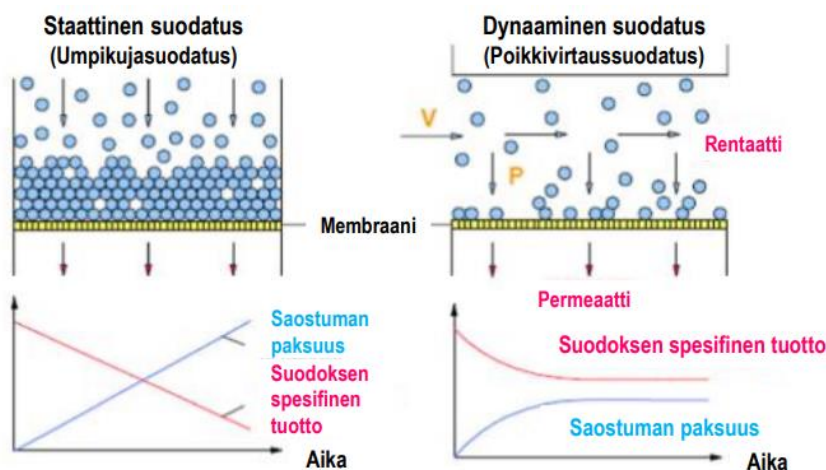
5.7. Membraanisuodatus

Membraanisuodatus on käytetty jätevedenkäsittelyn tertiäärisessä vaiheessa parantamaan tiettyjen epäpuhtauksien puhdistustehoa. Membraanisuodatus tekniikat luokitellaan membraanikalvon huokoskoon (Kuva 5.19) mukaan neljään ryhmään: mikrosuodatus (MF, *MicroFiltration*), ultrasuodatus (UF, *Ultrafiltration*), nanosuodatus (NF, *NanoFiltration*) ja käänteisosmoosi (RO, *Reverse Osmosis*). Membraanikalvon huokoskoko ratkaisee sen, minkä kokoisia yhdisteitä, partikkeleita tai epäpuhtauksia suodatuksella saadaan poistettua. (Abdel-Fatah 2018, Esmaeeli *et al.* 2023)



Kuva 5.19. Membraanisuodatus (mukaillen Esmaeeli *et al.* 2023)

Membraanisuodatuksessa käytetään yleensä joko staattista tai dynaamista suodatusta (Kuva 5.20) (Abdel-Fatah 2018). Membraanikalvojen pääasialliset materiaalityypit ovat joko polymeeri- tai keraamiset kalvot. Molemmilla on omat hyvät ja huonot puolensa. Likaantuneiden keraamisten kalvojen puhdistuksessa voi käyttää voimakkaampia puhdistusmenetelmiä kuin polymeerikalvojen. Toisaalta keraamiset kalvot ovat kalliimpia ja niillä on alahaisempi pakkaustiheys kuin polymeerikalvoilla. (Esmaeeli *et al.* 2023)



Kuva 5.20. Membraanisuodatuksen konfiguraatiot (Abdel-Fatah 2018)

Mikrosuodatus (MF) käytetään yleensä esisuodatusvaiheena ennen muita suodatusmenetelmiä. MF poistaa suspendoitunutta kiintoainesta ja vähentää seuraavien vaiheiden kalvojen likaantumista. Ultrasuodatus (UF) poistaa jätevedestä suurikokoisia molekyylejä ja kolloidisia orgaanisia yhdisteitä. UF:lla voidaan poistaa sellaisia yhdisteitä, jotka läpäisevät MF-kalvon (esim. ligniini). Nanosuodatus vähentää merkittävästi orgaanisia yhdisteitä, mukaan lukien myrkylliset yhdisteet, ja haitallisia metalleja. Paperivalmistuksessa NF:ää voidaan käyttää prosessivesien puhdistukseen kierrätystä varten ja ligniinin talteenottoon prosessiliuoksista. Käänteisosmoosikalvo (RO) voi poistaa lähes kaikki epäorgaaniset epäpuhtaudet jätevedestä sekä useimmat liuenneet ionit, suolat ja värin. RO tarvitsee korkean paineen toimiakseen, koska kalvon aukot ovat pieniä (<0.5 nm). (Esmaeeli *et al.* 2023)

Bartels *et al.* (2014) tutkivat UF:n, NF:n ja niiden kombinaation UF-NF soveltuvuutta sellu- ja paperitehtaan jätevedenpuhdistuslaitoksen effluentin värinpoistoon. UF-membraani oli valmistettu polyeetterisulfonista ja NF-membraani sulfonidusta polyeetterisulfonista. Tutkimuksessa NF-membraanin havaittiin tukkeutuvan helposti. Kun suodatuksessa käytettiin UF-NF-yhdistelmää, niin kalvon likaantuminen väheni huomattavasti ja väri saatiin poistettua tehokkaasti (99.8 %) (Taulukko 5.9). Epäorgaanisista ioneista saatiin poistettua NF:lla n. 50 %. (Bartels *et al.* 2014)

Taulukko 5.9. Esimerkki membraanisuodatusmenetelmien poistotehokkuuksista sellu- ja paperitehtaan jätevedelle (Bartels *et al.* 2014)

Parametri	Poistotehokkuus (%)		
	UF	NF	UF-NF
TOC	8.6	90.0	90.8
TSS	>42.5	-	>42.5
TDS	17.8	49.5	58.5
Väri	0	99.8	99.9
Na ⁺	-	48.5	-
Ca ²⁺	-	95.0	-
CO ₃ ²⁻	-	60.8	-
SO ₄ ²⁻	-	88.2	-
Cl ⁻	-	7.4	-
Silikaatti	-	26.3	-

