

Kemisk karaktärisering samt nedbrytning av process- och avlopps- vatten vid SCA Ortvikens pappersbruk

Chemical characterization and degradation
of oxygen demanding compounds in process-
and wastewater at SCA Ortviken's paper mill

Ann Blixt

REFERAT

Kemisk karaktärisering samt nedbrytning av process- och avloppsvatten vid SCA Ortvikens pappersbruk

Ann Blixt

Vid massa- och pappersframställning åtgår stora mängder vatten. Det processberörda avloppsvattnet innehåller mycket föroreningar varför det måste renas innan det släpps ut till recipienten. I mars 2004 startades ett nytt väteperoxidblekeri vid SCA Graphic Sundsvall AB, Ortvikens pappersbruk varvid produktionen av blekt termomekanisk massa ökade och den biologiska reningen belastades hårdare. Blekning löser ut vedämnen från massan och bidrar således till ökad mängd syreförbrukande ämnen i avloppet. För att upprätthålla reduktionen av syreförbrukande ämnen (COD, BOD) tillförs ren syrgas till den luftade dammen. I november samma år utökades den externa reningsanläggningen med ett biologiskt försteg, en s.k. multibioanläggning bestående av ett frisimmarsteg, ett bärarsteg samt ett selektorsteg. COD-belastningen in till den luftade dammen minskade och tillförseln av ren syrgas kunde reduceras.

Examensarbetet har utförts vid SCA Graphic Research AB, Sundsvall med syftet att kemiskt karaktärisera avloppsvattnets sammansättning av kolhydrater, lignin och extraktivämnen och dess inverkan på vattnets grad av biologisk nedbrytbarhet. Analyser har gjorts på totalprov, suspenderade ämnen samt kolloidalt och löst material via fraktionering med hjälp av GF/A- och ultrafiltrering. Analyser gjordes dels på processvatten från blekerierna och dels på avloppsvatten under reningsprocessen. Resultaten visar att den kemiska sammansättningen hos löst material har större inverkan på avloppsvattnets grad av nedbrytbarhet än den absoluta halten av syreförbrukande ämnen. En hög andel lignin ger ett mer svårnedbrytbart vatten. Suspenderat material är vidare mer svårnedbrytbart än de lösta fraktionerna. Analys av suspenderade substans hos blekpressat visar att andelen lignin är omkring 41 % medan arkiverade analysresultat på den lösta fasen visar ett innehåll på omkring 29 %. Det tyder alltså på en betydligt högre andel lignin i den partikulära fasen jämfört med den lösta, vilket i kombination med att materialet inte är lika lättillgängligt för mikroorganismerna kan förklara den låga bionedbrytbarheten. Om COD-utsläppet ska minskas bör inkommande flöde av löst lignin och suspenderade substans till den biologiska reningen reduceras. COD-halten i utgående avloppsvatten till recipienten utgörs av omkring 90 % lignin. De extraktivämnen som inte bryts ned är mättade fettsyror, exempelvis palmitin- och stearinsyra samt lignan, vilket antas bildas som restprodukt vid degradering av lignin. Flockning av syreförbrukande ämnen är ett sätt att gå till väga för att minska utsläppet av dessa till recipienten. Genom tillsats av 2,6 g/l PAX-18 (ett högladdat aluminiumkomplex) till blekeriavloppet kunde 40 % COD och 50 % lignin reduceras. Flockningsförsöket är gjort i laboratorieskala vid rumstemperatur och ytterligare utvärdering rekommenderas. Tidsstudier av BOD visar att mikroorganismerna behöver fem dagars uppehållstid för att hinna bryta ned organiskt material i avloppsvattnet, varför omloppstiden i den luftade lagunen inte bör understiga denna tidsrymd.

Nyckelord: avloppsvatten, luftad damm, bionedbrytbarhet, lignin, COD, BOD, Ortviken, TMP, extraktivämnen, kolhydrater, rening, blekning.

ABSTRACT

Chemical characterization and degradation of oxygen demanding compounds in process- and wastewater at SCA Ortviken's paper mill

Ann Blixt

During pulp and papermaking process a huge amount of water is used. The wastewater contains a large amount of pollutants and has to be treated before it reaches the recipient. In March 2004 a new bleaching plant was started up at SCA Graphic Sundsvall AB, Ortviken's paper mill using peroxide. The production of bleached thermo mechanical pulp and thus the load to the wastewater plant increased. During bleaching substances dissolve from the pulp and the amount of COD in the wastewater increase. To keep the efficiency of chemical and biological oxygen demand (COD, BOD) removal, the aerated lagoon is supplied by liquid oxygen. In November the same year a new pre-step including a pre-aeration, carrier and selector step was added to the existing wastewater plant. The COD-loading to the lagoon decreased and the supply of liquid oxygen was reduced.

This master thesis has been carried out at SCA Graphic Research AB, Sundsvall. The aim was to chemically characterize the wastewater with focus on the composition of carbohydrates, lignin and extractives and its influence on the biodegradability. Measurements have been carried out on total samples, suspended solids, colloidal and dissolved substances using GF/A and ultra filtration. Measurements were performed on process water from the bleaching plant and on water during the wastewater treatment process. The results show that the chemical composition of dissolved substances has a larger impact on the biodegradability than the total amount of COD. A large amount of lignin will make the wastewater harder to degrade. Suspended solids have lower biodegradability compared to the dissolved fraction. Analyzes of suspended material from the bleaching plant show a relative composition of around 41 % lignin. Analyzes done before on the dissolved fraction show a composition of 29 %. It seems that a larger amount of lignin is represented in suspended solids compared to the dissolved fraction. This can explain the low biodegradability, combined with the theory that the suspended solids are less accessible for the microorganisms. To reduce the outgoing COD the incoming flow of dissolved lignin and suspended solids to the active sludge plant has to decrease. COD in the outgoing wastewater to the recipient consists of around 90 % lignin. Extractives as saturated fatty acids, palmitic and stearic acid plus lignans (which is interpreted as a byproduct from lignin degradation) do not degrade remarkable during wastewater treatment. Flocculation of COD is one way to reduce the discharge to the recipient. Addition of 2,6 g/l PAX-18 (a high charged aluminum complex) to the wastewater from the bleaching plant gives a reduction of 40 % COD and 50 % lignin in laboratory scale and it is recommended to study further. Time related studies of BOD show that the microorganisms need five days to degrade organic material and the hydraulic retention time in the aerated lagoon has to be guaranteed.

Keywords: Wastewater, aerated lagoon, biodegradability, lignin, COD, BOD, Ortviken, TMP, extractives, carbohydrates, wastewater treatment, bleaching.

Uppsala University, Department of Information Technology
BOX 337 SE-751 05 Uppsala, Sweden
ISSN 1401-5765

FÖRORD

Examensarbetets uppdragsgivare var SCA Graphic Sundsvall AB, Ortvikens pappersbruk och har utförts vid SCA Graphic Research AB, Sundsvall, avdelningen för Körbarhet. Arbetet har utförts inom ramen för civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet och omfattar 20 poäng. Handledare har varit Marie Eriksson vid SCA Graphic Research och ämnesgranskare var professor Bengt Carlsson vid Institutionen för informationsteknologi, avdelningen för Systemteknik, Uppsala universitet. Examinator vid Uppsala universitet var professor Allan Rodhe vid Institutionen för geovetenskaper, avdelningen för Luft- och vattenlära.

Jag vill rikta ett stort tack till Marie Eriksson för god handledning, Oddmund Björkås, Christer Fält, Charlotta Lindberg och Bengt Westin vid Ortvikens pappersbruk för all hjälp med provtagning, databassökningar och svar på frågor som dykt upp under projektets gång. Jag är väldigt tacksam för all hjälpsam laboratoriepersonal vid SCA Graphic Research som ställt upp då jag stött på problem med analyserna.

Slutligen, till samtliga anställda vid SCA Graphic Research AB vill jag tacka för att ni fått mig att trivas så bra!

Sundsvall, 2005-10-23



Ann Blixt

1. INLEDNING	1
1.1 BAKGRUND	1
1.2 SYFTE	2
2. ORTVIKENS PAPPERSBRUK	2
2.1 ORTVIKENS PRODUKTIONSPROCESS	2
2.2 ORTVIKENS VATTENRENING	3
3. TEORIDEL	7
3.1 VEDENS KEMISKA UPPBYGGNAD	7
3.2 FRAKTIONER HOS MASSA OCH DESS SAMMANSÄTTNING	7
3.2.1 Fast material, fibrer och fines	7
3.2.2 Löst och kolloidalt material	8
3.3 SYREFÖRBRUKANDE ÄMNEN	11
3.4 GENERERING AV SYREFÖRBRUKANDE SUBSTANS OCH KEMISK INVERKAN PÅ UTLÖSTA ÄMNEN	11
3.4.1 Barkning	11
3.4.2 Raffinering	11
3.4.3 Blekning	12
3.5 FLOCKNING	14
4. EXPERIMENTELL DEL	15
4.1 UTFÖRANDE	15
4.1.1 Provuttag	15
4.1.2 Fraktionering	15
4.2 METODER	15
4.2.1 Suspenderande ämnen	16
4.2.2 Torrsubstans	16
4.2.3 pH	16
4.2.4 Konduktivitet	16
4.2.5 Turbiditet	16
4.2.6 COD	16
4.2.7 BOD	17
4.2.8 Bestämning av halten kolhydrater med orcinolmetoden	17
4.2.9 Bestämning av löst lignin i processvatten	17
4.2.10 Total extrakthalt i vattenprov	17
4.2.11 Extraktivämnenskaraktärisering	17
4.2.12 Bestämning av fria fett- och hartssyror i extrakt	17
4.2.13 Mängd kolhydrater hos suspenderande ämnen	17
4.2.14 Klasonlignin	18
4.2.15 DKM-extrakt	18
4.3 FLOCKNINGSFÖRSÖK	18
5. RESULTAT	19
5.1 SAMMANSTÄLLNING AV ARKIVERADE DATA	19
5.1.1 Processdata	19
5.1.2 Kemiska analyser	22
5.2 ANALYSRESULTAT PÅ PROCESSBERÖRT VATTEN OCH VATTEN FRÅN RENINGEN ...	28
5.2.1 Avloppsvatten från blekerierna	28
5.2.2 Inkommande vatten till den biologiska reningen (V13)	29
5.2.2 Utgående avloppsvatten till recipienten (V17)	32
5.2.3 Reningsprocessen	33
5.2.5 Tidsrelaterade studier av biologiskt syreförbrukande ämnen	37
5.3 FLOCKNINGSFÖRSÖK	37
6. DISKUSSION	40
6.1 SAMMANSTÄLLNING AV ARKIVERADE DATA	40
6.1.1 Processdata	40
6.1.2 Kemiska analyser	40

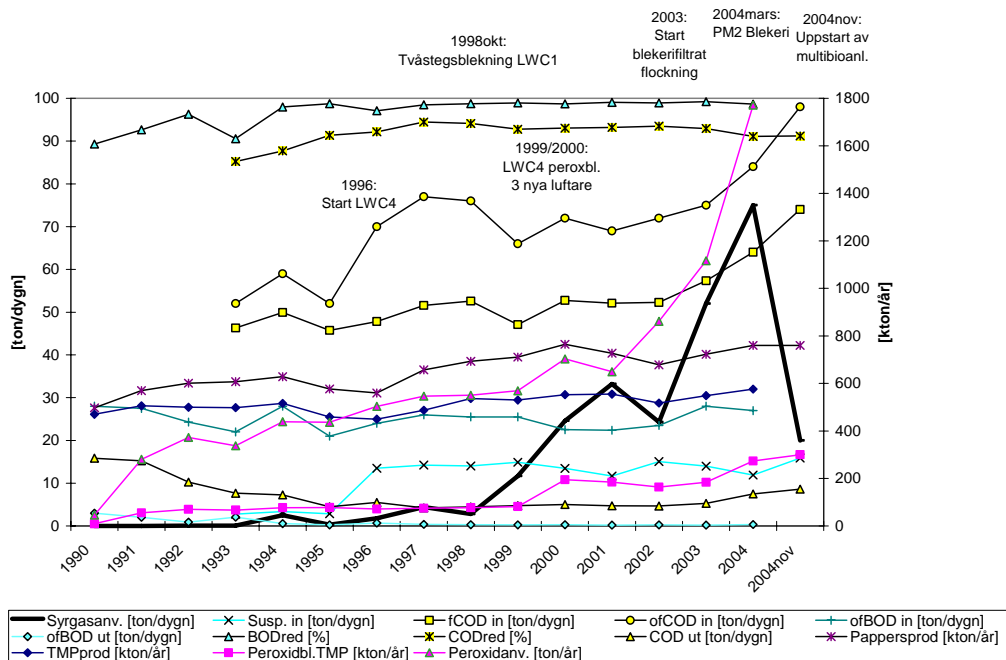
6.2 ANALYSRESULTAT PÅ PROCESSBERÖRT VATTEN OCH VATTEN FRÅN RENINGEN ...	40
6.2.1 Avloppsvatten från blekerierna	40
6.2.2 Reningsprocessen	41
6.2.3 Tidsrelaterade studier av biologiskt syreförbrukande ämnen	45
6.3 FLOCKNINGSFÖRSÖK	45
7. SLUTSATSER	46
8. REKOMMENDATIONER	47
9. REFERENSER	48
BILAGOR	
BILAGA A Rådata blekpressat och reningsprocessen	
BILAGA B Rådata flockningsförsök	
BILAGA C Rådata BODn-försök	

1. INLEDNING

Vid massa- och pappersframställning används stora mängder vatten. Ekonomiskt och miljömässigt sker strävan mot en ökad slutningsgrad genom fabriksinterna cirkulationskretsar, men ett överskottsutflöde av processberört vatten har hittills inte kunnat undvikas. Under tillverkningsprocessen utlöses vedämnen vilket leder till att avloppsvattnet som bildas innehåller stora mängder föroreningar och måste renas innan det släpps ut till recipienten. Detta görs dels via interna miljöåtgärder innan vattnet når avloppet och dels via fabriken externa reningsanläggning. Exempel på internrening är tillsats av kemikalier i kombination med mekanisk rening eller flotation för att möjliggöra avskiljning av svårsedimenterbart material.

1.1 BAKGRUND

I mars 2004 startades ett nytt väteperoxidblekeri vid pappersmaskin två (PM2). Ökad produktion av blekt massa har ökat vattnets föroreningsgrad, vilket har lett till att reningsanläggningen belastats hårdare, se figur 1. Under blekprocessen frigörs fibermaterial och det är känt att avloppsvattnet från blekeriet bidrar med omkring 60-80 % av halten syreförbrukande ämnen till den biologiska reningen [4]. Ren syrgas pumpas in i den luftade dammen (lagunen) för att upprätthålla goda förhållanden för mikroorganismerna som bryter ned det organiska materialet, vilket är en kostsam åtgärd. I november 2004 startades ett nytt biologiskt försteg upp, med två nya kyltorn och en s.k. multibioanläggning, se figur 4. Detta har gjort att tillförseln av extern syrgas har kunnat minskas. Trots det nya försteget visas en nedåtgående trend i COD-reduktion över den biologiska reningen, se figur 13.



Figur 1 Belastning av syreförbrukande ämnen till Ortvikens externa reningsanläggning kopplat till produktion [34]. (in/ut) indikerar flöde in till den luftade dammen respektive utgående avloppsvatten till recipienten, (red) anger reduktionen däremellan. (of/f) indikerar ofiltrerat respektive GF/A-filtrerat prov.

1.2 SYFTE

Inom massa- och pappersindustrin utgörs halten syreförbrukande ämnen huvudsakligen av kolhydrater, lignin och extraktivämnena [33]. Examensarbetet syftar till att kemiskt karaktärisera process- och avloppsvatten med avseende på hur dess sammansättning av ovan nämnda ämnen påverkar vattnets grad av nedbrytbarhet. Informationen syftar till att ge underlag för bedömning av åtgärder som kan tänkas minska den utgående halten av syreförbrukande ämnen till recipienten. Ökad kunskap om vattnets kemiska sammansättning och karaktär är en viktig del för att kunna optimera reduktionen av syreförbrukande ämnen. Vid en eventuell framtida utbyggnad av Ortvikens pappersbruk med ytterligare en pappersmaskin krävs en välfungerande reningsanläggning. Trots en ökad produktion ska mängden föroreningar i utgående avloppsvatten kunna hållas så låg att recipienten inte riskerar att påverkas negativt.

2. ORTVIKENS PAPPERSBRUK

Ortvikens pappersbruk ingår i SCA-koncernens dotterbolag SCA Graphic Sundsvall AB och är ett integrerat pappersbruk, d.v.s. bruket tillverkar sin egen trämassa som sedan används till produktion av papper. Fabriken tillverkar tidningspapper som främst används till dagstidningar exempelvis Sundsvalls Tidning och Aftonbladet. Produktion av förbättrat tidningspapper med högre ljushet och bättre kvalitet används till bilagor, tidskrifter samt reklam. Ortviken tillverkar även lättviktigt bestruket papper (LWC), kunderna är främst förlag med höga krav på tryck och bra bildåtergivning. LWC-papper används i tidskrifter som Elle, Cosmopolitan och Svensk Jakt. Pappersbruket omfattar fyra pappersmaskiner som i stort sett är i drift dygnet runt, året om. Lättbestruket papper produceras vid PM1 och PM4 (LWC1, LWC4). Vid PM5 och PM2 produceras tidningspapper respektive förbättrat tidningspapper. Årligen produceras ca 360 000 ton tidningspapper och förbättrat tidningspapper samt 440 000 ton lättbestruket papper. Leveranser sker till Europa och andra delar av världen. Bruket har omkring 1000 anställda, där merparten arbetar med drift och underhåll [7].

2.1 ORTVIKENS PRODUKTIONSPROCESS

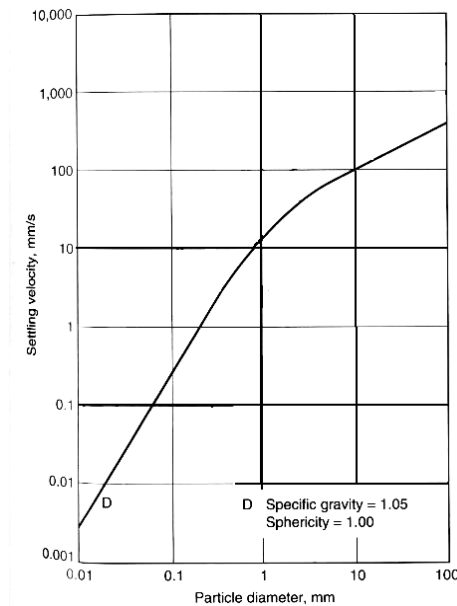
Ortvikens pappersbruk tillverkar termomekanisk massa, TMP. Råvaran utgörs av färsk granved som kommer till fabriken i form av obarkad rundved och är inte äldre än tre veckor från stubbe till fabrik. Veden kapas (1A i figur 2), avisas under vintern (1B), barkas (1C) och flisas (1D). I ångcentralen används barken tillsammans med inköpt biobränsle för att producera ånga som sedan används för att torka papperet. Flisen transporteras till massafabriken där den förvärms (2) innan den bearbetas i raffinör [7]. Ligninet som binder samman fibrerna mjuknar vid uppvärmningen under förhöjt ångtryck (120-130°C) och fibrerna, som utgör grunden i pappersmassan, kan separeras på ett mer skonsamt sätt under defibreringen [5]. För massa som ska användas till tidningspapper och förbättrat tidningspapper mals flisen i ett raffinörsteg (3) och för vissa papperskvaliteter bleks en andel av massan. För tillverkning av LWC-papper behandlas massan i ytterligare ett raffinörsteg (4) varefter blekning följer. Blekning sker med väteperoxid till olika ljusheter beroende på kvaliteter. För att få en ökad styrka tillförs en mindre andel torr sulfatmassa från Östrands massafabrik (5). Massan silas för att avlägsna dåligt bearbetade fibrer och pumpas till lagringstorn (6).