Cainglet *et al.* (2021) tutkivat UF:n potentiaalia kierrätyspaperitehtaan suljetun vesikierron prosessiveden puhdistuksessa. COD:sta saatiin poistettu 47 % ja korkean kuormituksen havaittiin aiheuttavan kalvon likaantumista. UF-membraani oli valmistettu polyeetterisulfonista. Cabral *et al.* (2022) tutkivat MF:n ja UF:n tehokkuutta paperitehtaan paperikoneelta tulevan prosessiveden (COD 810 mg/l, TSS 27 mg/l, väri 948 uC, sameus 226 NTU) puhdistuksessa ja havaitsivat, että molemmat tekniikat poistivat väristä 97 % ja sameudesta 99 %. COD:sta MF poisti 78.3 % ja NF 82.8 %. Merkittävin ero oli liuoksen virtausnopeudessa, joka oli merkittävästi suurempi MF:lla. MF-membraani oli valmistettu polyeetteri-imidistä ja UF-membraani polyeetterisulfonista. Dagar *et al.* (2023) tutkivat UF:n ja UF-RO-membraaniprosessien soveltuvuutta maatalouden sivuvirtoja käyttävän sellu- ja paperitehtaan jätevesien puhdistukseen. Jätevesi oli tehtaan jätevedenpuhdistamon sekundääriseen vaiheeseen effluentti. UF-membraani oli valmistettu polyeetterisulfonista ja RO-membraani polypropyleenistä. UF-suodatus yksinään ei poistanut tehokkaasti TDS:ia, COD:ia ja BOD:ia (poisto <22 %), mutta UF-RO-suodatus poisti niistä >88 %.

Chen *et al.* (2025) tutkivat RO:n ja RO:n ja muiden membraanisuodatustekniikoiden yhdistelmien poistotehokkuuksia jätevedenkäsittelyn effluentin puhdistuksessa. Jätevesieffluentti oli peräisin sellu- ja paperitehtaan jätevedenpuhdistamolta, jossa jätevesi oli käynyt läpi anaerobisen-aerobisen biologisen puhdistuksen ja Fenton-käsittelyn. RO-membraani oli valmistettu selluloosasetaatista ja MF-, UF- ja NF-membraanit polyamidista. UF- ja NF-esisuodatuksen havaittiin parantavan RO:n poistotehokkuutta merkittävästi (Taulukko 5.10). Esisuodatus vähensi RO-kalvojen likaantumista.

Taulukko 5.10. Membraanisuodatusmenetelmien poistotehokkuuksia sellu- ja paperitehtaan jätevedenkäsittelyn effluentille (Chen *et al.* 2025)

Parametri	Poistotehokkuus (%)			
	RO	MF-RO	UF-RO	NF-RO
COD	81.90	82.81	95.48	95.93
Sameus	93.84	95.07	97.95	98.49
Väri	96.36	96.51	96.80	98.76
TDS	75.49	81.23	89.33	93.24
Fe	98.51	99.85	99.85	99.93
Ca	93.93	95.92	98.97	99.97
Mg	94.18	99.89	99.89	99.96
K	99.35	99.83	99.90	99.93
Na	97.39	99.83	99.61	99.7

Membraanisuodatustekniikoiden hyviä puolia ovat pieni tilavaatimus, partikkeleiden, suspendoituneen kiintoaineen, mikrobien, haihtuvien yhdisteiden, fenoleiden, syanidin jne. tehokas poisto. Membraanisuodatustekniikoiden huonona puolena on membraanin tukkeutuminen ja jatkuva puhdistaminen, korkeat huolto- ja käyttökustannukset. (Patel *et al.* 2021)

6. POHDINTA

Yksi keskeisimmistä vesistöihin laskettavien sellu- ja paperitehtaiden jätevesien kuormitustekijöistä on orgaanisen aineksen aiheuttama hapenkulutus (Ojanen 2008, PP-BREF 2015). Orgaaninen aines kuluttaa veteen liuenutta happea, kun vedessä elävät bakteerit hajottavat sitä. Jos hapenkulutus on suuri, vesistössä saattaa erityisesti jääpeitteen alla aiheutua happikatoa. Veden liunneen hapen väheneminen voi aiheuttaa pohjalietteen anaerobiset olosuhteet, mikä voi johtaa erittäin myrkyllisen rikkivedyn muodostumiseen. (von Sperling 2007) Monet AOX-yhdisteet ovat suhteellisen pysyviä ja niillä on pitkä puoliintumisaika. Matalan molekyylimassan ($M < 100$ g/mol) AOX-yhdisteet ovat haitallisia, koska ne ovat hydrofobisia ja läpäisevät solukalvot helposti. AOX-yhdisteet kerääntyvät rasvakudokseen ja yhdisteiden myrkyllisyys voi johtaa esim. perimämuutoksiin ja elinvarioihin. Korkean molekyylimassan ($M > 100$ g/mol) AOX-yhdisteiden ei ole havaittu juurikaan vaikuttavan biologisiin toimintoihin. (Savant *et al.* 2006, Goto *et al.* 2023)

Jäteveden kiintoaine aiheuttaa ongelmia jätevedenpuhdistuslaitoksella ja jos sitä kulkeutuu vastaanottavana vesistöön, se aiheuttaa veden samentumista sekä rantojen ja pohjasedimentin liettymistä (Laitinen *et al.* 2014). Jätevedessä oleva suspendoitunut kiintoaine (TSS) voi estää valon kulkua ja häiritä vesieliöiden hengitystä. (Hubbe *et al.* 2016) Vesistöihin 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).

Sellu- ja paperitehtaiden jätevesissä voi myös olla puusta liuenneita metalleja ja prosesseista peräisin olevia huonosti biohajoavia kompleksoivia yhdisteitä (kelaattorit). Puusta, prosessikemikaaleista ja laitteistojen korroosiosta peräisin olevia metalli-ioneja joutuu jäteveeseen ja jäteveden mukana vastaanottavaan vesistöön. Varsinkin raskasmetallit ovat eliöstölle myrkyllisiä. Kelaattoreita käytetään prosesseja häiritsevien metallien sitomiseen ja yleisimmin käytettyjä ovat EDTA (etyleenidiamiinitetraetikkahappo) ja DTPA (dietyleenitriamiini-pentaetikkahappo). Muodostuneet metallikompleksit ovat stabiileja, inaktiivisia ja vesiliukoisia, mikä on prosessien toimivuuden kannalta hyvä asia ja ne saadaan pestyä pois massasta. Toisaalta EDTA:n ja DTPA:n ongelmana on niiden ja niiden metallikompleksien vesiliukoisuus, suuri pysyvyys ja biohajoamattomuus. Kun kelaattorit ja niiden metallikompleksit 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 DTPA:ta havaitaan yleensä vain purkupisteen läheisyydessä (Sillanpää *et al.* 1996, PP-BREF 2015). Euroopan unionin REACH-säädöksessä DTPA ja EDTA on luokiteltu lisääntymiselle myrkyllisiksi, teratogeenisiksi kemikaaleiksi. Tutkimusten perusteella EDTA:lla ja DTPA:lla ei ole juurikaan havaittu akuuttia toksisuutta eliöille ja koska metallikelaatit ovat hyvin pysyviä, kelaattorit saattavat vähentää ympäristölle haitallisten veteen liuenneiden metallien toksisuutta. Toisaalta vedessä oleva vapaa EDTA ja DTPA voi kompleksoida sedimentissä olevia haitallisia/myrkyllisiä siirtymämetalleja ja saattaa ne liukoiseen muotoon, jolloin ne voivat esimerkiksi päätyä pohjaveteen ja sitä kautta juomaveteen. Lisäksi niiden käyttö lisää myös jäteveden typpipäästöjä, koska EDTA- ja DTPA-molekyyleissä on typpeä. (Staffas *et al.* 2017, Goto *et al.* 2023)

Sellu- ja paperitehtaiden jätevesien 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 haitallista makeanveden vesieliöstölle, mutta myrkyllisyys lisääntyy, jos siitä muodostuu rikkivetyä mikrobiologisen pelkistyksen kautta. (Elphick *et al.* 2011, Ekholm *et al.* 2020, Vehmaanperä *et al.* 2022) Rikkivety 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).

Jäteveden sisältämät värilliset yhdisteet voivat vaikuttaa negatiivisesti vastaanottavassa vesistössä eläviin lajeihin, koska veden läpinäkyvyys heikkenee. 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 jätevedet sisältävät siis erittäin suuren joukon erityyppisiä kemiallisia yhdisteitä, joten niiden poistaminen vaatii useiden toimintamekanismiltaan erilaisten puhdistusmenetelmien käyttämistä. Käytössä olevat hybridipuhdistustekniikat poistavat 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 puitedirektiivissä asetettu vesien hyvä tila tultaisiin saavuttamaan määräaikaan mennessä. Vedenkäytön vähentäminen ja tehokkuuden parantaminen ovat avainasemassa teollisuuden vesirasituksen hillitsemisessä. Vaikka teollisuuden päästöt ovat vähentyneet, niin pinta- ja pohjavesien tila ei ole kohentunut riittävästi, jotta EU:n vesipolitiikan puitedirektiivissä asetettu vesien hyvä tila tultaisiin saavuttamaan määräaikaan (v. 2027) mennessä. 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 siis tarvetta.

KIRJALLISUUSVIITTEET

- Abdel-Fatah, M.A., "Nanofiltration system and its applications in wastewater treatment: review article", *Ain Shams Engin. J.*, 9 (2018) 3077-3092. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001>
- Abedinzaleh, N., Shariat, M., Monavari, S.M., Pendasteh, A., "Evaluation of color and COD removal by Fenton from biologically (SBR) pre-treated pulp and paper wastewater", *Process Saf. Environ. Prot.*, 116 (2018) 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.01.015>
- Adel, S., Ibrahim, W.A., Fayed, M., Aly, S.A., "Evaluation the performance of sequencing batch reactor and bio-film sequencing batch reactor for pulp and paper wastewater treatment", *Desalin. Water Treat.*, 208 (2020) 136-147. DOI: 10.5004/dwt.2020.26479
- Ahmed, S., Khan, M.S., "Study of wastewater treatment process of a synthetic fabric dyeing plant", B.Sc. (Engg) Thesis, 2004. https://www.researchgate.net/publication/268075117_Study_of_Wastewater_Treatment_Process_of_a_Synthetic_Fabric_Dyeing_Plant/figures?lo=1
- Ahn, J-H., Foster, C.F., "A comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic upflow filters treating paper-pulp-liquors", *Process Biochem.*, 38 (2002) 257-262. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00088-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00088-2)
- Al-Qodah, Z., Al-Qudah, Y., Assirey, E., "Combined biological wastewater treatment with electrocoagulation as a post-treatment process: a review", *Sep. Sci Technol.*, 5 (2020) 2334-2352. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1626891>
- Ammary, B.Y., "Nutrient requirements in biological industrial wastewater treatment", *Afr. J. Biotechnol.*, 3 (2004) 236-238. DOI: 10.5897/ajb2004.000-2042
- Ananth, S., Preethi, V., Annenewmy, B., Parthasarathy, R., Reswanth, R.P., Sairam, M., Satish, K.M., "Solar photocatalytic hydrogen production from pulp and paper wastewater", *Int. J. Hydrog. Energy*, 52 (2024) 1393-1404. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.381>
- Ashrafi, O., Yerushalmi, L., Haghighat, F., "Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: a review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission", *J. Environ. Manag.*, 158 (2015) 146-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.010>
- Bartels, C.R., Bates, W., "UF/NF treatment of organic laden wastewater in industrial pulp and paper wastewater", AWWA/AMTA Membrane Technology Conference, Las Vegas, USA, (2014)) 669-DP1399.
- Bengtsson, S., Werker, A., Christensson, M., Welander, T., "Production of polyhydroxyalkanoates by activated sludge treating a paper mill wastewater", *Bioresour. Technol.*, 99 (2008) 509-516. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.020>
- 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>
- Blagojevic, M., Rak, G., Bizjan, B. Repinc, S.K., "A review on rotary generations of hydrodynamic cavitation for wastewater treatment and enhancement of anaerobic digestion process", *Processes*, 11 (2023) 514. <https://doi.org/10.3390/pr11020514>
- Brink, A., Sheridan, C.M., Harding, K.G., "A kinetic study of a mesophilic aerobic moving bed biofilm reactor (MBBR) treating paper and pulp mill effluents: the impact of phenols on biodegradation rates", *JWPE*, 19 (2017) 35-41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.003>
- Brink, A., Sheridan, C.M., Harding, K.G., "Combined biological and advanced oxidation processes for paper and pulp effluent treatment", *S. Afr. J. Chem. Eng.*, 25 (2018) 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2018.04.002>