Den färdiga massablandningen som består av ca 1 % fiber och 99 % vatten pumpas ut på en finmaskig plastväv, s.k. vira (7). Pappersarket börjar bildas i och med avvattning på viran varmed fibrerna binds till varandra (8). I presspartiet höjs papperets torrhet och

2.2 ORTVIKENS VATTENRENING

$$v_p = \frac{g(\rho_p - \rho_w)d_p^2}{18\mu} \quad (1)$$

3



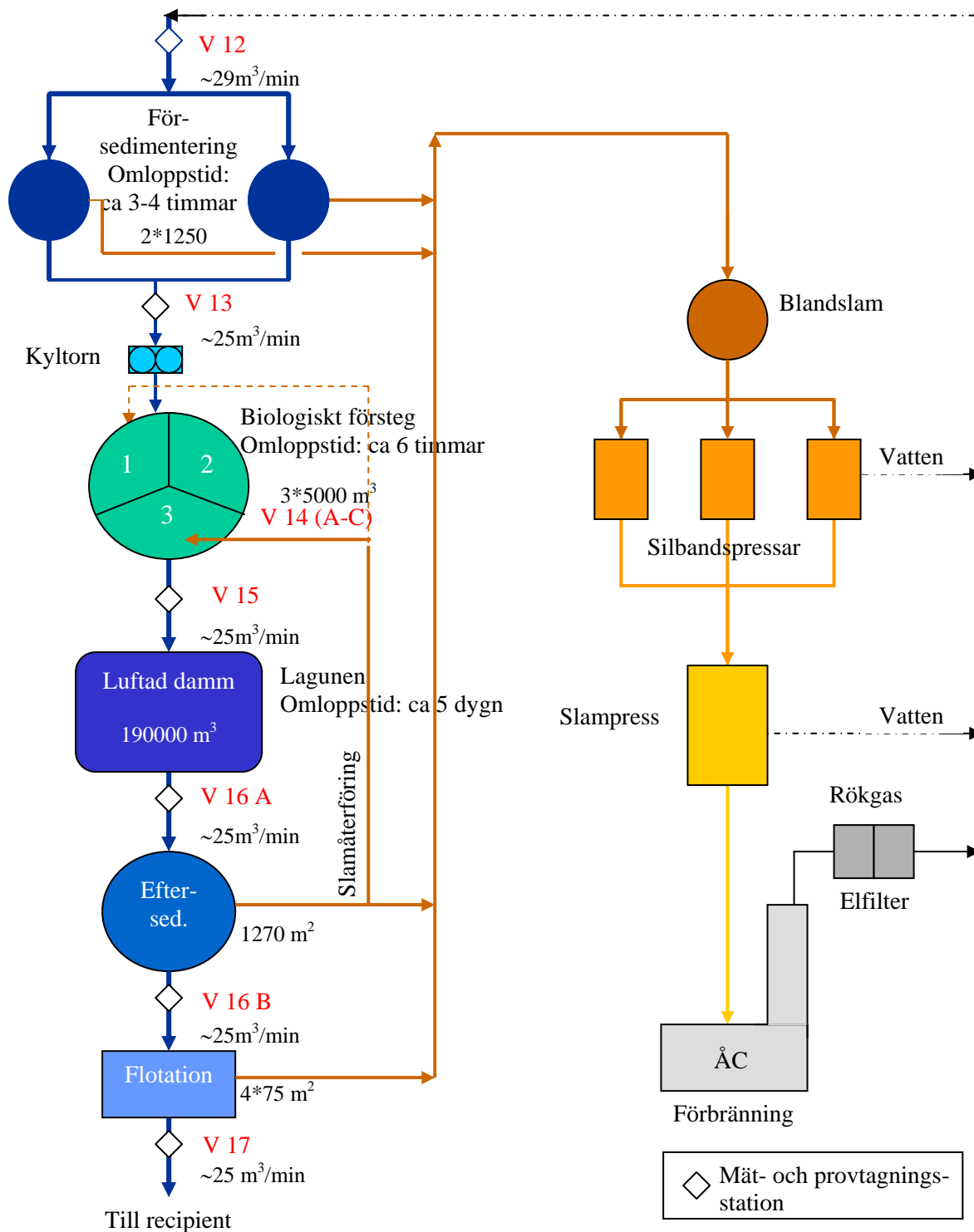
Figur 3 Sedimentationshastighet som funktion av partikeldiameter [2].

Därefter följer den biologiska reningen (sekundär rening), som är uppbyggd av dels ett biologiskt försteg och dels en luftad damm. Det sekundära reningssteget föregås av två kyltorn där temperaturen på avloppsvattnet sänks från omkring 50 °C till 35 °C för att upprätthålla goda förhållanden för mikroorganismerna. Multibioanläggningen består av ett frisimmarsteg, ett bärarsteg och ett selektorsteg [32]. I frisimmarsteget gynnas tillväxten av encelliga bakterier genom att hålla en låg syrehalt samt tillförsel av närsalter i form av kväve och fosfor. Närsaltsdoseringen sker med ett ungefärligt förhållande av 5,7 delar kväve och 1,5 delar fosfor per 100 delar BOD (100:5,7:1,5). Kvävet som köps in och tillsätts utgörs av bland annat 15 % urea, 7,5 % ammonium och 7,5 % nitrat. Förutom det inköpta kvävet fås även kväve från komplexbildaren som används under blekningen (DTPA) och ger ett tillskott med ca 160 kg N/dygn varav mikroorganismerna klarar av att nyttja omkring hälften. Tillsatsen av fosfor sker i form av en inköpt 75-procentig lösning av fosforsyra (H_3PO_4). Omkring 1500 kg aktivt kväve samt 450 kg aktivt fosfor doseras per dygn. Med aktiv mängd menas den mängd kväve och fosfor som är tillgänglig för mikroorganismerna. I bärarsteget finns bärare i plastmaterial beklädd med en biofilm av mikroorganismer. Bärarna är till för att öka den specifika ytan för mikroorganismerna att fästa på och möjliggör därmed ökad tillväxt [20]. På biobärarna växer protozoer d.v.s. fastsittande ciliater samt flagellater. Protozoer är encelliga mikrodjur och har till uppgift att äta bakterier samt annat organiskt material. Även metazoer d.v.s. rotatorier och nematoder återfinns. Metazoer är flercelliga högre mikrodjur och är predatorer, de lever på frisimmande bakterier samt bakterier som sitter längst ut på bakterieflockar. I det sista steget sker returslamåterföring från eftersedimenteringen. En automatisk selektering av flockbildande bakterier äger rum och den mikrobiologiska kulturen upprätthålls. Från lagunen kommer ett stort spektra av högre stående mikroorganismer såsom protozoer, amöbor, fastsittande och krälände ciliater. Metazoer, rotatorier, nematoder samt någon enstaka svamp återfinns också. Under försteget sker nedbrytning av lättnedbrytbart organiskt material. I lagunen finns höga halter av högt stående organismer och här sker reduktion av mer svårnedbrytbara föroreningar [35]. Vid nedbrytning av organiskt material mister substansen sin kemiska struktur, får nya egenskaper och uppträder som en ny förening i vattnet s.k. metabolit.

Vid fullständig nedbrytning bildas koldioxid, vatten och andra oorganiska föreningar [18], se ekvation 2.

Organisk substans + O_2 + mikroorganismer $\Rightarrow CO_2 + H_2O +$ ny cellmassa + metaboliter (2)

Reningsprocessen avslutas med eftersedimentering och flotation (tertiär rening), varefter det renade vattnet släpps ut i recipienten. Under eftersedimenteringen avskiljs slammet, ungefär hälften återförs till selektorsteget i multibioanläggningen. Resterande delen går till avvattning via silband- och valspressar. Vid slamavvattningen uppnås en torrhalt på ungefär 35 %, slammet går sedan till förbränning. Kemisk flockning och flotation i en process som kallas Adflo utnyttjas för att minska utsläpp av fibrer, oorganiskt fyllnings- och bestrykningsmedel [35].



Figur 4 Ortvikens externa reningsanläggning [35].

3. TEORIDEL

3.1 VEDENS KEMISKA UPPBYGGNAD

Den kemiska uppbyggnaden hos ved beror på typ av träslag, växtplats och tid på året, men varierar även inom ett och samma träd [15]. Tabell 1 anger den generella fördelningen av kolhydrater, lignin och extraktivämnen i Nordisk gran, den typ av granved som används vid Ortvikens pappersbruk.

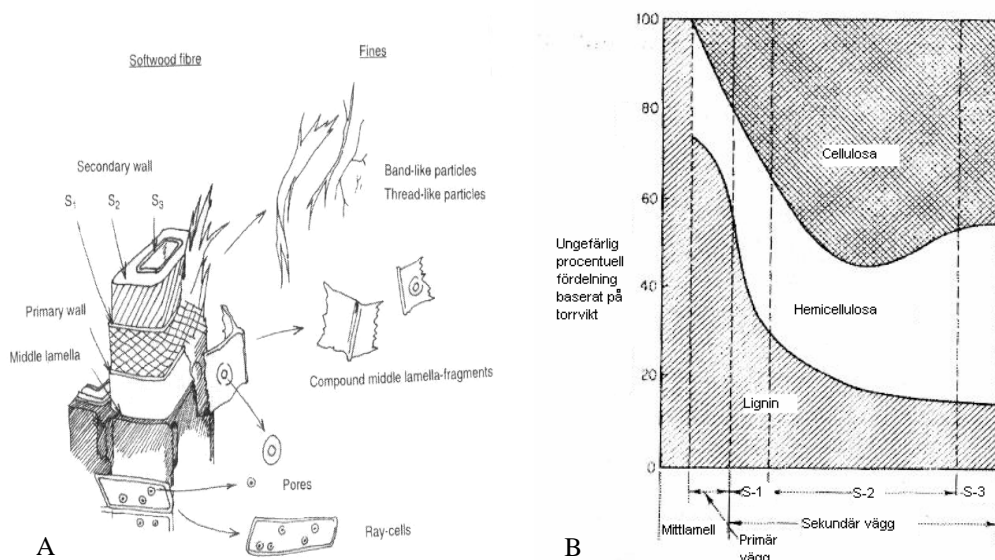
Tabell 1 Kemiska beståndsdelar och deras ungefärliga andel i ved (0,9 % övrigt) [17].

Trädart	Cellulosa [%]	Hemicellulosa [%]	Lignin [%]	Extraktivämnen [%]
Picea abies, Nordisk gran	41,7	28,3	27,4	1,7

Cellulosan fungerar som strukturelement i cellväggen hos ved. Hemicellulosan har som uppgift att binda samman cellulosa och lignin, den bidrar således till vedcellens flexibilitet samt det färdiga papperets hållfasthet. Ligninet binder ihop fibrerna i veden och extraktivämnen förekommer som naturliga skyddssubstanser i trädet. Extraktivämnena finns lokaliserade i trädets hartskanaler och i barken där de förhindrar insekts- och rötangrepp. De lagras även i parenkymcellerna och fungerar där som energiförråd i form av fetter [15].

3.2 FRAKTIONER HOS MASSA OCH DESS SAMMANSÄTTNING

Den mekaniska friläggningen av fibrer som sker under TMP-processen leder till en bred kombination av fiberinnehåll. Allt från långa intakta fibrer till små delar av dess väggar och löst material, se figur 5.



Figur 5 A: Vedcellens struktur och upphov till fines [25], B: Vedcellens sammansättning av kolhydrater och lignin i dess olika delar [9].

3.2.1 Fast material, fibrer och fines

Mekanisk massa för papperstillverkning innehåller 25-35 % s.k. fines som är små partiklar med en storlek på < 76 µm. Dessa fungerar som bindemedel mellan styva

fibrer och ger ljusspridning i arket på grund av sin stora specifika yta [29]. Fines är svårsedimenterade och en stor andel kan inte avskiljas under den mekaniska reningen utan följer med till det biologiska steget och påverkar där reningen negativt. Det mesta av finesen kommer från raffinering av fibrer och härrör därför huvudsakligen från vedfibers yttersta del där det förekommer höga halter lignin [31], se figur 5. Tabell 2 jämför den generella kemiska uppbyggnaden hos olika fiberfraktioner med avseende på kolhydrater, lignin och extraktivämnen.

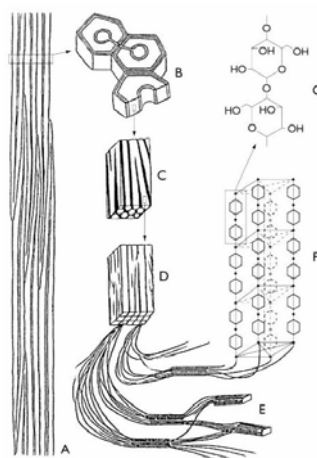
Tabell 2 Kemisk komposition procentuellt sett av fibrer och fines (fibriller och flakes) hos torrs substans av TMP med gran som vedråvara, [31].

	Massa	Fibrer	Fibriller	Flakes
Extraktivämnen [%]	2	0	8	0
Cellulosa [%]	30	39	25	21
Pektin [%]	7	2	10	10
Xylan [%]	8	8	10	11
Mannan [%]	12	12	16	12
Lignin [%]	29	28	31	39

3.2.2 Löst och kolloidalt material

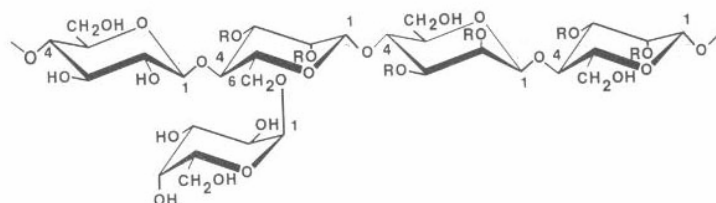
Löst och kolloidalt material (DCS), frigörs från fibrerna till vattenfasen. Faktorer som temperatur och pH påverkar utlösandet av DCS. Det kolloidala materialet som är av storleksordningen 0,1-1,5 μm ger upphov till grumlighet i vattnet och består till största delen av extraktivämnen [31]. Det lösta materialet består i huvudsak av kolhydrater, lignin och extraktivämnen.

Kolhydrater är uppbyggda av enkla sockerarter och är därför lättnedbrytbara [15]. Cellulosa är en linjär polymer uppbyggd av repetitioner av glukosmonomerenheter. Två glukosmonomerer hålls samman av en kovalent glukosidisk bindning och bildar en cellbiosenhet, se figur 6. I växten är cellulosamolekylen sammanfogad av 9 000-10 000 sådana enheter. Hydroxylgrupperna i molekylen kan samverka med vatten vilket gör den hydrofil. Cellulosamolekylerna bildar långa, raka och starka fibrer som hålls samman av vätebindningar. Det finns tendens till formation av intra- och intermolekylära vätebindningar, vilket leder till aggregering i form av kristallstruktur [5].



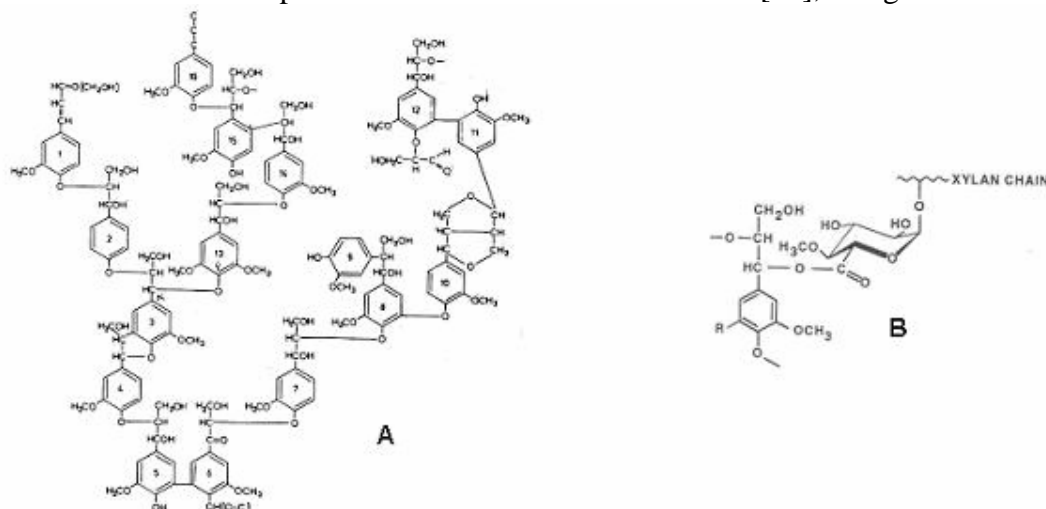
Figur 6 Sammanfattande bild av hur cellulosan är ordnad i vedfibern. A: Fibrer, B: Fibervärsnitt, C: Mikrofibriller bundna till större aggregat s.k. fibrill, D: Cellulosamolekyler ligger som knippen i fiberväggen s.k. mikrofibriller, E: Kristall, F: Enhetscell, G: Cellbiosenhet [5].

Hemicellulosa är uppbyggd av flera olika monosackarider vanligtvis mannos, glukos, xylos, arabinos och galaktos. Detta gör molekylerna grenad med oregelbundet storlek som hålls samman av ett fåtal vätebindningar. De flesta hydroxidbindningarna är fria att binda till vatten, vilket gör molekylerna delvis lösliga och känsliga för kemiska angrepp. Den oordnade strukturen gör att hemicellulosa lätt reagerar med kokkemikalier och blekavtskor, vilket medför viss nedbrytning av molekylerna under TMP-processen. Galaktoglukomannan är den dominerande hemicellulosa i barrved och utgör ca 20 % av veden [15], se figur 7.



Figur 7 Kemisk struktur hos Galaktoglukomannan [28].

Lignin och ligninliknande substanser utgörs av aromatiska kolväten ihopkopplade av olika kol-kol och eterbindningar till en komplicerad tredimensionell struktur. Det komplexa nätverket och ligninets hydrofoba egenskaper gör molekylerna svårnedbrytbara [5]. Lignin som är kovalent bundet till kolhydrater via ester-, eter- eller glykosidbindningar s.k. LCC-komplex eller lignosackarider har egenskapen att det adsorberas till kolloidala partiklar och bidrar till dess stabilitet [13], se figur 8.



Figur 8 A: Exempel på ligninstruktur, B: Exempel på kemisk struktur hos LCC-komplex [28].

Extraktivämnen är ämnen med låg molekylvikt som kan extraheras från veden med organiska lösningsmedel. Fria fett- och hartssyror, steroler, sterylestrar, triglycerider och lignaner är de extraktivämnegrupper som dominerar hos Nordisk gran. Extraktivämnen kan delas in i två huvudgrupper om man ser till dess fysikaliska och kemiska egenskaper. Exempel på hydrofila extraktivämnen är lignaner och lipofila extraktivämnen är övriga ovan nämnda grupper. I TMP-bakvattnet, cirkulerande vatten för spädning av massa, är fördelningen ungefär 80 % respektive 20 %. De hydrofoba organiska substanserna återfinns huvudsakligen som kolloidala partiklar [1].