Broch-Due, A., Andersen, R., Kristoffersen, O., “Pilot plant experience with an aerobic moving bed biofilm reactor for treatment of NSSC wastewater”, *Water Sci. Technol.*, 29 (1994) 283-294. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0722>

Bryant, C.W., “Updating a model of pulp and paper wastewater treatment in a partial-mix aerated stabilization basin system”, *Water Sci. Technol.*, 62 (2010) 1248-1255. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.934>

Bulskaya, I., Fytianos, K., “Oxidative treatment of paper mill effluent by TiO₂ photocatalysis and photo-Fenton reagent”, *Water Air Soil Pollut.*, 233 (2022) 522. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-06003-y>

Bunce, J.T., Ndam, E., Ofideru, I.D., Moore, A., Graham, D.W., “A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems”, *Front. Environ. Sci.*, 6 (2018) 1-15. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00008>

Buzzini, A.P., Pires, E.C., “Cellulose pulp mill effluent treatment in an upflow anaerobic sludge blanket reactor”, *Process Biochem.*, 38 (2002) 707-713. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00190-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00190-5)

Buzzini, A.P., Gianotti, E.P., Pires, E.C., “UASB performance for bleached and unbleached karft pulp synthetic wastewater treatment”, *Chemosphere*, 59 (2005) 55-61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.102>

Buzzini, A.P., Sakamoto, I.K., Varesche, M.B., Pires, E.C., “Evaluation of the microbial diversity in an UASB reactor treating wastewater from an unbleached pulp plant”, *Process Biochem.*, 41 (2006a) 168-176. DOI: [10.1016/j.procbio.2005.06.009](https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.06.009)

Buzzini, A.P., Miwa, A.J., Pires, E.C., “Use of electrochemical oxidation process as post-treatment for the effluents of a UASB reactor treating cellulose pulp mill wastewater”, *Water Sci. Technol.*, 54 (2006b) 207-213. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.507>

Buzzini, A.P., Pires, E.C., “Evaluation of an upflow anaerobic sludge blanket reactor with partial recirculation of effluent used to treat wastewaters from pulp and paper plants”, *Bioresour. Technol.*, 98 (2007a) 1838-1848. DOI: [10.1016/j.biortech.2006.06.030](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.030)

Buzzini, A.P., Patrizzi, L.J., Motheo, A.J., Pires, E.C., “Preliminary evaluation of the electrochemical and chemical coagulation processes in the post-treatment of effluent from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor”, *J. Environ. Manag.*, 85 (2007b) 847-857. DOI: [10.1016/j.jenvman.2005.10.017](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.10.017)

Cabral, B.M., de Souza Vidal, C.M., Bonfatti, A.E.Jr., Lengowski, E.C., da Silva, D.A., Klock, U., de Andrade, A.S., “Wastewater treatment of paper industry by microfiltration and ultrafiltration”, *CC&T*, 39 (2022) c26897. DOI: [10.35977/0104-1096.cct2022.v38.26897](https://doi.org/10.35977/0104-1096.cct2022.v38.26897)

Can-Güven, E., Guvenc, S.Y., Kavan, N., Varank, G., “Paper mill wastewater treatment by Fe²⁺ and heat-activated persulfate oxidation: process modelling and optimization”, *Environ. Prog. Sust. Energ.*, 40 (2021) e13508. <https://doi.org/10.1002/ep.13508>

Cainglet, H.E., Saavedra, T., Bürgmayr, S., Zhang, J., Xie, Z., Garnier, G., Tanner, J., “Recycled paper mill process water using ultrafiltration for water system closure”, *J. Water Proc. Engin.*, 44 (2021) 102407. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102407>

Catalkaya, E.C., Kargi, F., “Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study”, *J. Harard. Mater.*, B139 (2007) 244-253. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.06.023](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.023)

Chen, W., Horan, N.J., “The treatment of a high strength pulp and paper mill effluent for wastewater re-use II. Biological sulphate removal from effluent with a low COD/sulphate ratio”, *Environ. Technol.*, 19 (1998) 163-171. <https://doi.org/10.1080/09593330.1998.9618627>

Chen, R., Nie, Y., Ji, J., Utashiro, T., Li, Q., Komori, D., Li, Y-Y., “Submerged anaerobic membrane bioreactor (SANMBR) performance on sewage treatment: removal efficiencies, biogas production and membrane fouling”, *Water Sci. Technol.*, 76 (2017) 1308-1317. DOI: [10.2166/wst.2017.240](https://doi.org/10.2166/wst.2017.240)

- Chen, F., Zeng, S., Luo, Z., Ma, J., Zhu, Q., Zhang, S., “A novel MBBR-MFC integrated system for high-strength pulp/paper wastewater treatment and bioelectricity generation”, *Sep. Sci Technol.*, 55 (2020) 2490-2499. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1641519>
- Chen, X., Meng, X., Si, C., Fu, Y., “Recovery of wastewater from pulp and paper industry by cellulose acetate reverse osmosis membrane”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 297 (2025) 139862. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139862>
- Chinnaraj, S., Rao, G.V., “Implementation of an UASB anaerobic digester at bassage-based pulp and paper industry”, *Biomass Bioenergy*, 30 (2006) 273-277. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.10.007>
- Chopra, A.K., Sharma, A.K., “Removal of turbidity, COD and BOD from secondarily treated sewage water by electrolytic treatment”, *Appl. Water Sci.*, 3 (2013) 125-132. DOI: 10.1007/s13201-012-0066-x
- Clark, T.A., Dare, P.H., Bruce, M.E., “Nitrogen fixation in a aerated stabilization basin treating bleached kraft mill wastewater”, *Water Environ. Res.*, 69 (1997) 1039-1046. DOI: 10.2175/106143097X125740
- Cuvenc, S.Y., Can-Güven, E., Varank, G., “Recalcitrant pollutants removal from paper mill wastewater by ferrous ion- and heat-activated persulphate oxidation processes using response surface methodology: a comparison study”, *Sep. Sci. Technol.*, (2021). <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1967393>
- 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
- Dagar, S., Singh, S.K., Gupta, M.K., “Integration of pretreatment with UF/RO membrane process for waste water recovery and reuse in agro-based pulp and paper industry”, *Membranes*, 13 (2023) 199. <https://doi.org/10.3390/membranes13020199>
- Das, A., Naga, R.N., “Activated sludge process with MBR technology at ETP”, *IPPTA J.*, 23 (2011) 135-137. https://ippta.co/wp-content/uploads/2021/01/2011_Issue_2_IPPTA_Articel_08.pdf
- Das, P.P., Sharma, M., Purkait, M.K.,” Recent progress on electrocoagulation process for wastewater treatment. a review”, *Separation and Purification Technology*, 292 (2022) 121058. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121058>
- Deshmukh, N.S., Lapsiya, K.L., Savant, D.V., Chiplonkar, S.A., Yeole, T.Y., Dhakephalkar, P.K., Ranade, D.R., “Upflow anaerobic filter for the degradation of adsorbable organic halides (AOX) from bleach composite wastewater of pulp and paper industry”, *Chemosphere*, 75 (2009) 1179-1185. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.042>
- Diez, M.C., Castillo, G., Aguilar, L., Vidal, G., Mora, M.L., “Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of *Pinus radiata* kraft mill wastewater”, *Bioresour. Technol.*, 83 (2002) 131-138. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00204-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00204-8)
- Dubeski, C.V., Branion, R.M.R., Lo, K.V., “Biological treatment of pulp mill wastewater using sequencing batch reactors”, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 36 (2001) 1245–1255. DOI: 10.1081/ESE-100104875
- 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>
- Erkan, H.S., Engin, G.O.,” The investigation of paper mill wastewater treatment and activated sludge properties in a submerged membrane bioreactor”, *Water Sci. Tenol.*, 76 (2017) 1715-1725. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.351>

- Esmaeeli, A., Sarrafzadeh, M.-H., Zeighami, S., Kalantar, M., Bakiri, S.G., Fallahi, A., Asgharnejad, H., Ghaffiri, 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?urlappend=%3Fref%3DPDF&jav=VoR&rel=cite-as>
- 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](https://doi.org/10.1051/e3sconf/20161000119)
- Gao, W.J., Han, M.N., Xu, C., Liao, B.Q., Hong, Y., Cumin, J., Dagnew, M., "Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor for thermomechanical pulping wastewater treatment", *J. Water Proc. Engin.*, 13 (2016) 70-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.05.004>
- Goh, S., Zhang, J., Liu, Y., Fane, A.G., "Membrane distillation bioreactor (MDBR) – a lower green-house-gas (GHG) option for industrial wastewater reclamation", *Chemosphere*, 140 (2015) 129-142.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.003>
- Gonzales-Vogel, A., Moltedo, J.J., Rojas, O.J., "Desalination by pulsed electrodialysis reversal: approaching fully closed-loop water systems in wood pulp mills", *J. Environ. Manag.*, 298 (2021) 113518.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113518>
- Goreishi, S.M., Haghighi, M.R., "Chromophores removal in pulp and paper mill effluent via hydrogenation-biological batch reactors", *Chem. Engin. J.*, 127 (2007) 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.022>
- 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>
- Gurreri, L., Tamburini, A., Cippolina, A., Micale, G., "Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: a systematic review on progress and perspectives", *Membranes*, 10 (2020) 146. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes10070146>
- Habets, L., Driessen, W., "Anaerobic treatment of pulp and paper mill effluents – status quo and new developments", *Water Sci. Technol.*, 55 (2007) 223-230. <https://iweerbeek.nl/wp-content/uploads/2021/08/Review-article-Paques-on-PP-wastewater-2007.pdf>
- 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.
- Izadi, A., Hosseini, M., Najafpour Darzi, G., Nabi Bidhendi, G., Pajoum Shariati, F., Mosaddeghi, M.R., "Perspectives on membrane bioreactor potential for treatment of pulp and paper industry wastewater: a critical review", *J. Appl. Biotechnol.*, 5 (2018a) 139-150. <https://doi.org/10.29252/JABR.05.04.02>
- Izadi, A., Hosseini, M., Najafpour Darzi, G.N., Bidhendi, G.N., Shariati, F.P., "Treatment of paper-recycling wastewater by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes", *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 16 (2018b) 257-264. <https://doi.org/10.1007/s40201-018-0314-6>
- Izadi, A., Hosseini, M., Darzi, G.N., Bidhendi, G.N., Shariati, F.P., "Performance of an integrated fixed bed bioreactor (FBMBR) applied to pollutant removal from paper-recycling wastewater", *Water Resour. Ind.*, 21 (2019) 100111. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2019.100111>
- Izadi, A., Hosseini, M., Shariati, F.P., Darzi, G.N., Bidhendi, G.N., "Treatment of real paper-recycling wastewater in a novel hybrid airlift membrane bioreactor (HAMBR) for simultaneous removal of organic matter and nutrients", *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 39 (2020) 203-211.
<https://doi.org/10.30492/ijcce.2020.34793>