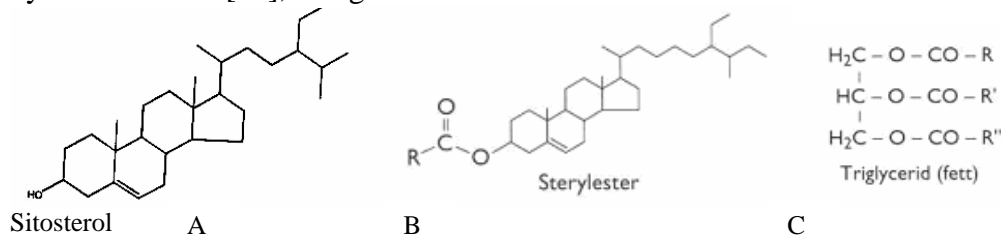
Fett- och hartssyror är uppbyggda av en hydrofil del bestående av en karboxylgrupp och en hydrofob kolvätedel, se figur 9. Oljesyra är en vanlig fettsyra, pimar- och abietinsyra

är exempel på de vanligaste förekommande hartssyrorna i granved. Hartssyror kan vara toxiska för vissa mikroorganismer och stör därför den externa reningsanläggningen. Fett- och hartssyror försämrar även syreöverföringsförmågan mellan luft och vatten i aerob rening. Hartssyror är relativt lösliga och bryts ned så gott som fullständigt under reningen. Omättade fettsyror är inte stabila i lösning vid närvaro av syrgas varför de med lätthet bör reduceras i biologiska luftade anläggningar. Lösligheten ökar med antalet dubbelbindningar [6].



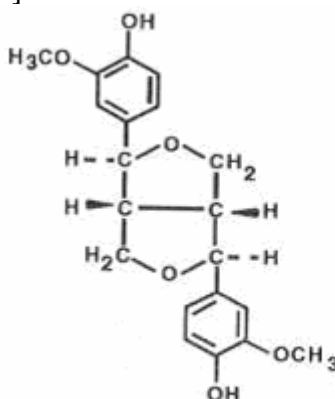
Figur 9 Exempel på struktur hos A: Oljesyra, som är en vanlig fettsyra och B: Hartssyra [28].

Neutralkomponenterna i hartset är av steroltyp d.v.s. alkoholer. Steroler är exempel på lättflyktiga extraktivämnen, där sitosterol utgör den vanligaste gruppen hos barrved [15]. Sterylestrar är svårnedbrytbara hydrofoba vaxer och triglycerider svårnedbrytbara hydrofoba fetter [28], se figur 10.



Figur 10 Kemisk struktur hos A: Sitosterol [9], B: Sterylester och C: Triglycerid [28], R, R', R''=Fettsyror.

Lignan utgör den största gruppen av fenoliska extraktivämnen i granved och har en komplex struktur, se figur 11. Lignan förekommer totalt löst i processvatten på grund av sina hydrofila egenskaper [28].



Figur 11 Exempel på lignanstruktur [28].

3.3 SYREFÖRBRUKANDE ÄMNEN

Utsläpp av föroreningar till recipienten från massa- och pappersindustrin anges vanligtvis som halten syreförbrukande ämnen och delas upp i kemiskt syreförbrukande ämnen (COD) samt biologiskt syreförbrukande ämnen (BOD).

COD representerar den totala mängden organiska föreningar som kan oxideras kemiskt. Olika ämnen bidrar olika mycket till COD-halten. Kunskapen om hur mycket syrgas som åtgår vid fullständig oxidation av ett ämne till koldioxid och vatten ger en faktor som multipliceras med koncentrationen av ämnet och anger vilket COD-bidrag ämnet i fråga ger. COD-bidraget minskar med ökat innehåll av syre [21], se tabell 3.

Tabell 3 Olika typer av föreningar och deras bidrag till COD-värdet. Omräkningsfaktor från koncentrationen av ämnet till dess COD-bidrag [21].

Typ av förening	Omräkningsfaktor
Kolhydrater	1,2
Lignin	1,9
Extraktivämnena	2,7
Ättiksyra	1,1

Vid de biokemiska förloppen oxideras den organiska substansen på grund av mikroorganismernas nedbrytning av materialet, vilket BOD är ett mått på. En del av materialet i avloppsvattnet oxideras fullständigt, en del byggs in i ny cellsubstans och en tredje del kan uppträda som metaboliter i vattnet [18], se ekvation 2. En stor andel svårnedbrytbart, organiskt material klarar inte mikroorganismerna av att bryta ner, varför BOD-halten blir låg. Ett avloppsvatten med låg andel BOD av COD indikerar således att andelen biologiskt nedbrytbart organiskt material är litet och vilket i sin tur tyder på ett svårnedbrytbart vatten [8].

3.4 GENERERING AV SYREFÖRBRUKANDE SUBSTANS OCH KEMISK INVERKAN PÅ UTLÖSTA ÄMNEN

Vid tillverkning av mekanisk massa utlöses ämnen från veden och hamnar i processvattnet exempelvis under avbarkning, raffinering och blekning [30].

3.4.1 Barkning

Ortvikens pappersbruk tillämpar torrbarkning. Vid pressning av bark uppkommer s.k. barkpressvatten, detta flöde är litet men innehåller en stor mängd toxiska extraktivämnena.

3.4.2 Raffinering

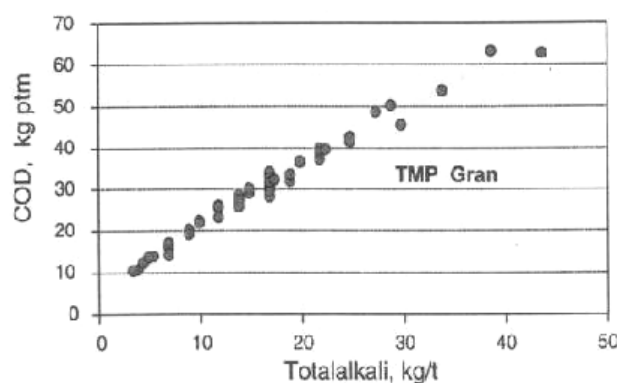
Under raffineringen löser sig eller dispergeras omkring 2-5 % av vedmaterialet i processvattnet [14], tabell 4 visar typiska andelar. Allt detta går inte i avlopp utan mycket återförs via bakvattenströmmar.

Tabell 4 Typiska andelar av fibermaterial, löst eller kolloidalt dispergerat per ton producerad TMP med gran som vedråvara (en-procentig suspension vid 60 °C) [14].

Typ av förening	Löst eller dispergerat [kg/ton]
Hemicellulosa	18
Lignin	7
Lignan	2
Hartssyror	5
Fines	4

3.4.3 Blekning

Vid blekning tillsätts lut (NaOH), väteperoxid (H_2O_2) samt vattenglas (NaSi). Tillsatsen av lut och vattenglas löser ut en del organiskt material och bidrar således till ökad mängd syreförbrukande ämnen i avloppet. Ett linjärt samband mellan tillsats av totalalkali och generering av syreförbrukande substans är påvisat [19], se figur 12. Ju mer alkali som satsas, desto mer syreförbrukande ämnen löses ut och kommer att belasta externreningen. Tillsats av totalalkali vid Ortvikens pappersbruk sker med omkring 37-42 kg/ton TMP, vilket enligt figur 12 teoretiskt bidrar till utlösandet av cirka 55-65 kg COD/ton TMP. Med en ungefärlig produktion av blekt massa på 800 ton/dygn vid Ortvikens pappersbruk beräknas en generering av COD med ungefär 44-52 ton/dygn.



Figur 12 COD-generering per ton massa (ptm) vid peroxidblekning beroende av tillsatt mängd totalalkali [19].

Innan det gemensamma avloppet från blekerilinjerna går i kanal tillsätts katjonisk polymer från Kemira, Fennopol K1370. Syftet är att flocka finpartikulärt material och därmed fälla ut löst COD samt möjliggöra avskiljning av svårsedimenterbart suspenderat material under försedimenteringen. På detta sätt minskar belastningen på den efterföljande biologiska reningen. Fällningspolymeren minskar filtrerad COD med cirka 10 % eller omkring 6 ton/dygn. Kolloidalt material blir suspenderat material vid tillsats av polymer och extraktivämnehalten minskar med 75 %. Framförallt eftersträvas en reduktion av fett- och hartssyror eftersom de stör syreöverföringen i lagunen. Denna fraktion minskar med ca 25 % vid polymertillsats [3].

Från processen vid Ortvikens pappersbruk kommer det ungefär 40-80 ton/dygn löst COD till reningen. Fabriken har tre produktionslinjer som bleker med peroxid. Dessa har olika processutrustningar och blekstrategier, vilket avspeglar sig på den kemiska karaktären hos pressvattnet som går till avlopp. Valspressarna som används vid LWC1 (tvåstegsblekeri) genererar både mer suspenderat material och ofiltrerad COD än virapressarna som används vid LWC4 och PM2 (enstegsblekerier). Det totala flödet av pressvatten från blekerierna till avlopp är ungefär 5700 l/min och innehåller omkring

6-7 g/l löst COD [3]. Detta innebär ett flöde av kemiskt syreförbrukande substans på 49-56 ton/dygn, vilket stämmer bra överens med de teoretiska värdena enligt figur 12 (44-52 ton/dygn). Tabell 5 visar generellt hur peroxidblekningen förändrar den kemiska sammansättningen av löst och kolloidalt material hos termomekanisk massa [30].

Tabell 5 Typiska andelar löst och kolloidalt material i en-procentig suspension av fabriksproducerad TMP [31].

Beståndsdelar [kg/ton TMP]	Oblekt TMP	Peroxidblekt TMP
Hemicellulosa	18	8
Galaktoglukomannan	16	4
Andra hemicellulosor	2	5
Pektin	2	4
Lignan	2	1
Andra ligninlika substanser	7	11
Lipofila extraktivämnen (hartser)	5	4
Acetic acid	1	20
Formic acid	0,1	4
Oorganiska beståndsdelar	<1	5

Glukomannaner deacetyleras under peroxidblekningens alkaliska förhållanden. Mängden minskar hos det lösta och kolloidala materialet och återadsorberas på fibrer beroende på minskad löslighet i vatten. Under denna process frigörs även ättiksyra. Demetylering av pektin leder till bildandet av pektinsyror och på grund av dess höga anjoniska laddning ökar laddningen hos fibrer och fines [29].

Alkalisk blekning med väteperoxid är ett exempel på ligninbevarande blekning, men en viss andel löses ändå ut. Under peroxidblekningsprocessen sker oxidation av ligninets aromatiska ringar [27]. Löst lignin i TMP-bakvatten är låg- och högmolekylära fraktioner av lignosackarider som är adsorberade på kolloidala partiklar i vattnet och bidrar till deras stabilitet [1].

Fettsyror påverkas lite under alkalisk blekning med väteperoxid, omkring 6 % oxideras och det är främst omättade fettsyror. Hartssyror påverkas kraftigt, ungefär hälften oxideras under peroxidblekningen. Det är främst hartssyror av abietintypen som reduceras på grund av nedbrytning av dess konjugerande dubbelbindningar. Triglycerider och sterylestrar påverkas lite. De förekommer som oljiga aggregat och blir därför mindre tillgänglig för väteperoxiden att reagera, även sterolerna påverkas lite. Fenoliska extraktivämnen, exempelvis lignan, reduceras kraftigt beroende på dess hydrofila egenskaper [10] [30].

3.5 FLOCKNING

En partikels sedimentationshastighet som beskrivs av Stoke's lag beror främst av partikelns storlek, se figur 3. Kolloidala partiklar är så små att de knappt sedimenterar och för att kunna avskilja dessa måste de göras större. De partiklar som finns i avloppsvatten är i huvudsak negativt laddade, vilket gör att de repellerar varandra och förhindrar på så sätt bildandet av större partiklar. Genom att tillsätta en flockningskemikalie som oftast är positivt laddad neutraliseras de negativa ytorna, partiklarna kan komma varandra närmare och bilda flockar som lättare sedimenterar. Vid kemikaliedosering krävs en intensiv omblandning för optimal flockning. Flockningskemikalier fungerar inom ett begränsat pH-intervall varför man reglerar pH innan tillsats. Genom sedimentation eller flotation kan flockarna sedan avskiljas och ju bättre flockar, desto bättre avskiljning [36].

4. EXPERIMENTELL DEL

4.1 UTFÖRANDE

4.1.1 Provuttag

Att ta ut representativa prov på in- och utflöde är mycket svårt. Koncentrationen av ämnen i avloppsvatten kan variera kraftigt om man jämför flödet under normala företeelser och flöden vid exempelvis underhållsarbeten i fabriken då stora fibersläpp kan äga rum. Stickprov kan därför ge missvisande värden och bör undvikas. Tids- eller flödesrelaterat medelvärdesprov är att föredra och provuttag under planerade stopp bör undvikas. De automatiska provtagarna under reningsprocessen vid Ortvikens pappersbruk är tidsstyrda. Var tionde minut tas en provvolym på 100 ml, uppsamlingskärlet töms varje morgon efter provuttag (måndag till lördag) [35]. De ungefärliga omloppstiderna genom reningen är kända, men flödena är så stora och varierande att det är omöjligt att följa avloppsvattnet genom processen för en perfekt jämförelse. Ett antal automatiska mätstationer finns utsatta efter reningens olika delsteg som ger dygnsmedelvärden: V13, V15, V16A, V16B samt V17, se figur 4. Både dygnsmedelvärdesprov och stickprov har analyserats. I multibioanläggningens tre sektioner (V14A-C) är endast stickprov möjligt, detta gäller även pressvatten från blekerierna (Bp) samt bakvatten från TMP-processen (K24). Prov från blekeriavloppet är det totala pressvattnet från blekerilinjerna LWC1, LWC4 samt PM2 och innan polymertillsats. Uttag och transport av prov har skötts av Ortvikens personal.

4.1.2 Fraktionering

Analys utfördes dels på ofiltrerat och dels på fraktionerat prov. Genom att filtrera prov genom glasfiberfilter (GF/A-filter) med en pordiameter på 1,6 μm avlägsnas större partiklar som fibrer och fines. Att notera är att det vid filtrering bildas en fiberkaka som kan medföra att även kolloidala partiklar avlägsnas då filtret sätts igen. För att undvika detta har små provvolymmer filtrerats åt gången och denna påverkan tros därmed ha minimerats. Vid mätning av halten suspenderat material nämns i metodbeskrivningen en total filtreringstid om en minut vilket har försökts efterföljas. Filtratet som erhålls består av löst och kolloidalt material (DCS) som genom ultrafiltrering fraktioneras ytterligare med en uppdelning av hög- och lågmolekylärt material. Den fraktion som passerar 300 kDa-filter definieras som löst material (DS) och fraktioneras efter molekylstorlek genom användandet av 10 kDa- samt 1 kDa-filter. Differensen mellan GF/A- och 300 kDa-fraktionen ger således den kolloidala fasen (CS). Under ultrafiltrering tryckpumpas prov genom valt filter, ett retentat och ett filtrat erhålls. Filtratet tas om hand för analys och vidare fraktionering. Vid byte av filter och prov sker sköljning med destillerat vatten vilket innebär att möjlighet till spädning ges. Genom att låta en mängd av provet gå igenom filtret innan uppsamling, tros spädningseffekten ha minimerats. Provberedning av suspenderande substans gjordes genom att filtrera en känd mängd totalprov genom ett GF/A-filter, fiberkakan avlägsnas och spädes med destillerat vatten till motsvarande volym. Vid avlägsnandet av fiberkakan kan rester blivit kvar, men gjordes så noggrant som möjligt.

4.2 METODER

Standardiserade metoder för analys användes, se tabell 6. Samtliga analyser har gjorts vid rumstemperatur. Vid extraktivämnesanalys, analys av kolhydrater med orcinolmetoden samt bestämning av BOD-halt har proverna varit nedfrusna för att

därefter tinas och analyseras vid rumstemperatur. Detta gjordes på grund av att analys inte kunde ske omedelbart och ska inte ha påverkat provresultatet.

Tabell 6 Information om metodreferenser, mätområde och mätosäkerhet. (-) Anger att metodbeskrivning eller information om mätosäkerhet saknas. (*) Markerar de analyser som genomförts av personal vid avdelningen Kemanalys, SCA Graphic Research AB, Sundsvall. (**) Markerar externanalyser gjorda av ALcontrol, Umeå, övriga analyser genomfördes av A. Blixt.

Analysvariabel	Metod (referens)	Mätosäkerhet
Suspenderande ämnen	SS-EN 872	-
Torrsubstans	SS 02 81 13	-
PH	SS 02 81 22	±0,05 pH-enheter
Konduktivitet	SIS 02 81 23	±5%
Turbiditet	HACH, instrument- beskrivning	-
COD _{Cr}	SS 05 81 42	-
BOD**	EN 1899-2	-
Lösta kolhydrater	SCA-F W 15:77	-
Löst lignin	SCA-F W 17:81	-
Totalt lösta extraktivämnen	SCA-F W 35-97	±3-4%
Extraktivämneskaraktärisering	SCA-F G 15:95	±16%
Fett- och hartssyrakaraktärisering	SCA-F G 16:96	-
Kolhydrater hos suspenderat material*	SCA-F 29:91	±3%
Klasonlignin*	SCA-F 29:91	-
DKM-extrakt*	SCAN-CM 49:03	-

4.2.1 Suspenderande ämnen

Halten suspenderande ämnen är ett sätt att mäta mängden partiklar i avloppsvatten. Definieras som mängden fasta ämnen som avlägsnas då provet vakuumfiltreras genom ett GF/A-filter. Filtret torkas vid 105 °C och återstodens massa bestäms genom vägning.

4.2.2 Torrsubstans

Torrsubstans definieras som de ämnen som återstår sedan det totala provet indunstats till torrhet vid 105 °C.

4.2.3 pH

pH-värdet bestäms potentiometriskt med en pH-meter försedd med glas- och referenselektrod.

4.2.4 Konduktivitet

Konduktiviteten definieras som kvoten av strömtäthet och elektrisk fältstyrka. Den är temperaturberoende och bör mätas vid 25 ± 0,5 °C.

4.2.5 Turbiditet

Grumlighet är en optisk egenskap och ett mått på mängden partiklar i vätskan som absorberar och sprider ljus. Den påverkas av partiklarnas storlek, form, koncentration och brytningsindex samt även av provets temperatur.

4.2.6 COD

COD_{Cr}-analys gjordes med ampullmetod från HACH (0-1500 mg/l). Ett prov kokas under två timmar i en kyvett innehållande svavelsyra och en känd mängd

kaliumdikromat med silversulfat som katalysator. En del av dikromatet reduceras till Cr^{3+} av oxiderbart material i provet vilket ger en grön färg. Intensiteten av färgen mäts med en spektrofotometer vid 620 nm och ger ett mått på den mängd syre som åtgår vid fullständig nedbrytning av organiskt material till koldioxid och vatten.

4.2.7 BOD

BOD_n-halten ger ett mått på den mängd löst syre som förbrukas vid mikroorganismers nedbrytning av organiskt material under en tidsperiod av n dygn. Provet späds med syremättat vatten innehållande närsalter och ymp av mikroorganismer. Provets initiala syrehalt bestäms och mäts på nytt efter en inkubationstid om n dygn i mörker vid $20 \pm 1,0$ °C. BOD_n-värdet erhålls som förändringen i oxygenhalt. BOD₇-analys gjordes på avloppsvatten uttaget från reningsprocessen samt Bp och K24. För att få information om nedbrytning under tidsintervallet tre dagar till 28 dagar gjordes mätserier på V13, V15 och V17.

4.2.8 Bestämning av halten kolhydrater med orcinolmetoden

Provet filtreras, hydrolyseras med svavelsyra, derivatiseras med orcinol till ett färgat derivat som sedan mäts spektrofotometriskt vid 540 nm. Metoden analyserar total mängd lösta kolhydrater i provet, d.v.s. ej kolhydrater hos organiska syror som exempelvis ättiksyra. Genom att analysera en lösning med känd koncentration ättiksyra med aktuell metod konstaterades att det inte är möjligt att detektera kolhydrater hos organiska syror.

4.2.9 Bestämning av löst lignin i processvatten

Provet filtreras och mängden lignin bestäms spektrofotometriskt vid 280 nm.

4.2.10 Total extrakthalt i vattenprov

Fastfasextraktion (SPE) av vattenprov ger totala halten lipofila extraktivämen. Till det filtrerade provet tillsätts metanol, varefter pH justeras. Provet sätts till en konditionerad SPE-disk och flödet genom disken regleras med vakuum. Extraktivämen absorberas till disken som tvättas med metanollösning och torkas under vakuum. Extraktivämen elueras med lösningsmedlet, metyl-tert-butyleter (MTBE), indunstas under kvävgas, torkas i vakuumtorkskåp och vägs.