- Jahren, S.J., Rintala, J.A., Ödegaard, H., "Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions", *Water Res.*, 36 (2002) 1067-1075. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00311-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00311-6)
- Jorge, N., Teixeira, A.R., Gomes, A., Lucas, M.S., Pers, J.A., "Sulfate redical advanced oxidation processes: activation method and application to industrial wastewater treatment", *Eng. Proc.*, 56 (2023) 162. <https://doi.org/10.3390/ASEC2023-15500>
- Kamali, M., Khodaparast, Z., "Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 114 (2015) 326-342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.005>
- Kamali, M., Gameiro, T., Costa, M.E.V., Capela, I., "Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes-An overview of the developments and improvement opportunities", *Chem. Eng. J.*, 298 (2016) 162-182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.119>
- Kantardjieff, A., Jones, J.P., "Practical experiences with aerobic biofilters in TMP (thermomechanical pulping), sulfite and fine paper mills in Canada", *Water Sci. Technol.*, 35 (1997) 227-234. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00935-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00935-3)
- Khan, N.A., Khan, S.U., Islam, D.T., Ahmed, S., Farooqi, I.H., Isa, M.H., Hussain, A., Chagani, F., Dhingra, A., "Performance evaluation of column-SBR in paper and pulp wastewater treatment: optimization and bio-kinetics", *Desalin. Water Treat.*, 156 (2019) 204-219. [doi: 10.5004/dwt.2019.23775](https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23775)
- Kharraz, J.A., Khanzada, N.K., Farid, M.U., Kim, J., Jeong, S., An, A.K., "Membrane distillation bioreactor (MDBR) for wastewater treatment, water reuse, and recovery: a review", *J. Water Proc. Engin.*, 47 (2022) 102687. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102687>
- Kortekaas, S., Wijngaarde, R.R., Klomp, J.-W., Lettinga, G., Field, J.A., "Anaerobic treatment of hemp thermomechanical pulping wastewater", *Water Res.*, 32 (1998) 3362-3370. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00120-1)
- Kumar, D., Gaurav, V.K., Sharma, C., "Ecofriendly remediation of pulp and paper industry wastewater by electrocoagulation and its application in agriculture", *Am. J. Plant Sci.*, 9 (2018) 2462-2479. <http://www.scirp.org/journal/ajps>
- Kumar, D., Sharma, C., "Remediation of pulp and paper industry effluent using electrocoagulation process", *J. Water Resour. Prod.*, 11 (2019) 296-310. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2019.113017>
- 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>
- Kumar, D., Sharma, C., "Paper industry wastewater treatment by electrocoagulation and aspect of sludge management", *J. Cleaner Product.*, 360 (2022) 131970. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131970>
- 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](https://doi.org/10.1002/lol2.10215)
- Lehtoranta, J., Ekholm, P., "Sulfaatti – salakavala rehevöittäjä", *Vesitalous*, (2013) 40–42. https://vesitalous.fi/wp-content/uploads/2013/04/Vesitalous_02_2013.pdf
- Leiviskä, T., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Rämö, J., Kuokkanen, T., Pellinen, J., "Effect of biological wastewater treatment on the molecular weight distribution of soluble organic compounds and the reduction of BOD, COD and P in pulp and paper mill effluent", *Water Res.*, 42 (2008) 3952-3960. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.016>
- Leon-Becerril, E., Garcia-Camacho, J.E., Real-Olvera, J., Lopez-Lopez, A., "Performance of an upflow anaerobic filter in the treatment of cold meat industry wastewater", *Process Saf. Environ. Prot.*, 102 (2016) 385-391. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.04.016>
- Lerner, M., Stahl, N., Galil, N.J. "Comparative study of MBR and activated sludge in the treatment of paper mill wastewater", *Water Sci. Technol.*, 55 (2007) 23-29. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.208>

- Leyva-Diaz, J.C., Calderon, K., Rodriguez, F.A., Gonzalez-Lopez, J., “Comparative kinetic study between moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor and membrane bioreactor systems and their influence on organic matter and nutrients removal”, *Biochem. Engin. J.*, 77 (2013a) 28-40.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2013.04.023>
- Leyva-Diaz, J.C., Martin-Pascual, J., Martin-Pascual, J., GonzaleZ-Lopez, J., Hontoria, E.,arcia-Mesa, J.J., Poyatos, J.M., “Effects of scale-up on a hybrid moving-bed biofilm reactor – mabrane bioreactor for treating urban wastewater”, *Chen. Engin. Sci.*, 104 (2013b) 808-816. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.10.004>
- Leyva-Diaz, J.C., Gonzales-Matinez, A., Gonzalez-Lopez, J., Munio, M.M., Poyatos, J.M., “Kinetic modelling and microbiological study of two-step nitrification in a membrane bioreactor and hybrid moving bed biofilm reactor – membrane bioreactor for wastewater treatment”, *Chem. Engin. J.*, 259 (2015) 692-702.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.136>
- 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”, *Bioresource Tecnol.*, 299 (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>
- Liu, J., Liu, L., Gao, B., Yang, F., Crittenden, J., Ren, N., “Integration of microbial fuel cell with independent membrane cathode bioreactor for power generation, membrane fouling mitigation and wastewater treatment”, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 39 (2014) 17865-17872.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.123>
- Liu, J., Tian, H., Luan, X., Zhou, X., Chen, X., Xu, S., Kang, X.,” Submerged anaerobic membrane bioreactor for low-concentration domestic sewage treatment: performance and membrane fouling”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27 (2020) 6785-6795. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07135-1>
- Liu, Z., Zhao, L., Lu, S., Hou, X., Hou, D., Ma, J., “Porous ceramsite catalytic ozonation for the treatment of pulp and paper mill wastewater in a continuous-flow reactor”, *Chem. Engin. Sci.*, 288 (2024) 119855.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119855>
- Mainardis, M., Buttazzoni, M., De Bortoli, N., Mion, M., Goi, D., “Evaluation of ozonation applicability to pulp and paper streams for a sustainable wastewater treatment”, *J. Clean. Product.*, 258 (2020) 120781.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120781>
- Matheus, M.C., Ekenberg, M., Bassin, J.P., Dezotti, M.W.C., Piculell, M., “High loaded moving bed biofilm reactors treating pulp & paper industry wastewater: effect of hydraulic retention time, filling degree and nutrients availability on performance, biomass fractions and nutrients utilization”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (2021) 104944. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104944>
- Melchioris, E., Martinelli, S.H.S., Xavier, C.R., “Effluent from fluff manufacturing: the behavior during biological treatment by MBBR”, *Braz. J. Che. Eng.*, 39 (2022) 47-54. <https://doi.org/10.1007/s43153-021-00199-y>
- Merayo, N., Hermosilla, D., Blanco, L., Cortijo, L., Blanco, A., “Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment, to effluents from pulp and paper industry”, *J. Hazard. Mater.*, 262 (2013) 420-427. <https://pdf.sciencedirectassets.com/271390/1-s2.0-S0304389413X0010X/1-s2.0-S0304389413006493/dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.005>
- Meyer, T., Edwards, E.A., “Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge”, *Water Res.*, 65 (2014) 321-349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.022>
- Morgan-Sagastume, F., Allen, D.G., “Effects of temperature transient conditions on aerobic biological treatment of wastewater”, *Water. Res.*, 37 (2003) 3590-3601. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00270-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00270-7)
- Morin, C., Ribeiro, J.P., Silva, F.C., Nunes, M.I.,” Two-stage treatment of pulp bleaching wastewater by Fenton and biological processes to remove recalcitrant pollutants”, *J. Water Process Eng.*, 63 (2024) 105451.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105451>

- Mousa, S.A., Abdallah, H., Khairy, S.A., “The use of green synthesized TiO₂/MnO₂ nanoparticles in solar power membranes for pulp and paper industry wastewater treatment”, *Sci. Rep.*, 15 (2025) 2102. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-85075-8>
- Muhamad, M.H., Abdullah, S.R.S., Mohamad, A.B., Rahman, R.A., Kadhum, A.A.H., “Application of response surface methodology (RSM) for optimization of COD, NH₃-N and 2,4-DCP removal from recycled paper wastewater in a pilot-scale granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR)”, *J. Environ. Manag.*, 121 (2013) 179-190. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.016>
- Munir, H.M.S., Feroze, N., Ramzan, N., Sagir, M., Babar, M., Tahir, M.S., Shamshad, J., Mubasir, M., Khoo, K.S., “Fe-zeolite catalyst for ozonation of pulp and paper wastewater for sustainable water resources”, *Chemosphere*, 297 (2022) 134031. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134031>
- Naguib, K.M., “Biological nutrient removal of municipal wastewater using two hybrid moving bed membrane bioreactors and a conventional membrane bioreactor” *The 1st International Conference: Towards a Better Quality of Life*, (2017) 1-12. <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3164085>
- Nataraj, S.K., Sridhar, S., Shaika, I.N., Reddy, D.S., Aminabhavi, T.M., “Membrane-based microfiltration/electrodialysis hybrid process for the treatment of paper industry wastewater”, *Sep. Purif. Technol.*, 57 (2007) 185-192. DOI:10.1016/j.seppur.2007.03.014
- Neoh, C.H., Noor, Z.Z., Mutamim, N.S.A., Lim, C.K., “Green technology in wastewater treatment technologies: integration of membrane bioreactor with various wastewater treatment systems”, *Chem. Engin. J.*, 283 (2016) 582-594. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.060>
- 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>
- de Oliveira, D.V.M., Rabelo, M.D., Nariyoshi Y.U., “Evaluation of a MBBR (moving bed biofilm reactor) pilot plant for treatment of pulp and paper mill wastewater”, *IJEMA*, 2 (2014) 220-225. DOI: 10.11648/j.ijema.20140204.15
- 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>
- Pfromm, P.H., “Low effluent processing in the pulp and paper industry: electrodialysis for continuous selective chloride removal”, *Sep. Sci. Technol.*, 32 (1997) 2913-2926. <https://doi.org/10.1080/01496399708000787>
- Phattaranawik, J., Fane, A.G., Pasquiere, A.C.S., Bing, W., “A novel membrane bioreactor based on membrane distillation”, *Desalination*, 223 (2008) 386-395. DOI:10.1016/j.desal.2007.02.075
- Poojammong, K., Tungsudjawong, K., Khongnakorn, W., Jutaporn, P., “Characterization of reversible and irreversible foulants in membrane bioreactor (MBR) for eucalyptus pulp and paper mill wastewater treatment using fluorescence regional integration”, *J. Environ. Chem. Engin.*, 8 (2020) 104231. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104231>
- 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>
- Qu, X., Gao, W.J., Han, M.N., Chen, A., Liao, B.Q., “Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment – towards system closure”, *Bioresour. Technol.*, 116 (2012) 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.045>