4.2.11 Extraktivämenenskaraktärisering

Analys av extraktivämen är baserade på GC/MS-teknik vilket identifierar och kvantifierar extraktivämenesgrupperna fett- och hartssyror, triglycerider, steroler, sterylestrar och lignaner. Internstandardlösningar tillsätts till en viss mängd av extrakt, varefter det silveras. Provet analyseras med hjälp av gaskromatografi och kromatogrammet utvärderas.

4.2.12 Bestämning av fria fett- och hartssyror i extrakt

Extrakt metyleras med trimetylanilinhydroxid och analyseras med gaskromatografi.

4.2.13 Mängd kolhydrater hos suspenderande ämnen

Kolhydratsammansättning hos suspenderande ämnen mäts genom hydrolys av provet med svavelsyra. Provet reduceras och acetyleras, monosackariderna separeras med hjälp av kapillär gaskromatografi och detekteras med flamjonisationsdetektor.

4.2.14 Klasonlignin

Provet extraheras före analys, den avfilterade hydrolysresten motsvarar klasonlignin och analyseras spektrofotometriskt vid 205 nm.

4.2.15 DKM-extrakt

Vid analys av extraktivämen används metodbeskrivningen SCAN-CM 49:03 med viss modifikation, diklormetan (DKM) används istället för aceton. De suspenderande ämnena extraheras med diklormetan varpå lösningsmedlet avdunstar, återstoden torkas vid 105 °C och vägs.

4.3 FLOCKNINGSFÖRSÖK

Flockningsförsök på blekpressat, bakvatten från TMP-fabriken samt inkommande vatten till biologiska reningen gjordes i laboratorieskala. Försöket var en kombination av flockning och sedimentering med olika kemikalier och dosering. Till en bägare med en volym på en liter tillsattes 700 ml prov och kemikalier doserades. Provet omrördes under en minut med en hastighet av 250 varv/minut. Sedimenteringsprocessen varade under en timme respektive över natten. Klarfiltratet separerades med hjälp av pipett, filtrerades genom GF/A-filter varpå pH, konduktivitet, turbiditet, COD- och ligninhalt mättes. Vid försök med PAX-18 tillsattes CaCl_2 i önskad mängd varpå pH sänktes till 7 med H_2SO_4 och fällningskemikalien doserades [22].

Tabell 7 Kemikalier som användes vid flockningsförsöket, (-) saknar information om leverantör.

Kemikalie	Typ	Leverantör
K1370	Katjonisk polyakrylamid	Kemira
PAX-18	Högladdat aluminiumkomplex	Kemira
CaCl_2	Salt	-
Eka PL 2015 M	Organisk polymer	Akzo Nobel
Eka PL 3015 M	Organisk polymer	Akzo Nobel
DIWATEX XP-9	Ligninpulver	Lignotech
CURAN 27-11 F	Ligninpulver	Lignotech

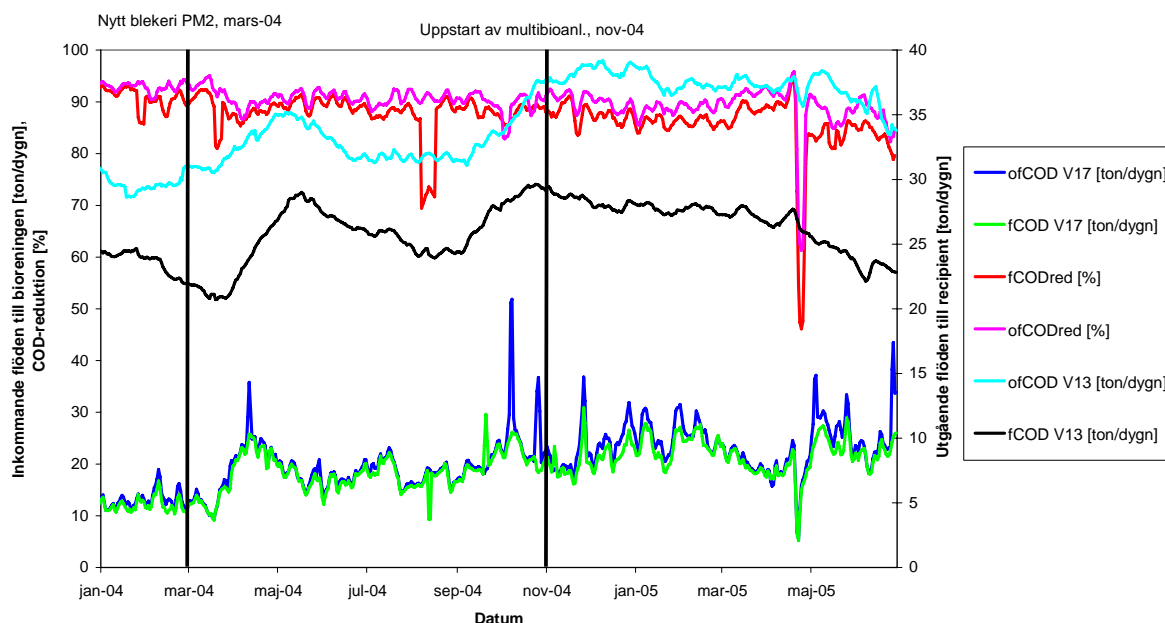
5. RESULTAT

5.1 SAMMANSTÄLLNING AV ARKIVERADE DATA

Mätning av halten syreförbrukande ämnen och suspenderande substans in till biologiska reningen samt ut till recipienten mäts dagligen, mätvärdena finns arkiverade i Ortvikens databas. Däremot finns bara ett fåtal tidigare analyser gjorda på avloppsvattnets kemiska sammansättning med avseende på fördelning av kolhydrater, lignin och extraktivämnena.

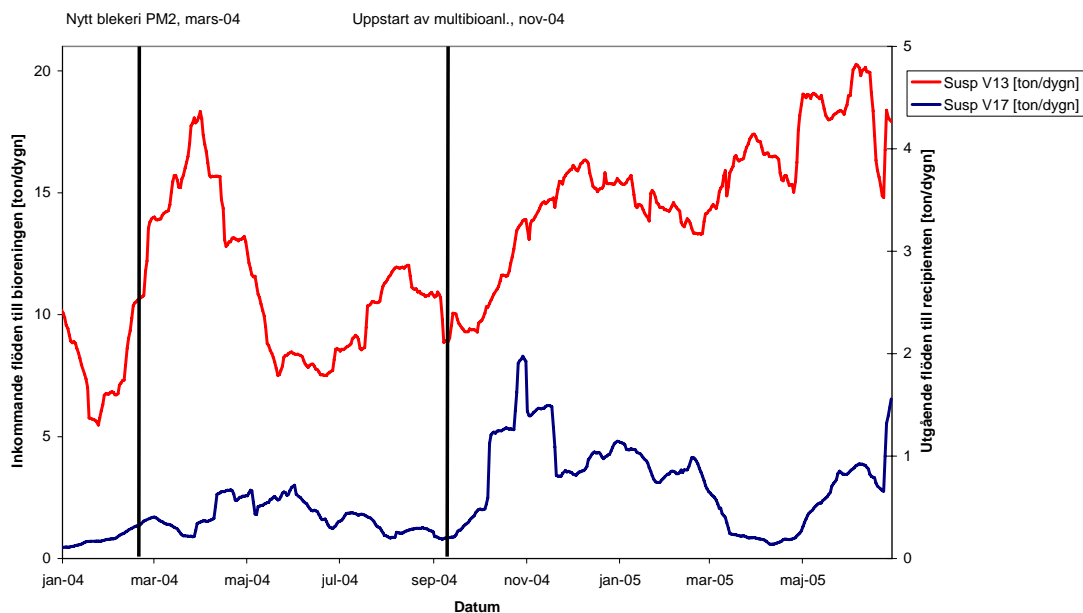
5.1.1 Processdata

I mars 2004 startades det nya peroxidblekeriet på PM2, produktion av blekt TMP ökade och massan blektes hårdare. En ökad mängd syreförbrukande ämnen in till den biologiska reningen noterades vid samma tidpunkt, likaså hos utgående avloppsvatten till recipienten, se figur 13. Trots en avtagande mängd syreförbrukande ämnen in till den biologiska reningen noteras ett fortsatt ökat COD-utsläpp till recipienten, vilket innebär en minskad reduktionsgrad.



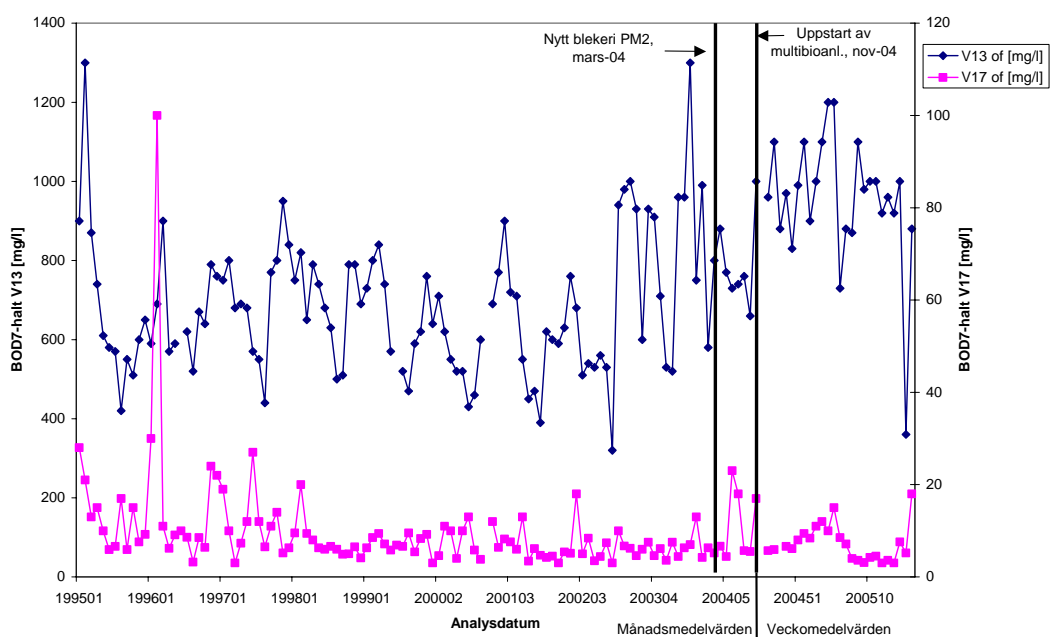
Figur 13 Sammanställning av arkiverade data baserat på uppgifter från Ortvikens databas angående flöden av syreförbrukande substans hos ofiltrerat (ofCOD) och filtrerat prov (fCOD) samt reduktion (red) av syreförbrukande ämnen över reningen [38]. Inkommande vatten till biologiska reningen (V13) och utgående avloppsvatten till recipienten (V17).

Sedan sommaren 2004 har halten suspenderande ämnen in till biologiska reningen ökat och halten i utgående avloppsvatten till recipienten följer en liknande trend, se figur 14. Orsaken till ökad mängd suspenderande ämnen har inte studerats ingående i detta arbete men troliga orsaker kan vara ökad produktion och ökad blekning. Korrelationen mellan mängden suspenderande substans och dess bidrag till COD tyder på ett linjärt samband, varje ton suspenderat material bidrar till omkring 1,6 ton COD [11].



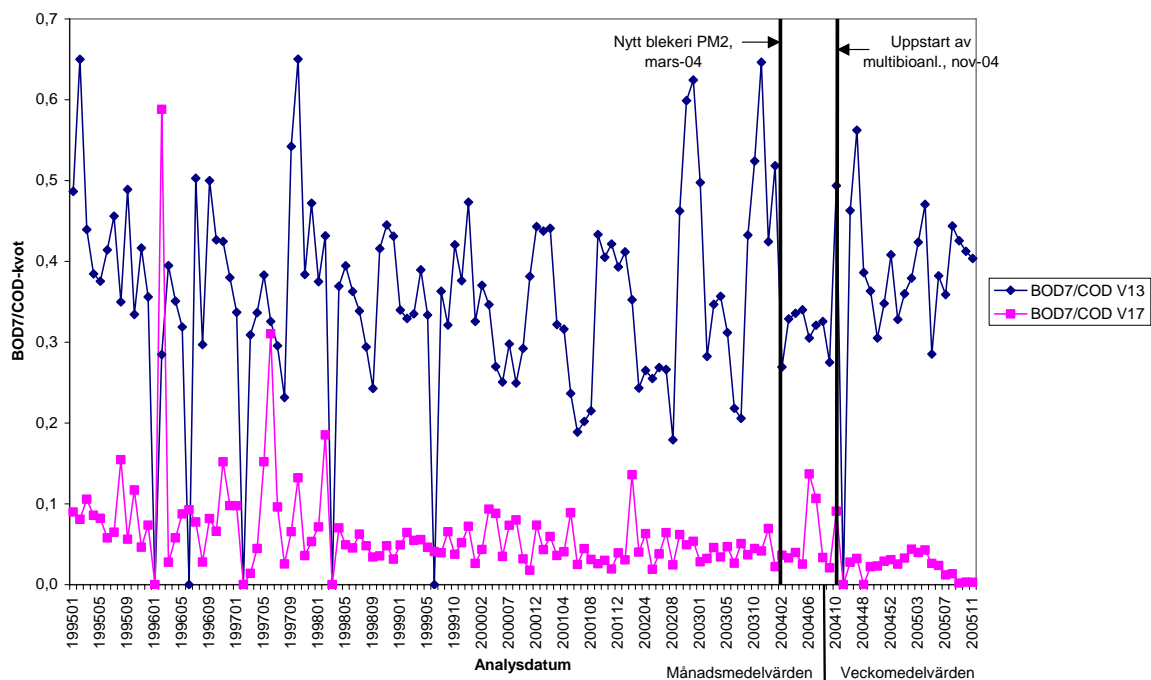
Figur 14 Flöden av suspenderande ämnen (susp) in till biologiska reningen (V13) och ut till recipienten (V17), Örtviken [38].

Analys av biologiskt syreförbrukande ämnen har gjorts på månads- samt veckomedelvärdesprov. Spridningen hos analysresultaten i inkommande vatten till biologiska reningen är stor varför tolkning försvåras. En ökad BOD-halt in till bioreningen kan noteras sedan 2002, se figur 15. Den kan kopplas samman med ökad peroxid användning, se figur 1. BOD-halten i utgående avloppsvatten till recipienten är relativt jämn. En regelbunden reduktion över 95 % av biologiskt syreförbrukande ämnen under reningen upprätthålls jämfört med en reduktion av COD på omkring 85 %, figur 13.



Figur 15 Flöden av biologiskt syreförbrukande ämnen (BOD_7) i inkommande vatten till biologiska reningen (V13) samt utgående avloppsvatten till recipienten (V17), Örtviken [38]. Analyserna är gjorda på ofiltrerade (of) månads- och veckomedelvärdesprov.

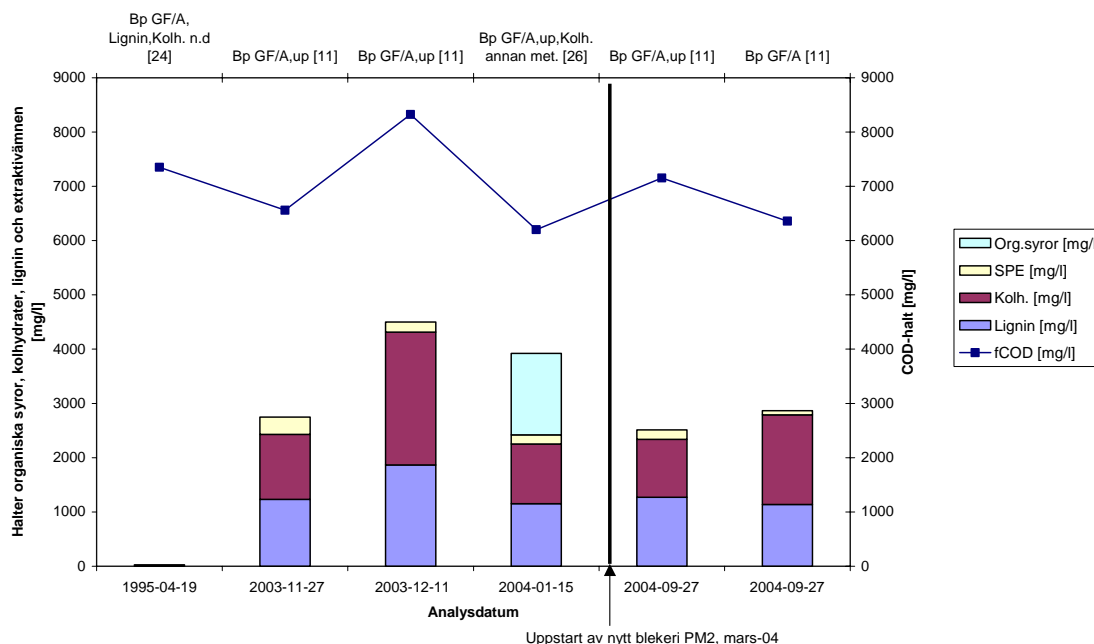
BOD₇/COD-kvoten hos inkommande vatten till biologiska reningen är omkring 0,4 jämfört med utgående avloppsvatten till recipienten som har en kvot < 0,1. Detta tyder på att bionedbrytbarhet är betydligt lägre hos utgående avloppsvatten jämfört med inkommande vatten till reningen, se figur 16. Vid Hallsta pappersbruk, som också tillverkar bland annat TMP, ligger kvoten in till biologiska reningen kring 0,4-0,7 beroende på blekningsgrad [23].



Figur 16 BOD₇/COD-kvot som ett mått på bionedbrytbarhet hos ofiltrerat (of) av inkommande vatten till biologiska reningen (V13) samt prov på utgående avloppsvatten till recipienten (V17), Ortviken [38].

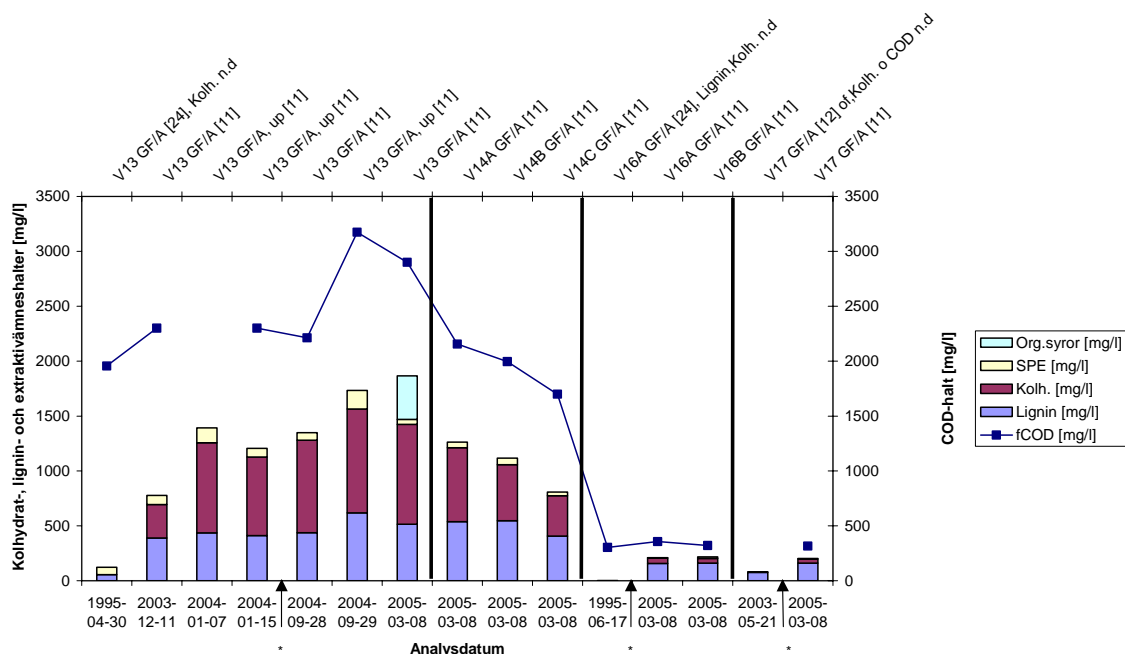
5.1.2 Kemiska analyser

Avloppsvatten från blekerierna utgör ungefär 20-25 % av det totala flödet in till reningen och domineras av kolhydrater och lignin. Sammensättningen har inte förändrats nämnvärt sedan 2003, se figur 17. Lågmolekylära organiska syror har endast detekterats 2004-01-15 och resultatet visar på en uppskattad koncentration omkring 1500 mg/l. De organiska syrorna domineras av ättiksyra. Fördelningen av organiska syror, kolhydrater, lignin och extraktivämnen är omkring 38 %, 28 %, 29 % respektive 4 %. Notera att vissa analyser är gjorda innan och andra efter polymertillsats vilket påverkar resultatet då innehållet av speciellt kolloidala ämnen reduceras. En reduktion av omkring 15 % syreförbrukande ämnen (COD) sker vid polymerdosering.