- Rahimi, Y., Godini, K., Fathi, S., "Effect of packing media type of moving and fixed on performance and membrane fouling in biofilm-based MBR processes", *Biomass Covers. Biorefin.*, 14 (2024) 25187–25202. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04705-9>
- Rantanen, P., Aurola, A.-M., Hakkila, K., Hernesmaa, A., Jørgensen, K., Laukkanen, R., Melasniemi, H., Meriluoto, J., Nikander, S., Pelkonen, M., Renko, E., Valve, M., Pauli, A., "Biologisen fosforin- ja typenpoiston tehokkuus, prosessiohjaus ja mikrobiologia", SYKE, Helsinki 1999. ISBN 352-11-0508-9
- Rao, A.G., Bapat, A.N., "Anaerobic treatment of prehydrolysate liquor (PHL) from a rayon grade pulp mill-pilot and full-scale experience with UASB reactors", *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 2311-2320. DOI: [10.1016/j.biortech.2005.10.033](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.033)
- Rintala, J.A., Lepistö, S.S., "Anaerobic treatment of thermomechanical pulping whitewater at 35-70 °C", *Water Res.*, 26 (1992) 1297-1305. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90124-M](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90124-M)
- Rodriguez-Sanchez, A., Leyva-Diaz, J.C., Gonzalez-Lopez, J., Poyatos, J.M., "Membrane bioreactor for the treatment of variable salinity wastewater: influence of biomass concentration and hydraulic retention time", *Chem. Engin. J.*, 336 (2018) 102-111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.118>
- Ruas, D.B., Mounteer, A.H., Lopes, A.C., Gomes, B.L., Brandao, F.D., Girondoli, L.M., "Combined chemical biological treatment of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent", *Water Sci. Technol.*, 55 (2007) 143-150. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.222>
- Rusten, B., Mattssons, E., Broch-Due, A., Westrum, T., "Treatment of pulp and paper industry wastewater in novel moving bed biofilm reactors", *Wat. Sci. Tech.*, 30 (1994) 161-171.
- 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. Engineer.*, 9 (2021) 106112. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106112>
- Sandberg, M., Holby, O., "Black liquor and alkaline shocks in a multiple stage biological treatment plant", *J. Environ. Eng. Sci.* 7 (2008) 335-344. DOI: [10.1139/S08-007](https://doi.org/10.1139/S08-007)
- Sandra, A.C., Jamil, N.A.M., Jabbar, S., Sakyat, S., Gomes, C., "Aerobic and anaerobic biodegradable processes: the gap analysis", *Int. J. Res. Environ. Sci.*, 3 (2017) 9-19. DOI: <http://dx.doi.org/10.20431/2454-9444.0303002>
- Saravanan, V., Sreekrishnan, T.R., "Bio-physico-chemical treatment for removal of colour from paper and pulp mill effluents", *J. Sci. Ind. Res.*, 64 (2005) 61-64. ISSN: 00224456
- 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>
- Schnell, A., Hodson, P.V., Steel, P., Melcer, H., Carey, J.H., "Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents II. Reduction of mixed function oxygenase (MFO) induction in fish", *Water Res.* 34 (2000) 501-509. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00161-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00161-X)
- Sevimli, M.F., "Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes", *Ozone: Science & Engineering*, 27 (2005) 37-43. <https://doi.org/10.1080/01919510590908968>
- Sezun, M., Kosel, J., Zupanc, M., Hocevar, M., Vrtovsek, J., Petkosek, M., Dular, M., "Cavitation as a potential technology for wastewater management – an example of enhanced nutrient release from secondary pulp and paper mill sludge", *J. Mech. Eng.*, 65 (2019) 641-649. DOI: [10.5545/sv-jme.2019.6328](https://doi.org/10.5545/sv-jme.2019.6328)
- 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>
- Singh, P., Thakur, I.S., "Colour removal of anaerobically treated pulp and paper mill effluent by microorganisms in two steps bioreactor", *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 218-223. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.022>
- Singh, H.M., Pathak, A.K., Chopra, K., Tyagi, V.V., Anand, S., Kothari, R., "Microbial fuel cells: a sustainable solution for bioelectricity generation and wastewater treatment", *Biofuels*, 10 (2019) 11-31. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1413860>
- Song, Y., Hou, R., Zhang, W., Liu, J., "Hydrodynamic cavitation as an efficient water treatment method for various sewage. a review", *Water Sci. Technol.*, 86 (2022) 302. DOI: 10.2166/wst.2022.201
- 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>
- Srivastava, A., Singh, P., Srivastava, S., Singh, S., "Reclamation and characterization of value-added products from pulp and paper mill effluent using microbial cell", *Mater. Today Proc.*, 03 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.415>
- 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>
- Subramonian, W., Wu, T.Y., Chai, S_P., "Photocatalytic degradation of industrial pulp and paper mill effluent using synthesized $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$: treatment efficiency and characterizations of reused photocatalyst", *J. Environ. Manag.*, 187 (2017) 298-310. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.024>
- Trapido, M., Tenno, T., Goi, A., Dulova, N., Kattel, E., Klauson, D., Klein, K., Tenno, T., Viisimaa, M., "Bio-reliant pollutants removal from wastewater with combination of the Fenton treatment and biological oxidation", *J. Water Process Eng.*, 16 (2017) 277-282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.02.007>
- Tri; D.V., Barcelo, D., Luu, T.L., "The performances of persulfate activators to degrade the persistent organic pollutants in industrial wastewater", *CSCEE*, 8 (2023) 100539. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100539>
- Turkdogan, F.I., Park, J., Evans, E.A., Ellis, T.G., "Evaluation of pretreatment using UASB and SGBR reactors for pulp and paper plant wastewater treatment", *Water Air Soil Pollut.*, 224 (2013) 1512. DOI: 10.1007/s11270-013-1512-6
- 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>
- Vijayakumar, V., Balasubramanian, N., "Heavy metal removal by electrocoagulation integrated membrane bioreactor", *Clean – Soil, Air, Water*, 43 (2015), 532–537. DOI: 10.1002/clen.201300555
- Virtapohja, J., Paasivirta, J., Lammi, R., "Kloorittomassa sellunvalkaisussa käytettävien kompleksinmuodostajien analytiikka", SYKE, moniste 3, Helsinki 1995.
- Weisz, L., Reif, D., Weilguni, S., Parravicini, V., Saracevic, E., Krampe, J., Kreuzinger, N., "Feasibility study of electrodialysis as an ammonium reuse process for covering the nitrogen demand of an industrial wastewater treatment plant", *Sci. total Environ.*, 954 (2024) 176699. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.176699>
- Werklin, J., Skrifvars, B.-J., Hupa, M., "Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: Summer harvest", *Biomass Bioenerg.*, 29 (2005) 451-466. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.06.005>

Zhang, Y., Ma, C., Ye, F., Kong, Y., Li, H., “The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process”, *Desalination*, 236 (2009) 349-356. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.086>

Zhou, C., Zhang, J., Cai, Y., Xiong, J., “Catalytic ozonation for pulp and paper mill wastewater treatment: COD reduction and organic matter degradation mechanism”, *Separations*, 10 (2023) 148. <https://doi.org/10.3390/separations10030148>

Zodi, S., Louvet, J-N., Michon, C., Potier, O., Pons, M-N., Lapidique, F., Leclerc, J-P., “Electrocoagulation as a tertiary treatment for paper mill wastewater: removal of non-biodegradable organic pollution and arsenic”, *Sep. Purif. Technol.*, 81 (2011) 62-68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.002>