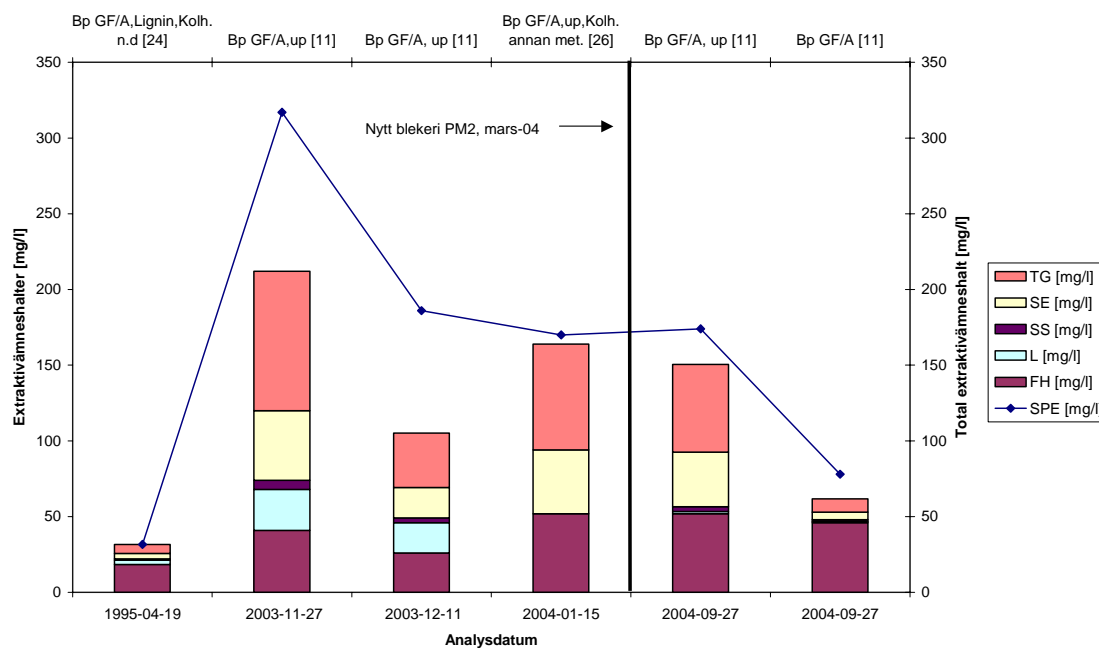
Figur 17 Arkiverade analysresultat över kolhydrat-, lignin- och extraktivämneshöjning (SPE) hos blekpressat (Bp) samt halten filtrerad COD (fCOD). Samtliga analyser är gjorda på GF/A-filtrat. Organiska syror finns endast detekterade 2004-01-15 då en annan metod användes. Utan polymertillsats (up) och ej bestämda halter (n.d).

Analys av lösta kolhydrater, lignin och extraktivämnen under reningsprocessen tyder på en markant ökning av lignin mellan 1995 och 2003. Extraktivämneshalten har inte förändrats nämnvärt, se figur 18. Att tänka på är att processen utvecklats mycket under dessa år. Den kemiska sammansättningen under det biologiska försteget tyder på en degradering av kolhydrater och en viss COD-reduktion äger rum, lignin och extraktivämnen påverkas inte nämnvärt. Under lagunen sker en näst intill total nedbrytning av kolhydrater och extraktivämnen, en hög COD-reduktion noteras. Även lignin degraderas, men är den ämnesgrupp som dominerar i utflödet till recipienten. En ökning av lignin i utgående avloppsvatten från 2003 till 2005 har skett, se figur 18. Den kemiska sammansättningen i GF/A-fraktionen påverkas inte nämnvärt under eftersedimentering och flotation. Låg molekylära organiska syror har detekterats 2005-03-08 hos inkommande vatten till biologiska reningen samt hos utgående avloppsvatten och med en uppskattad koncentration på omkring 396 mg/l respektive 6,9 mg/l. De domineras nästan helt av ättiksyra. Sammansättningen av organiska syror, kolhydrater, lignin och extraktivämnen hos inkommande vatten till bioreningen är omkring 21 %, 49 %, 28 % respektive 2 %.



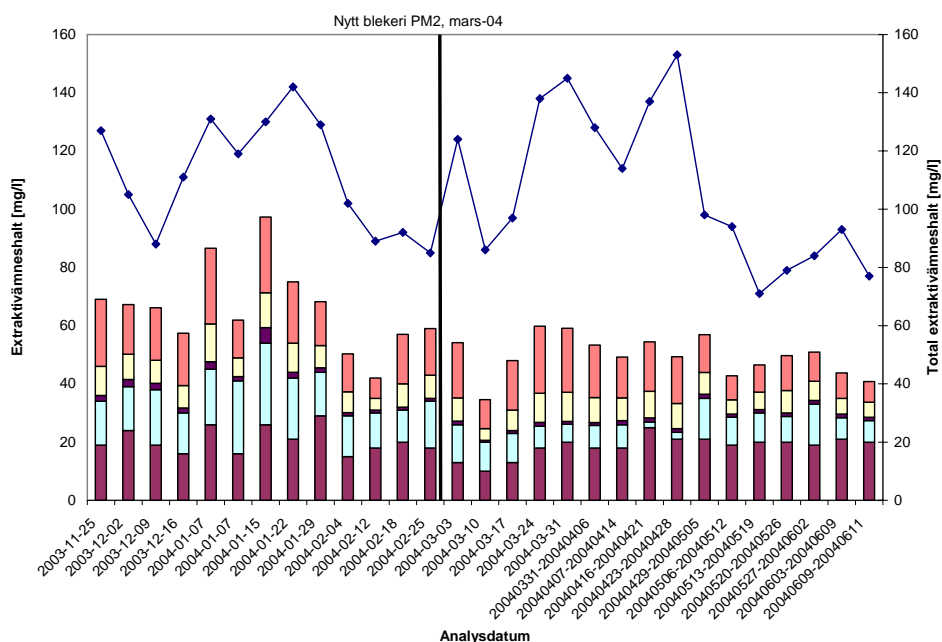
Figur 18 Tidigare analyser av Ortvikens avloppsvatten. Analys av total extrakthalt via fastfasextraktion (SPE), halten löst lignin och kolhydrater samt syreförbrukande substans hos filtrerat prov (fCOD). Samtliga analyser är gjorda på GF/A-filtrat. Låg molekylära organiska syror finns endast detekterade 2005-03-08. Utan polymertillsats (up) och ej bestämda halter (n.d). (*) Tidpunkt för uppstart av nytt blekeri PM2, mars -04.

Analys av halten extraktivämnen hos pressvatten från blekerierna tyder på dominans av triglycerider, sterylestrar samt fett- och hartssyror. År 1995 var extraktivämneshalten låg jämfört med senare uppmätta värden vilket kan förklaras med förändrat produktionsutseende, se figur 19. Notera att vissa analyser är gjorda innan och andra efter polymertillsats som ger en reduktion av total extraktivämneshalt med omkring 40 %, där minskningen främst sker av triglycerider och sterylestrar. Karaktäriseringen av enskilda extraktivämnesgrupper stämmer inte helt överens med den totala halten extraktivämnen vilket till stor del beror på att det är en divers grupp av ämnen som inte kan identifieras fullt ut.

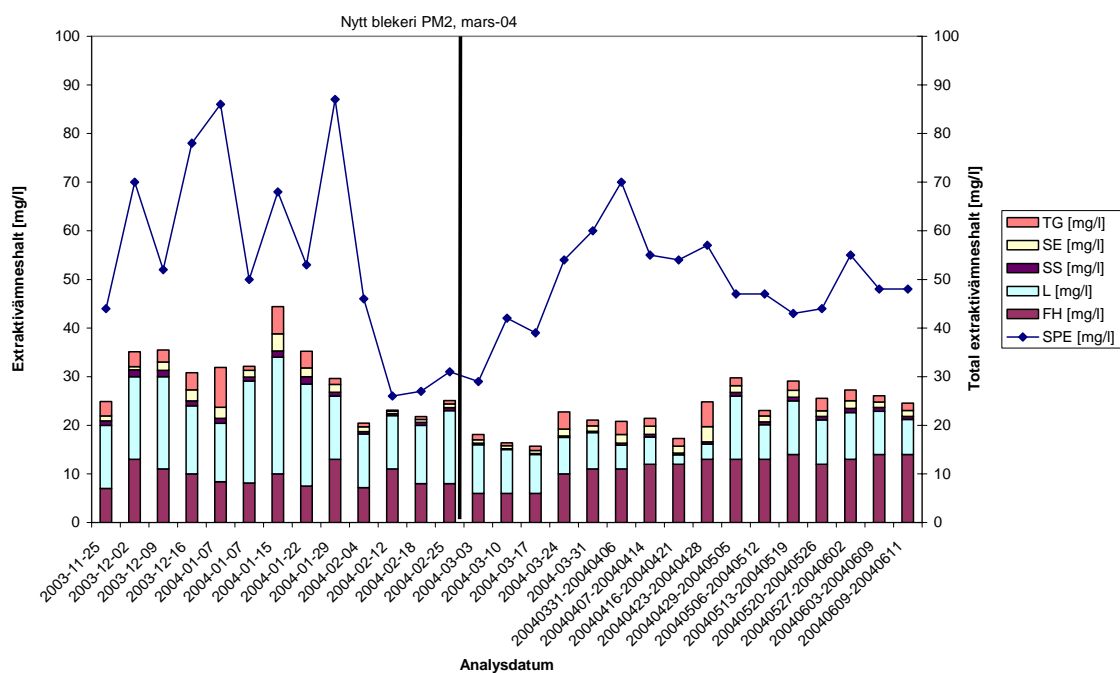


Figur 19 Extraktivämnesanalys av GF/A-filtrerat blekpressat (Bp). Analys av triglycerider (TG), sterylestrar (SE), sitosterol (SS), lignan (L), fett- och hartssyror (FH), total extraktivämneshalt bestämd via fastfasextraktion (SPE). Utan polymertillsats (up), ej bestämda halter (n.d) [37].

Sedan uppstart av det nya blekeriet vid PM2 i mars 2004 har produktionen av blekt massa ökat. Utifrån arkiverade analysresultat noteras en reduktion av halten lösta lignaner hos inkommande vatten till biologiska reningen, se figur 20 och 21. Detta stämmer överens med teorin som säger att peroxidblekning reducerar lignaner, se tabell 5. Triglycerider och sterylestrar tycks till största delen befinna sig i den kolloidala fasen och sitosterol, lignan samt fett- och hartssyror i den lösta fasen. Identifieringen av enskilda extraktivämnesgrupper stämmer inte helt överens med den totala halten. Förklaringsgraden ligger kring 50 %, vilket försvårar tolkning av resultat.



Figur 20 Extraktivämnesanalys av ofiltrerat avloppsvatten inkommande till biologiska reningen (V13) utan tillsats av polymer. Triglycerider (TG), sterylestrar (SE), sitosterol (SS), lignan (L), fett- och hartssyror (FH), total extraktivämneshalt bestämd genom fastfasextraktion (SPE) [37].



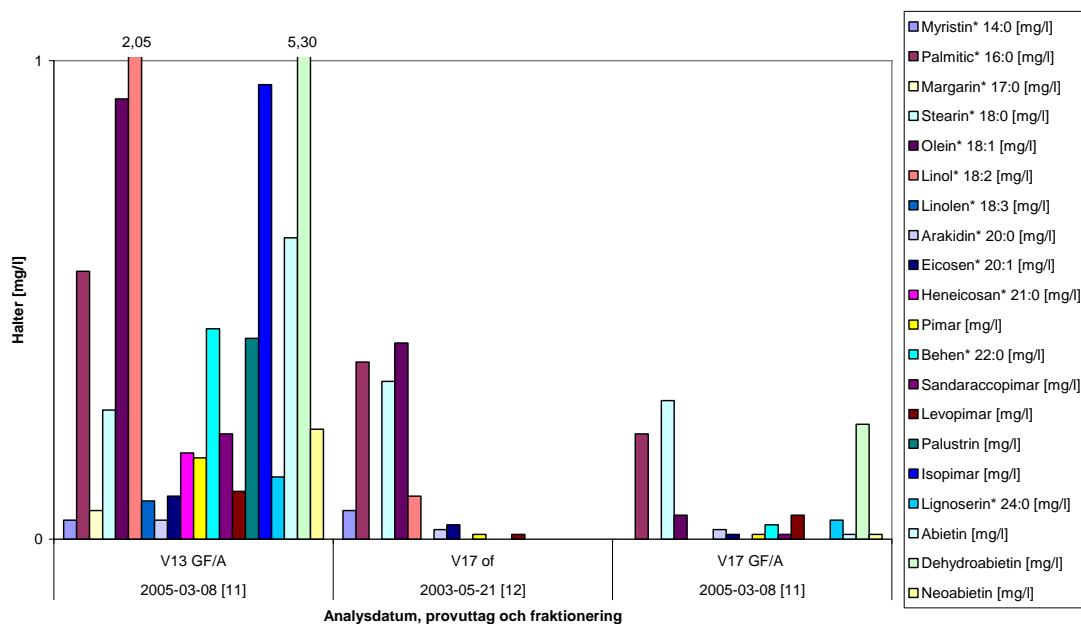
Figur 21 Extraktivämnesanalys av inkommande vatten till biologiska reningen (V13) innan polymertillsats till blekpressat och filtrerat genom glasfiberfilter med porstorlek 1,6 µm (GF/A). Totala halten extraktivämnen analyserade genom fastfasextraktion (SPE), triglycerider (TG), sterylestrar (SE), sitosterol (SS), lignan (L), fett- och hartssyror (FH) [37].

Figure 1 is a stacked bar chart showing the concentration of various components (TG, SE, SS, L, FH) and the total extractable matter (SPE) in the water-soluble fraction of lignin from different wood samples. The x-axis represents the analysis date (Analysdatum) and the y-axis represents the concentration in mg/l. The legend indicates: TG (red), SE (yellow), SS (purple), L (cyan), FH (dark purple), and SPE (blue line with diamonds). The chart shows a significant peak in SPE concentration in 2004-09-29, reaching approximately 170 mg/l. The total extractable matter (SPE) is highest for the 2004-09-29 sample and lowest for the 2005-06-17 sample.

Analysdatum	TG [mg/l]	SE [mg/l]	SS [mg/l]	L [mg/l]	FH [mg/l]	SPE [mg/l]
1995-04-30	1	1	1	55	5	45
2003-12-11	2	2	2	16	13	55
2004-01-07	1	1	1	18	15	90
2004-01-15	20	18	2	1	42	53
2004-09-28	10	10	2	8	12	47
2004-09-29	38	34	14	1	24	170
2005-03-08	1	1	1	10	12	30
2005-03-08	1	1	1	15	13	35
2005-03-08	1	1	1	13	12	40
2005-03-08	1	1	1	14	8	22
1995-06-17	0	0	0	0	0	1
2005-03-08	1	1	1	1	0	5
2005-03-08	1	1	1	1	0	18
2003-05-21	1	1	1	1	0	5
2005-03-08	1	1	1	1	0	3

26

Fett- och hartssyrakarakterisering tyder på en nästan total nedbrytning av hartssyror under reningsprocessen samt en kraftig reduktion av vissa fettsyror. Palmitin- och stearinsyra är mättade fettsyror och påverkas inte nämnvärt under reningsprocessen, se figur 23. En hög halt dehydroabietinsyra i utgående avloppsvatten till recipienten noterades 2005-03-08.



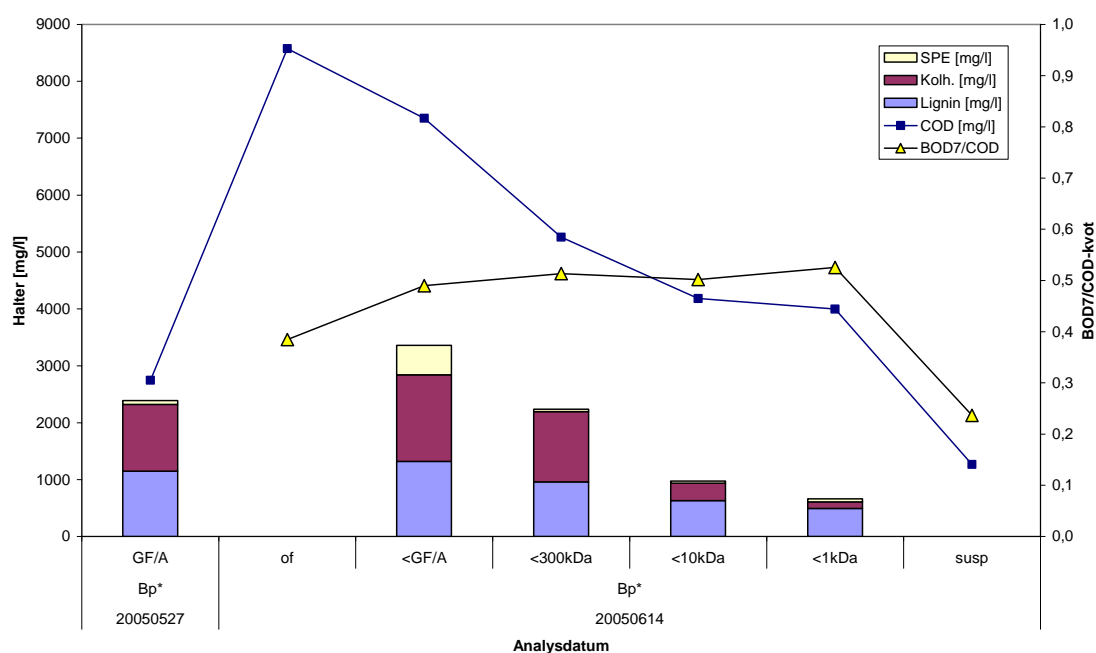
Figur 23 Fett- och hartssyrakarakterisering på ofiltrerat (of) samt GF/A-filtrerat prov. Fettsyror är märkta med (*), XX:xx anger antalet kol i huvudkedjan respektive antalet dubbelbindningar.

5.2 ANALYSRESULTAT PÅ PROCESSBERÖRT VATTEN OCH VATTEN FRÅN RENINGEN

5.2.1 Avloppsvatten från blekerierna

Analysresultat på blekpressatets GF/A-fraktion tyder på dominans av kolhydrater och lignin. Den största andelen kolhydrater tycks vara av högmolekylär karaktär medan mycket av ligninet är lågmolekylärt, se figur 24. Att tänka på är att mätning av kolhydrater med orcinolmetoden ej detekterar organiska syror som är lågmolekylära. Detta gör också att den relativa sammansättningen av ämnena i vattenfasen påverkas. Notera den låga COD-halten 2005-05-27 som kan förklaras med att blekeristeget vid PM2 inte utnyttjades vid tidpunkten. Pressvatten från blekerierna har en BOD₇/COD-kvot över 0,4 vilket tyder på ett relativt högt innehåll av lättnedbrytbart organiskt material.

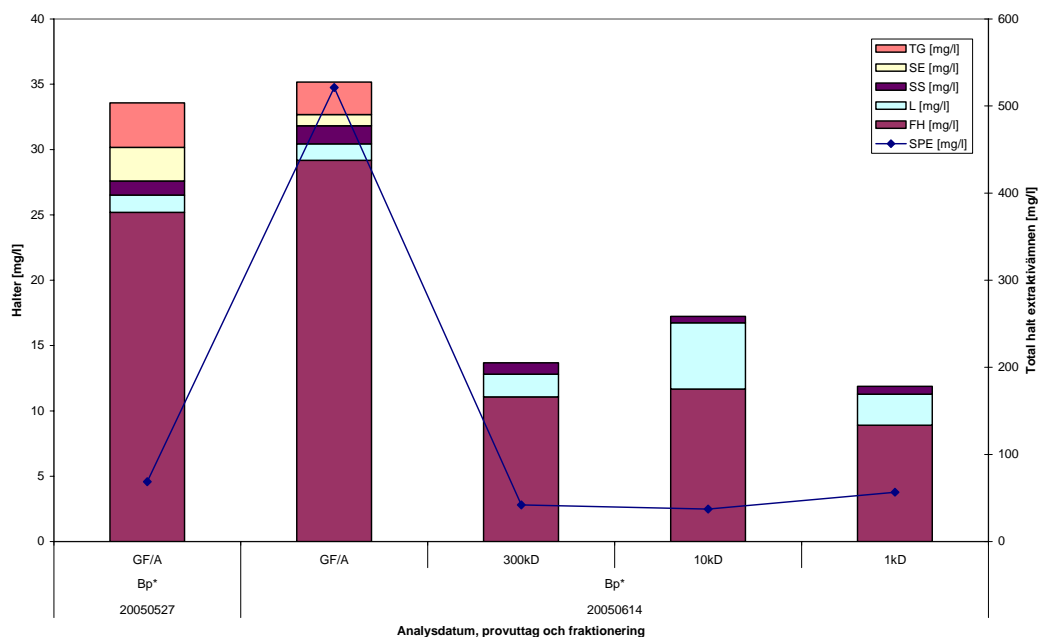
Halten suspenderande ämnen hos blekeriavloppet ligger omkring 0,9 g/l. En BOD₇/COD-kvot kring 0,2 indikerar låg bionedbrytbarhet. Analys av suspenderande ämnen visade en sammansättning av 48 % kolhydrater, 41 % lignin och 8 % extraktivämnen. Den relativa sammansättningen hos det suspenderande materialet tyder på en högre andel lignin jämfört med vattenfasen då organiska syror detekterats, se figur 17. Den höga andelen lignin skulle kunna förklara den låga BOD₇/COD-kvoten då dess kemiska struktur gör den svårnedbrytbar för mikroorganismerna.



Figur 24 Sammansättning av kolhydrater, lignin och extraktivämnen (SPE) samt innehåll av kemiskt syreförbrukande ämnen (COD) och andelen biologiskt syreförbrukande ämnen (BOD₇) av dessa hos blekpressat (Bp). Analyser är gjorda på stickprov (*) och fraktionerade genom GF/A-filtrering samt ultrafiltrering (300kDa, 10kDa, 1kDa) även suspenderande ämnen (susp) och ofiltrerat prov (of) har analyserats.

Extraktivämneskaraktärisering av avloppsvatten från blekerierna tyder på en dominans av fett- och hartssyror, se figur 25. Triglycerider och sterylestrar befinner sig endast i kolloidala fasen. Ungefär hälften av fett- och hartssyrorna finns i kolloidala fasen och hälften i den lösta fasen med lågmolekylär karaktär. Sitosteroler och lignaner är i huvudsak lågmolekylära. Notera att endast en liten andel av den totala halten extraktivämnen har kunnat karaktäriseras, vilket försvårar tolkning av resultat.

Analys på suspenderat material i blekpressatet visar på en ungefärlig sammansättning av 32 % fett- och hartssyror, 28 % sitosterol, 14 % sterylestrar, 17 % triglycerider samt 9 % lignaner.

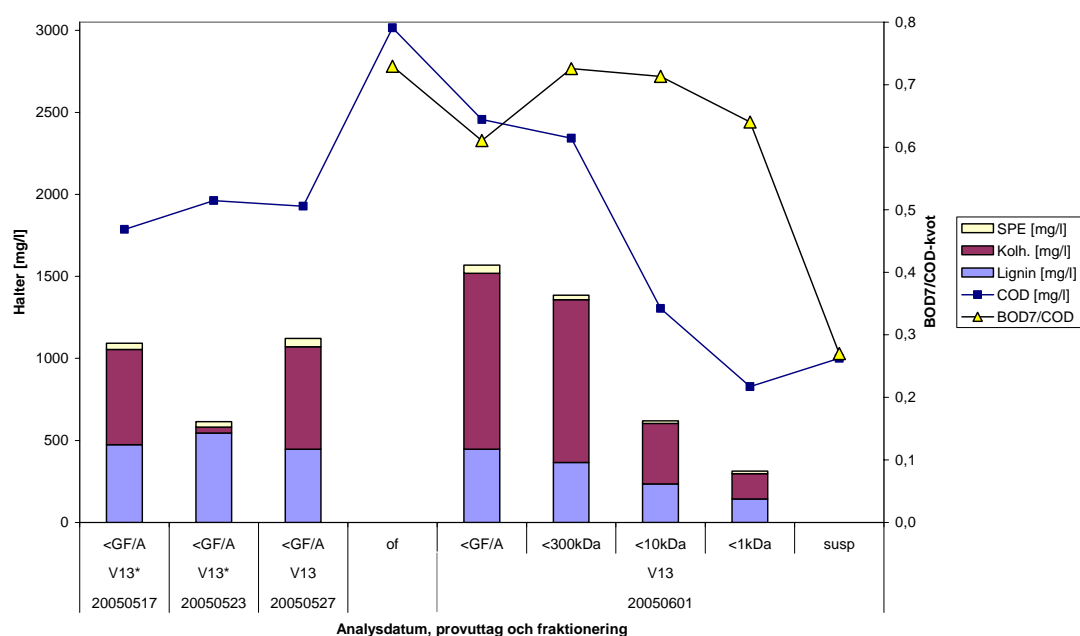


Figur 25 Extraktivämnessammansättning hos blekpressat (Bp). Analyser är gjorda på stickprov (*) och fraktionerade genom GF/A-filtrering samt ultrafiltrering (300 kDa, 10 kDa, 1 kDa). Triglycerider (TG), sterylestrar (SE), sitosterol (SS), lignan (L), fett- och hartssyror (FH), total extraktivämneshalt bestämd via fastfasextraktion (SPE).

5.2.2 Inkommande vatten till den biologiska reningen (V13)

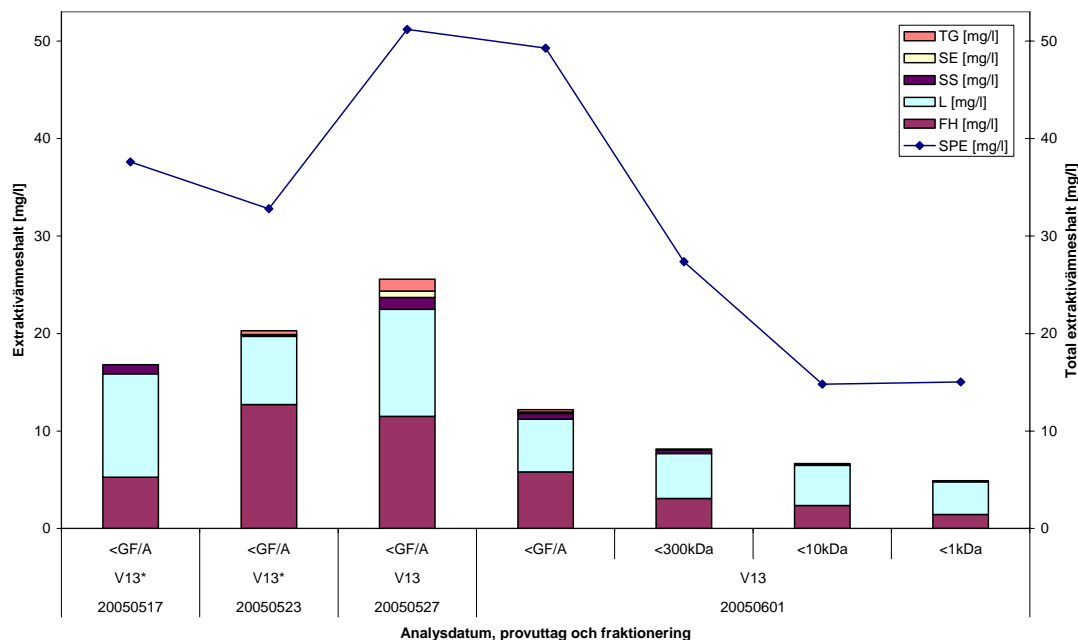
Analys av inkommande vatten till biologiska reningen med avseende på kemisk sammansättning av kolhydrater, lignin och extraktivämnen visade att GF/A-fraktionen främst utgörs av kolhydrater, se figur 26. De uppmätta kolhydrathalterna hos prov tagna 2005-05-23 samt 2005-06-21 skiljde sig markant från de andra mätningarna, dubbelprov gjordes och även de resultaten visade på låga halter. Orsaker till de låga värdena kan bero på bristfälligheter i metoden eller att det var ett avvikande prov. Kolhydraterna är till största delen högmolekylära och återfinns till stor del i 300 kDa-fraktionen. Att tänka på även här är att orcinolmetoden inte mäter lågmolekylära organiska syror. Extraktivämnena är till största delen av högmolekylär karaktär, medan ligninet tycks förekomma med mer spridd molekylvikt. Jämfört med arkiverade data sedan 2003 har lägre halter kolhydrater och extraktivämnen uppmäts. Tidigare analysresultat visar på en ungefärlig sammansättning av 38 % organiska syror, 28 % kolhydrater, 29 % lignin och 4 % extraktivämnen, se figur 18.

Bionedbrytbarheten hos inkommande vatten till biologiska reningen är hög, med en BOD₇/COD-kvot omkring 0,7. Undantaget från kvoten hos suspenderande substans som är kring 0,3, se figur 26.



Figur 26 Halter av lösta kolhydrater, lignin och extraktivämnen (SPE) hos inkommande vatten till biologiska reningen (V13). Analyserna är gjorda på dygnsmedelvärden, (*) markerar stickprov. Vattnet är och fraktionerat genom GF/A-filtrering samt ultrafiltrering (300 kDa, 10 kDa, 1 kDa) även suspenderande ämnen (susp) och ofiltrerat prov (of) har analyserats.

Extraktivämnesanalys av inkommande vatten till biologiska reningen tyder på dominans av fett- och hartssyror samt lignaner, se figur 27. Lignanerna förekommer till stor del i den lösta fasen och är av lågmolekylär karaktär vilket stämmer överens med teorin om dess fullständiga löslighet. En stor andel av fett- och hartssyror befinner sig i kolloidala fasen. Endast hälften av den totala extraktivämneshalten har kunnat identifieras, vilket försvårar tolkning av resultat. Analysresultaten liknar tidigare uppmätta halter, se figur 22.

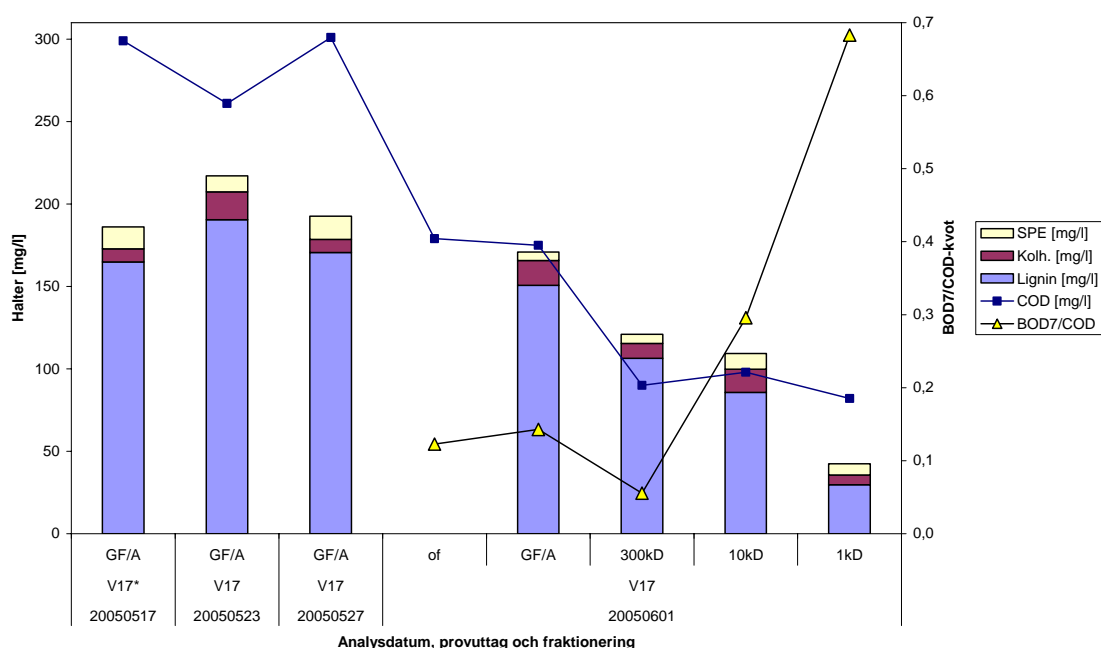


Figur 27 Extraktivämnesanalys av inkommande vatten till biologiska reningen (V13). Analyserna är gjorda på dygnsmedelvärden, (*) markerar stickprov. Vattnet är och fraktionerat genom GF/A-filtrering samt ultrafiltrering (300 kDa, 10 kDa, 1 kDa). Triglycerider (TG), sterylestrar (SE), sitosterol (SS), lignaner (L), fett- och hartssyror (FH), totala halten extraktivämnen bestämd genom fastfasextraktion (SPE).

5.2.2 Utgående avloppsvatten till recipienten (V17)

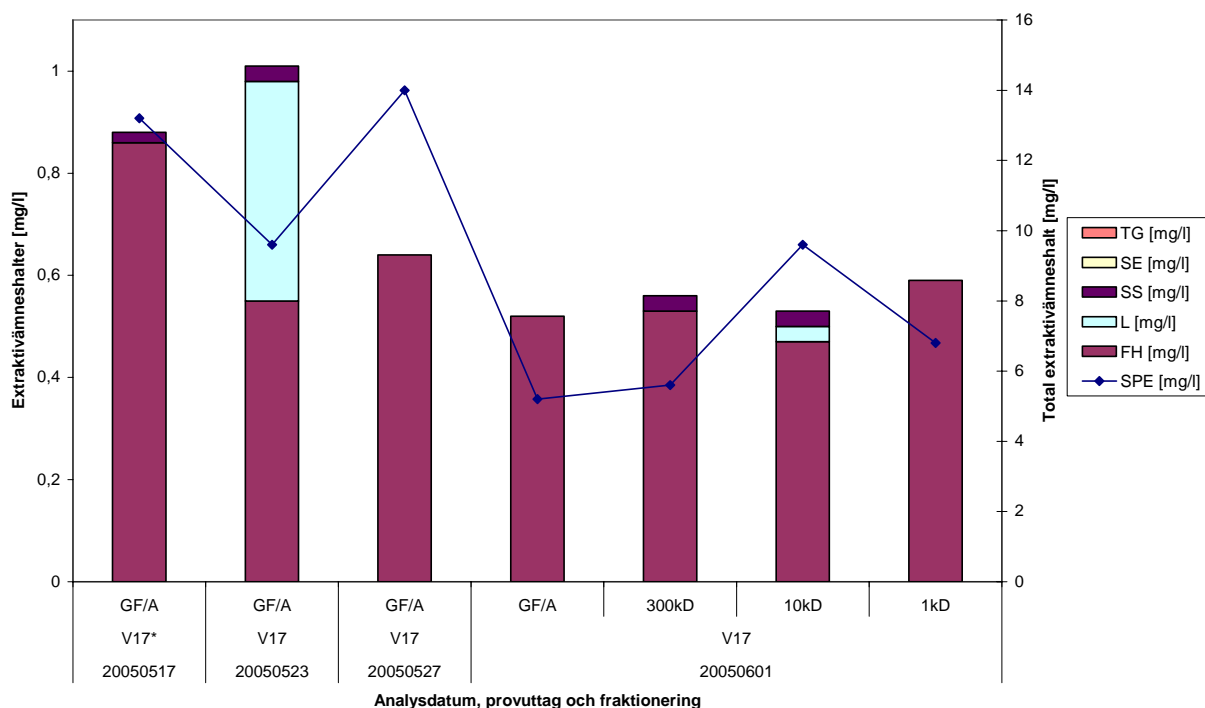
Analysresultat på avloppsvatten ut till recipienten visar att det i huvudsak består av lignin, ca 90 %. Kolhydrater och extraktivämnena utgör omkring 5 % vardera av sammansättningen i GF/A-fraktionen, se figur 28. En stor del av ligninet återfinns i fraktionerna större än 1 kDa. Ett medelflöde kring 25 m³/min ut till recipienten innebär ett utsläpp av lignin med cirka 6 ton/dygn. Utsläpp av kolhydrater och extraktivämnena sker med omkring 0,5 ton/dygn vardera. Jämfört med tidigare uppmätta data 2005 skiljer sig inte analysresultaten nämnvärt, se figur 18.

Utgående avloppsvatten innehåller låg halt lättnedbrytbart organiskt material, BOD₇/COD < 0,2. Med undantag från fragment mindre än 1 kDa som har en hög BOD₇/COD-kvot på 0,7. Den fraktion med lägst kvot (0,05) är < 300 kDa, vilket indikerar sämst nedbrytbarhet.



Figur 28 Sammansättning av lösta kolhydrater, lignin och extraktivämnena (SPE) hos utgående avloppsvatten till recipienten (V17). Analyserna är gjorda på dygnsmedelvärden, (*) markerar stickprov. Vattnet är fraktionerat genom GF/A-filtrering samt ultrafiltrering (300 kDa, 10 kDa, 1 kDa) även suspenderande ämnen (susp) och ofiltrerat prov (of) har analyserats.

Extraktivämnesanalys av utgående avloppsvatten tyder på en tydlig dominans av fett- och hartssyror, se figur 29. En liten andel av den totala halten extraktivämnen har kunnat karaktäriseras vilket försvårar tolkning av resultat.



Figur 29 Extraktivämnesanalys av utgående avloppsvatten till recipienten (V17). Analyserna är gjorda på dygnsmedelvärden, (*) markerar stickprov. Vattnet är fraktionerat genom GF/A-filtrering samt ultrafiltrering (300 kDa, 10 kDa, 1 kDa). Triglycerider (TG), sterylestrar (SE), sitosterol (SS), lignaner (L), fett- och hartssyror (FH), totala halten extraktivämnen bestämd genom fastfasextraktion (SPE).

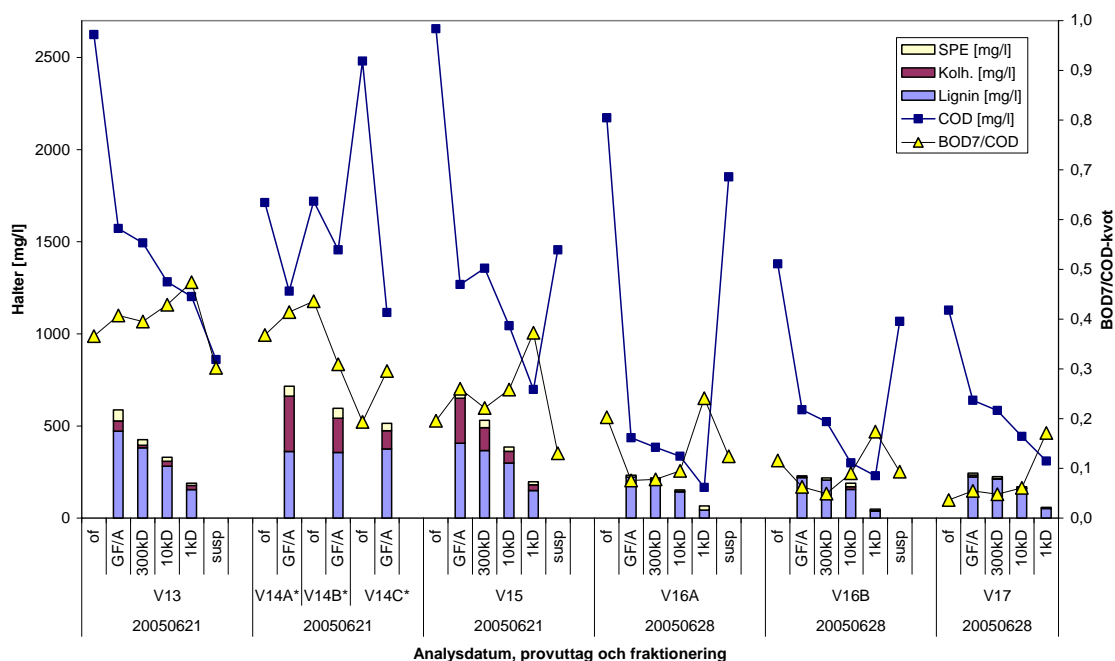
5.2.3 Reningsprocessen

Genomgång av totala reningsprocessen gjordes vid ett tillfälle. Vid analys av kolhydrater, lignin och extraktivämnen noterades reduktion av samtliga ämnesgrupper, där den i huvudsak ägde rum i den luftade dammen. De höga andelarna kolhydrater i V14(A-C) samt V15 bör uppmärksammas. COD-halten minskar ju längre fram i processen man kommer, vilket tyder på reduktion av syreförbrukande ämnen under reningens gång. Eftersedimentering och flotation påverkar inte reduktionen av lösta och kolloidala ämnen nämnvärt då dessa steg är till för att avskilja biomassa, se figur 30. COD-reduktionen över totala reningsprocessen är låg, cirka 60 % jämfört med tidigare uppmätta data där COD-reduktionen hos ofiltrerat och GF/A-filtrerat prov är omkring 95 % respektive 90 %, se figur 13. Tabell 8 anger reduktionen av syreförbrukande ämnen under totala reningsprocessen. Sämst reduktion sker av högmolekylärt lignin och lågmolekylära extraktivämnen. Jämfört med tidigare uppmätta halter 2005 tyder analysresultaten på lägre COD i V14(A-C), se figur 18.

Tabell 8 Reduktion av kolhydrater, lignin och extraktivämnen i de olika fraktionerna över totala reningsprocessen. Ej bestämt (n.d).

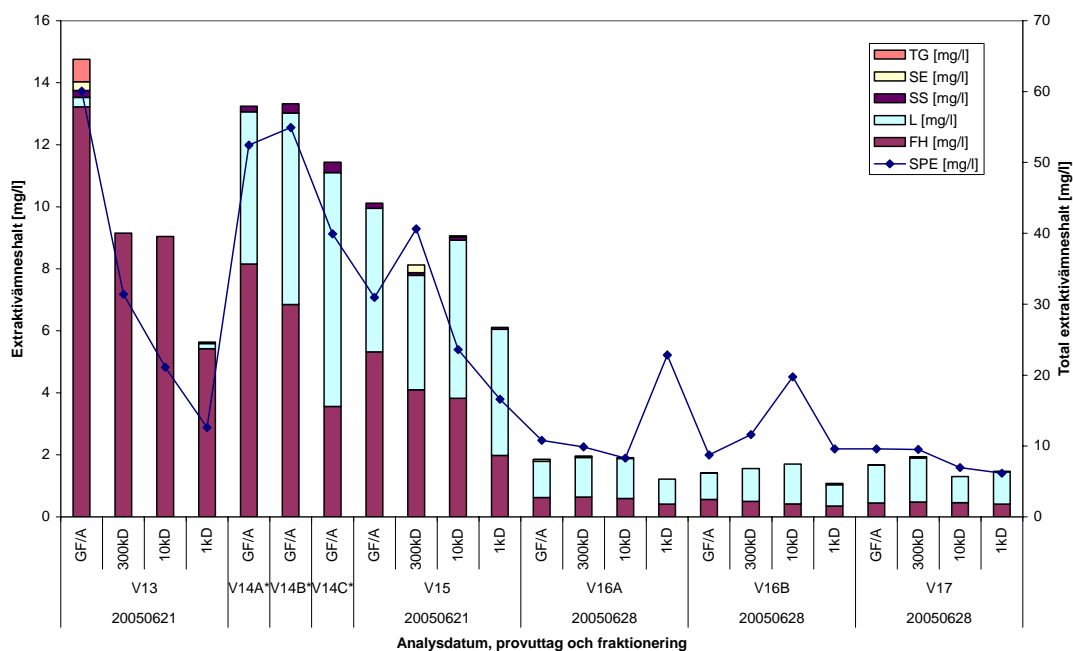
Reduktion över totala reningsprocessen (V13-V17)	COD [%]	Kolhydrater [%]	Lignin [%]	Extraktivämnen [%]
of	57	n.d	n.d	n.d
GF/A	59	80	53	84
300 kDa	61	69	45	70
10 kDa	65	93	43	67
1 kDa	54	100	66	51

BOD₇/COD-kvoten som är ett mått på vattnets bionedbrytbarhet är högst hos inkommande vatten till bioreningen. Under reningsprocessen bryts allt mer lättnedbrytbart organiskt material ned och de svårnedbrytbara ämnena blir kvar. BOD₇/COD-kvoten minskar således ju längre fram i processen man kommer. Analysresultat visar att högmolekylära substanser är mer svårnedbrytbara än de lågmolekylära fraktionerna, se figur 30.



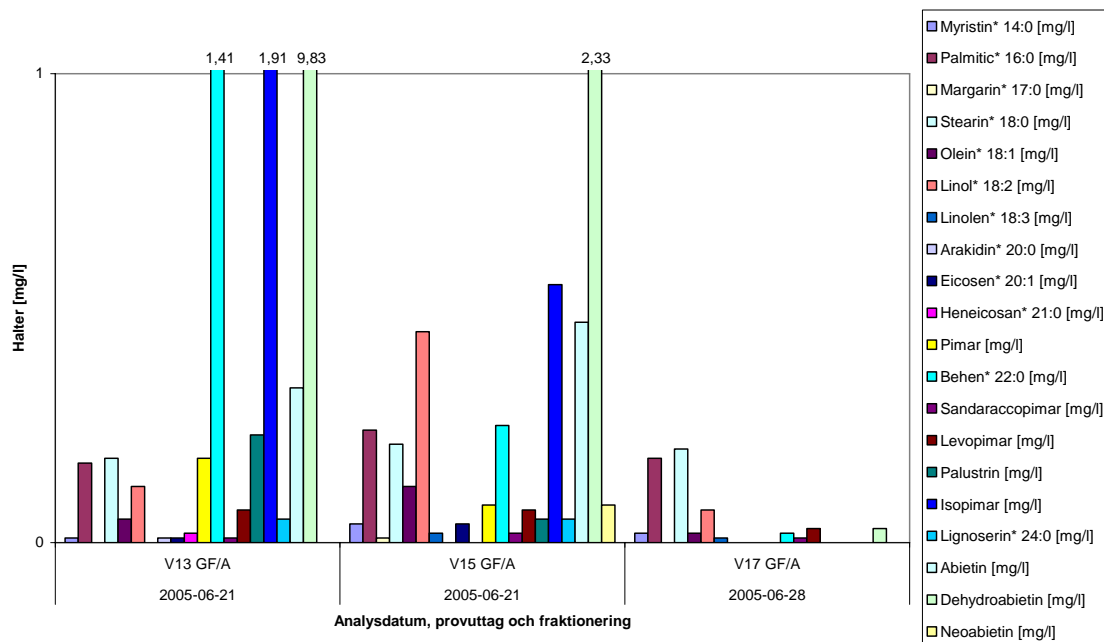
Figur 30 Sammansättning av lösta kolhydrater, lignin och extraktivämnen (SPE) under reningsprocessen, se figur 4 för positionerna V13-V17. Analyser är gjorda på dygnsmedelvärden, (*) markerar stickprov. Vattnet är fraktionerat genom GF/A-filtrering samt ultrafiltrering (300 kDa, 10 kDa, 1 kDa) även suspenderande ämnen (susp) och ofiltrerat prov (of) analyserades. Andelen biologiskt syreförbrukande ämnen (BOD₇) av kemiskt syreförbrukande ämnen (COD) ger ett mått på vattnets bionedbrytbarhet.

Extraktivämnesanalys på avloppsvattnet under reningsprocessen visar på en reduktion av alla grupper med undantag från lignaner, se figur 31. Notera den höga halten av lignaner i V14(A-C). Fett- och hartssyror är de extraktivämnen som dominerar hos inkommande avloppsvatten till den biologiska reningen. Det är även dessa tillsammans med lignaner som är de framträdande extraktivämnesgrupperna i utgående vatten till recipienten. Med ett utflöde på omkring 25 m³/min till recipienten beräknas ett utsläpp på omkring 44 kg/dygn lignan samt 16 kg/dygn fett- och hartssyror.



Figur 31 Extraktivämnesfördelning under reningsprocessen, se figur 4 för positionerna V13-V17. Analyser är gjorda på dygnsmedelvärdesprov och fraktionerade genom GF/A-filtrering samt ultrafiltrering (300 kDa, 10 kDa, 1 kDa), (*) markerar stickprov. Triglycerider (TG), sterylestrar (SE), sitosterol (SS), lignan (L), fett- och hartssyror (FH), total extraktivämneshalt bestämd via fastfasextraktion (SPE).

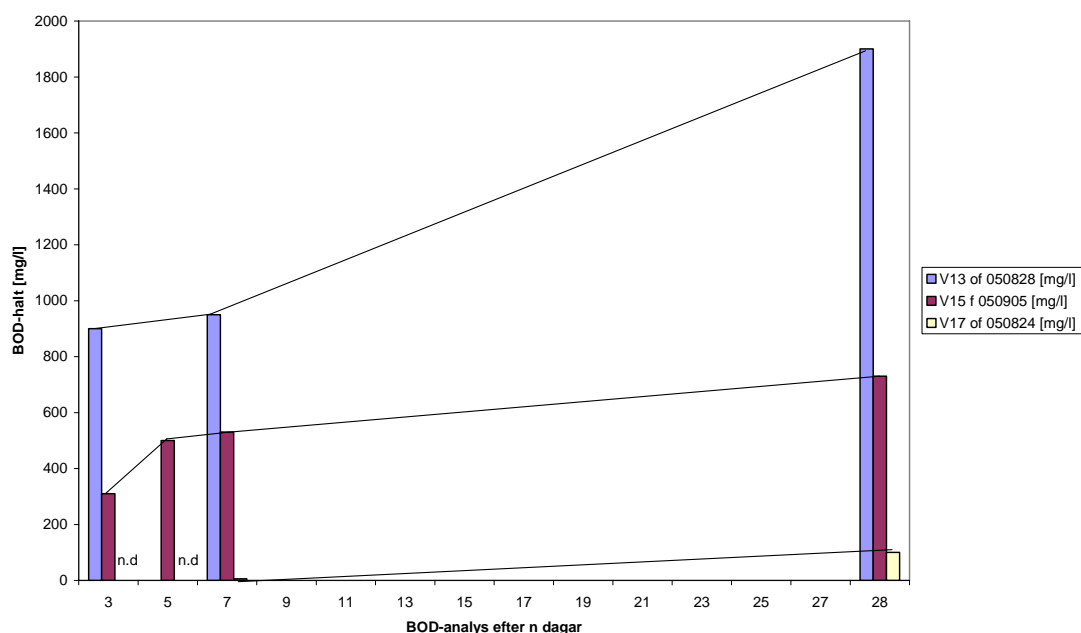
Fett- och hartssyrakarakterisering av GF/A-fraktionen under reningsprocessen visar att inkommande vatten till biologiska reningen innehåller mestadels hartssyror och i huvudsak dehydroabietinsyra. Över reningen sker en nästan total reduktion av hartssyror, medan endast omkring hälften av fettsyrorna reduceras. Palmitin- och stearinsyra påverkas lite under reningsprocessen och är exempel på svårnedbrytbara, mättade fettsyror. Redan i multibioanläggningen degraderas en stor del av fett- och hartssyror, se figur 32. Jämfört med tidigare uppmätta data är halten dehydroabietinsyra in till biologiska reningen något högre, men något lägre i utgående avloppsvatten, se figur 23.



Figur 32 Fett- och hartssyrakarakterisering under reningsprocessens olika delsteg, se figur 4 för positionerna V13-V17. Analyser är gjorda på GF/A-filtrerade dygnsmedelvärdesprov. (*) Markerar fettsyror, XX:xx beskriver antalet kol i huvudkedjan respektive antalet dubbelbindningar.

5.2.5 Tidsrelaterade studier av biologiskt syreförbrukande ämnen

Analyser av halten biologiskt syreförbrukande ämnen gjordes under en längre tidsperiod för att få ytterligare information om nedbrytningsförloppet, se figur 33. Högst BOD-halter har V13 följt av V15 och sist V17. Detta är helt enligt teorin med försämrad bionedbrytbarhet ju längre fram i reningsprocessen man kommer, då det för mikroorganismerna mest svårnedbrytbara materialet blir kvar. Utgående avloppsvatten har låg bionedbrytbarhet och trots en uppehållstid på 28 dygn tycks inte mikroorganismerna förmå att bryta ned kvarvarande föroreningar nämnvärt.



Figur 33 BOD-försök på avloppsvatten under externa reningen efter n dagars inkubationstid. Ej analyserat (n.d). Inkommande vatten till biologiska reningen (V13), inkommande vatten till den luftade dammen (V15), utgående avloppsvatten till recipienten (V17).

5.3 FLOCKNINGSFÖRSÖK

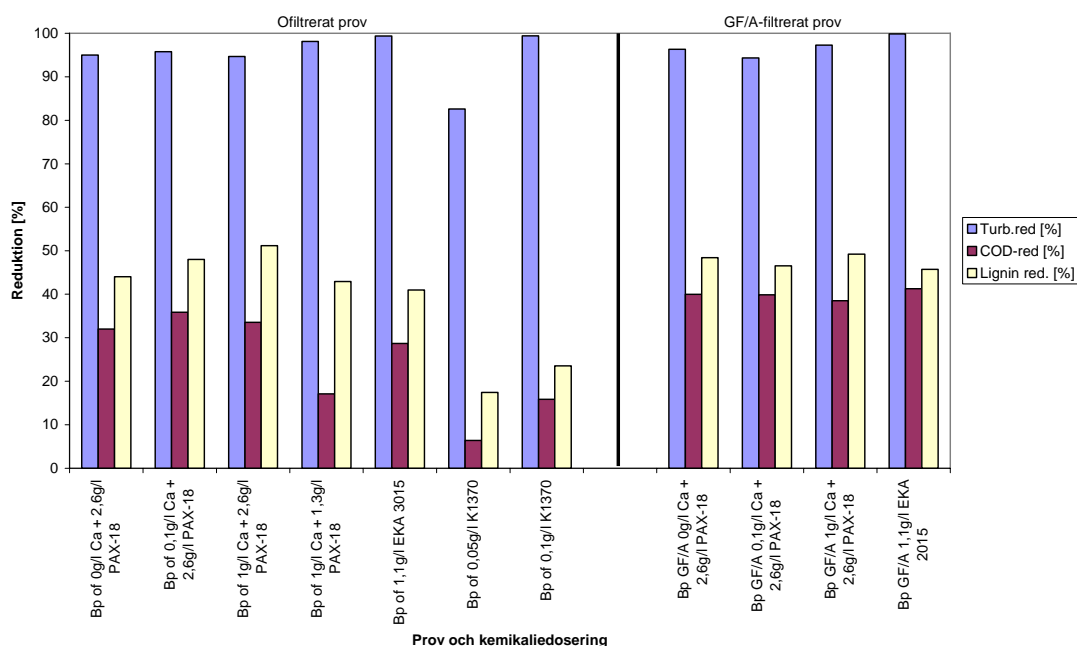
Analys av prov genomfördes både efter en sedimentationstid om en timme samt över natten. Liknande resultat visades och den kortare sedimentationstiden valdes därför för fortsatt analys.

Försök med ligninpulver gav ingen nämnvärd reduktion av vare sig lignin, kemiskt syreförbrukande substans eller turbiditet.

Flockningsförsök på ofiltrerat blekpressat med fällningskemikalien PAX-18 tyder på en möjlig 40- till 50-procentig reduktion av lignin. Ökad dosering av CaCl_2 tyder på en något ökad reduktion. Flockning och efterföljd sedimentering möjliggör en 35-procentig reduktion av syreförbrukande substans och omkring 95 % lägre turbiditet. Med undantag för tillsatsen av 1,3 g/l där COD-reduktionen var låg, omkring 17 %. En hög turbiditetsreduktion innebär att mycket av extraktivämnena avskiljs då dessa i huvudsak förekommer som kolloidala partiklar. Polymerdosering av Eka 3015 till en koncentration av 1,1 g/l handelsvara gav reduktion av COD, lignin och grumlighet med 29 %, 40 % samt 99 %. I övrigt gav inte polymertillsats av Eka 2015 och Eka 3015 någon nämnvärt bättre reduktion än den polymer som används på bruket idag.

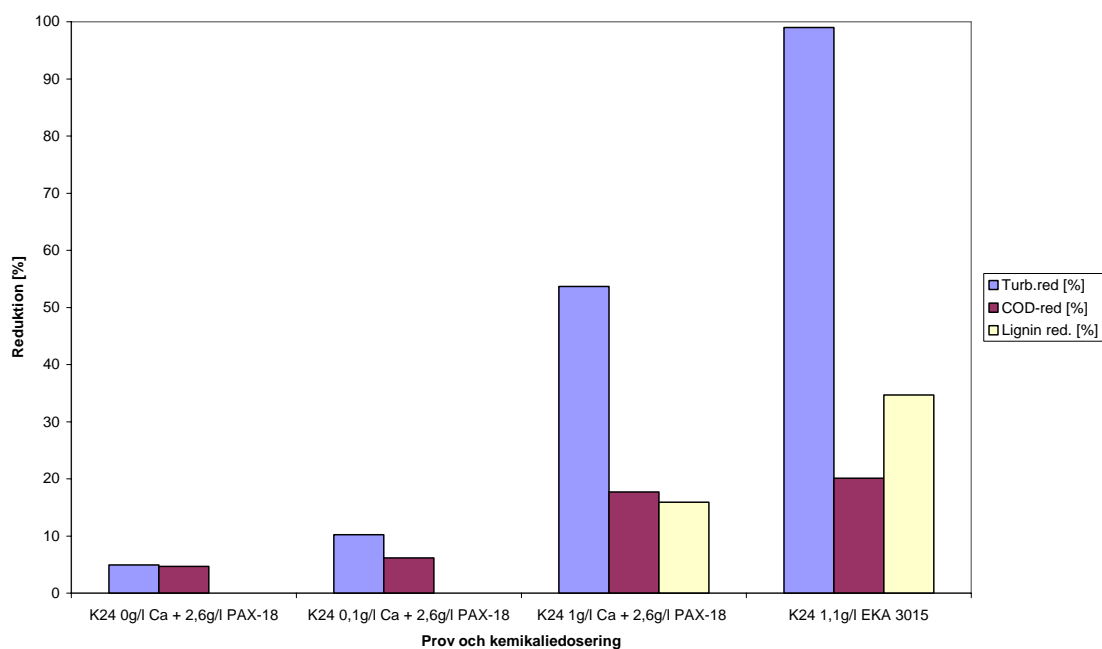
Polymeren K1370 används för tillfället vid Ortvikens pappersbruk för flockning av blekpressat med en ungefärlig tillsats på 50-55 mg/l. Tillsats av 50 mg/l av nämnda polymer gav en reduktion av kemiskt syreförbrukande ämnen med 6 %, en minskning av lignin med omkring 17 %, samt en turbiditetsreduktion på 83 %. Med en högre dosering (100 mg/l) ökar reduktionen till 16 %, 24 % respektive 99 %, se figur 34.

Tillsats av flockningskemikalien PAX-18 till GF/A-filtrerat prov av blekpressat gav högst reduktion av lignin vid en koncentration av 2,6 g/l handelsvara och påverkas inte nämnvärt vid tillsats av CaCl₂. Flockningsförsök visar på möjlig reduktion av syreförbrukande ämnen, lignin samt turbiditet på omkring 40 %, 47 % respektive 95 %. Tillsats av polymeren Eka 2015 med en koncentration av 1,1 g/l gav en reduktion av COD, lignin samt grumlighet på 41 %, 46 % respektive 100 %, se figur 34. Dock fanns tendens till överladdning vilket bör undvikas.



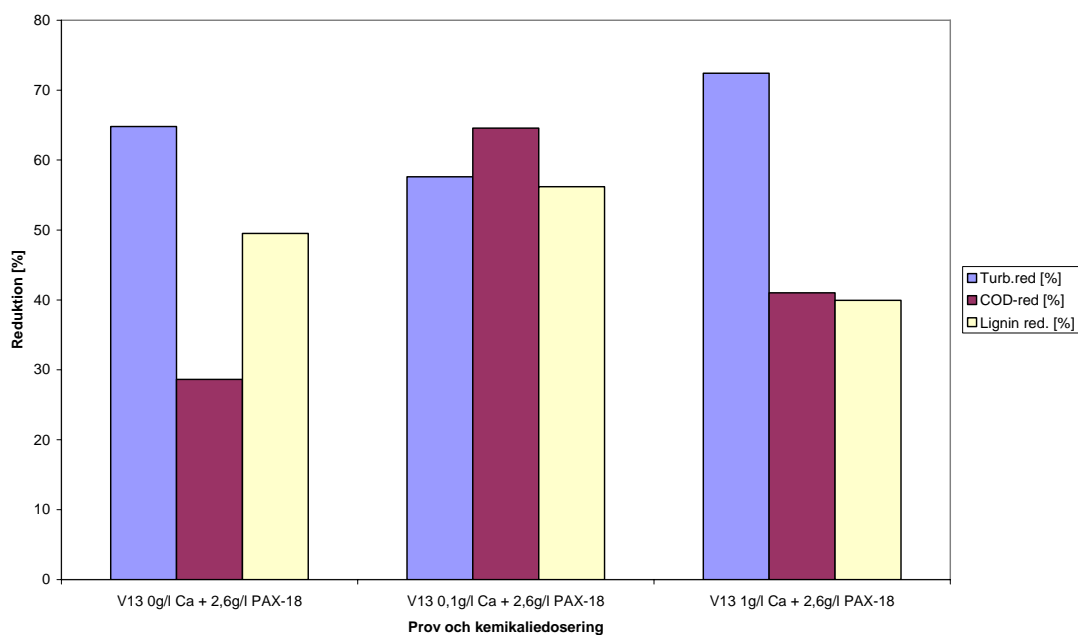
Figur 34 Flockningsförsök på blekpressat (Bp) med avseende på reduktion av lignin, syreförbrukande ämnen (COD) och turbiditet.

Vid flockningsförsök på bakvatten från TMP-fabriken (K24) tyder resultaten på att en ökad dosering av kalciumklorid möjliggör en ökad reduktion av lignin, syreförbrukande ämnen och grumlighet vid kemikalietillsats av PAX-18. Tillsats av polymeren Eka 3015 med en koncentration av 1,1 g/l handelsvara gav hög ligninreduktion, se figur 35.



Figur 35 Flockningsförsök på bakvatten från TMP-processen (K24) med avseende på reduktion av lignin, syreförbrukande ämnen (COD) samt turbiditet.

Vid flockningsförsök på inkommande vatten till biologiska reningen sker den högsta reduktionen av lignin och syreförbrukande ämnen vid kombination av kalciumklorid med en koncentration av 0,1 g/l och fällningskemikalien PAX-18 med en koncentration av 2,6 g/l handelsvara. Reduktion av lignin, syreförbrukande ämnen och turbiditet sker med 40 %, 41 %, respektive 72 %, se figur 36.



Figur 36 Flockningsförsök på inkommande vatten till biologiska reningen (V13) med avseende på reduktion av lignin, syreförbrukande ämnen (COD) samt turbiditet.

6. DISKUSSION

Till att börja med är det viktigt att notera att antalet analyser angående avloppsvattnets kemiska karaktär med avseende på fördelning av kolhydrater, lignin och extraktivämnen är få. Detta innebär en viss statistisk osäkerhet, både när det gäller arkiverade analysresultat samt egna och jämförelser däremellan. För att utvärdera resultatens representativitet bör fler analyser göras.

6.1 SAMMANSTÄLLNING AV ARKIVERADE DATA

6.1.1 Processdata

Halten suspenderande ämnen in till biologiska reningen har ökat sedan sommaren 2004 i samband med ökad produktion av peroxidblekt massa samt hårdare blekning vid PM2, figur 14. Blekning ökar utlösandet av vedsubstans och påverkar också egenskaperna hos det finpartikulära materialet. Bland annat ökar ytladdningen vilket troligen inte förbättrar dess sedimentationsegenskaper, då partiklarna torde ges större chans att repellera varandra. Finpartikulärt material sedimenterar sämre i enlighet med Stoke's lag och avskiljningen under försedimenteringen försvagas, vilket yttrar sig i form av ökad mängd suspenderande substans i inkommande vatten till reningen. Ökad produktion av TMP-massa påverkar troligtvis också halten suspenderande ämnen in till reningen då mycket fines frigörs under raffineringen.

6.1.2 Kemiska analyser

År 1995 såg produktionen av blekt massa helt annorlunda ut jämfört med idag då den är betydligt högre och med annan blekstrategi. Detta avspeglas i pressvattnet som går i avlopp från blekerierna. Analys av lösta kolhydrater har skett med orcinolmetoden och detekterar inte kolhydrater som organiska syror. Detta innebär att den uppmätta halten troligen är underskattad, särskilt när det gäller innehållet i totalavloppet från blekerierna då det är känt att halten ättiksyror ökar vid väteperoxidblekning. Uppmärksamman nedgång i lignanhalt hos inkommande vatten till den biologiska reningen efter uppstart av det nya peroxidblekeriet på PM2 beror troligen på att dessa oxideras under den alkaliska blekprocessen, figur 21.

6.2 ANALYSRESULTAT PÅ PROCESSBERÖRT VATTEN OCH VATTEN FRÅN RENINGEN

6.2.1 Avloppsvatten från blekerierna

Analysresultat på det totala blekeriavloppet visar att sammansättningen av kolhydrater, lignin och extraktivämnen samt COD-halten inte har förändrats nämnvärt jämfört med tidigare data, figur 17 och 24. Dock har organiska syror inte karaktäriserats vilka utgör en stor andel av ämnena i detta avlopp. Däremot skiljer sig resultaten av extraktivämneskaraktäriseringen markant, figur 19 och 25. Betydligt lägre halter av extraktivämnen har mätts upp via fastfasextraktion jämfört med tidigare analyser. Det är svårt att säga om detta är processrelaterat. Det kan också bero på bristfälligheter i metoden att karaktärisera enskilda extraktivämnesgrupper. Detekteringen av enskilda extraktivämnesgrupper stämmer inte helt överens med den totala halten. Extraktivämnen är en divers och mycket komplicerad grupp av ämnen, vilket gör dem svåranalyserade.

Den relativa sammansättningen av kolhydrater, lignin och extraktivämnen skiljer sig markant om man jämför den lösta fasen med suspenderat material. Fördelningen av kolhydrater inklusive organiska syror, lignin och extraktivämnen hos GF/A-filtrerat blekpressat är uppskattningsvis 66 %, 29 %, 4 %. Jämfört med en ungefärlig sammansättning av kolhydrater, lignin och extraktivämnen på 48 %, 41 % respektive 8 % i suspenderad substans. Detta skulle kunna förklara varför BOD₇/COD-kvoten hos den partikulära fraktionen är mycket lägre än hos den lösta fraktionen. Lignin är svårnedbrytbart för mikroorganismerna och en högre andel borde därför leda till lägre grad av nedbrytbarhet. Det partikulära materialet borde även vara mindre lättillgängligt för mikroorganismerna och därför påverka nedbrytbarheten i samma riktning. Vilken av dessa aspekter som har störst inverkan på bionedbrytbarheten återstår att studera.

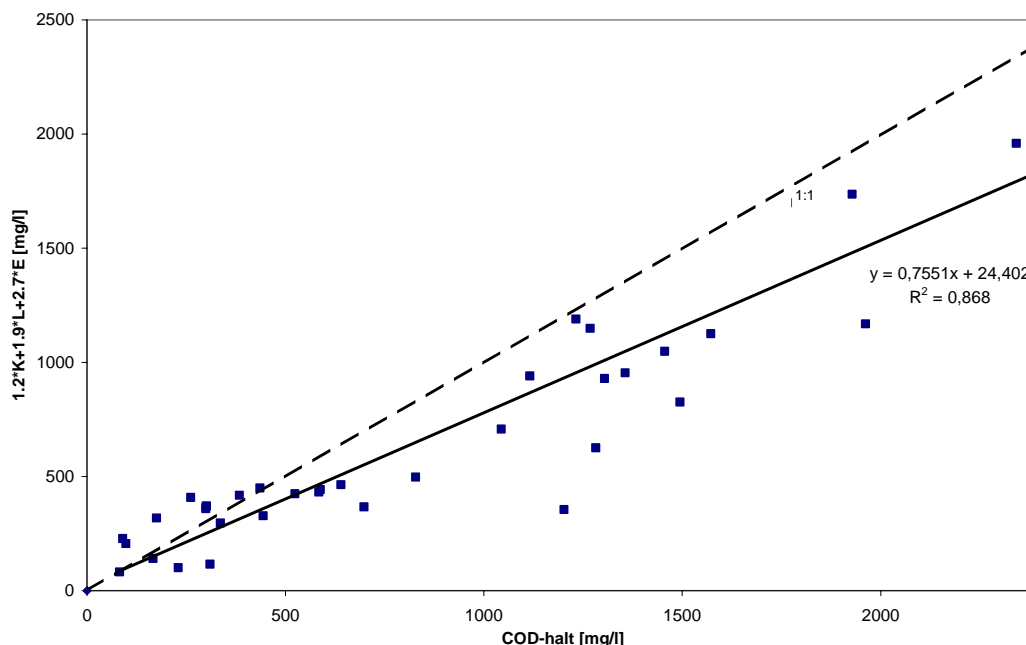
6.2.2 Reningsprocessen

Ökad mängd lignan noterades i det biologiska försteget vilket kan tyda på nedbrytning av lignin, då lignan antas bildas som biprodukt vid lignindegradering, figur 31. Dock är ingen tydlig reduktion av lignin synlig, figur 30. En trolig förklaring till detta skulle kunna vara att metoden för mätning av lignin vid 280 nm även mäter lignaninnehållet. Det är svårt att veta hur heltäckande metoden är då den kemiska strukturen och storleken på ligninfragment varierar mycket. Därmed bör även ljus absorberas vid olika våglängder. Om ligninet som bryts ner kommer från suspenderande ämnen eller från ligninfragment i den lösta fasen kvarstår att studera. Även en ökad mängd kolhydrater uppmärksammades under försteget, vilket förmodligen visar på närvaro av mikroorganismer som består av polysackarider. Slamåterföring sker till multibioanläggningens sista kammare, vilket även kan innebära att en del ämnen bundna till slammet återförs och således bidrar till högre uppmätta halter.

Under reningsprocessen sker en reduktion av omkring 85 % kolhydrater, 50 % lignin och 70 % extraktivämnen, tabell 8. Detta stämmer bra överens med teorin om ämnesgruppernas kemiska struktur och hur den påverkar nedbrytbarheten. Kolhydrater är uppbyggda av enkla sockerarter varför de med lätthet bryts ned av mikroorganismerna. De extraktivämnen som inte bryts ned är främst mättade fettsyror som palmitin- och stearinsyra. Fettsyornas nedbrytbarhet ökar med antalet dubbelbindningar, de mättade fettsyornas avsaknad av dubbelbindningar plus deras hydrofobicitet bidrar till en långsam nedbrytning. Lignin och ligninliknande substanser dominerar i utgående avloppsvatten på grund av dess komplexa aromatiska struktur. Orsaken till varför den uppmätta COD-reduktionen var så låg (61 %) jämfört med tidigare data (90 %) kan förklaras med att den uppmätta halten syreförbrukande ämnen hos utgående vatten till recipienten var relativt hög vid tillfället. Flödet genom reningen är stort och det är omöjligt att göra analyser på exakt samma vatten genom hela reningsprocessen varför karaktären hos avloppsvattnet kan skilja sig betydligt. Dessutom är detta en högst dynamisk process där COD-halter in till reningen varierar mycket.

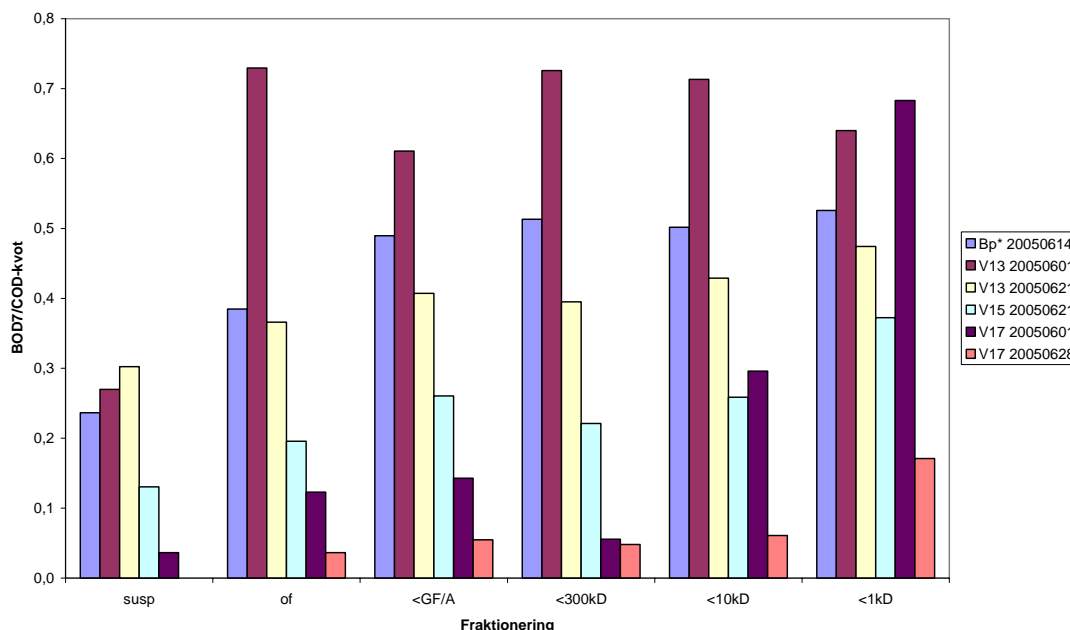
Räknat på ett medelflöde ut till recipienten på 25 m³/min sker ett utsläpp på omkring 0,5 ton/dygn kolhydrater och 0,5 ton/dygn extraktivämnen samt 6 ton/dygn lignin. Ligninresterna är syrgaskonsumenter i recipienten, men är för övrigt harmlösa och icke-bioackumulerbara. Lignin är ett naturligt förekommande ämne och tidigare undersökningar om spådeffekter i närområdet med spårämnesförsök tyder på en snabb utspädning. Detta är också miljödomstolens grund för beslut om gränsvärden för tillåtet COD-utsläpp som Ortviken uppfyller [16].

Genom att multiplicera koncentrationen av kolhydrater, lignin och extraktivämnen med givna faktorer i tabell 3 fås deras bidrag till COD-halten i avloppet. Korrelationen tyder på ett linjärt samband, se figur 37. Att förhållandet inte är 1:1 kan bero på mätosäkerheter, dessutom har inte lågmolekylära organiska föreningar, exempelvis ättiksyra, kunnat detekteras.



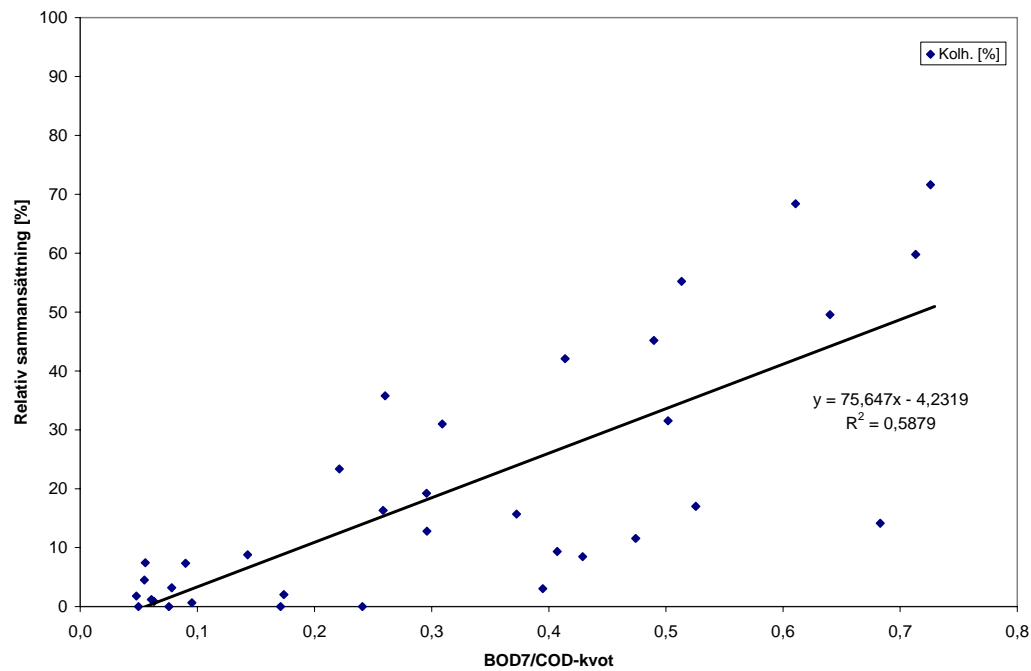
Figur 37 Summan av kolhydrat-, lignin- och extraktivämnesbidraget till COD-halten hos avloppsvatten. Faktorerna för ovan nämnda ämnen är 1,2 för kolhydrater; 1,9 för lignin respektive 2,7 för extraktivämnen, se tabell 3.

Bionedbrytbarheten hos avloppsvattnet förändras under reningsprocessens gång. Vattnet in till den luftade dammen har betydligt lägre BOD_7/COD -kvot än inkommande vatten till biologiska reningen. Detta tyder på att mikroorganismerna tar hand om en del av det organiska materialet i multibioanläggningen, vilket också stämmer överens med teorin om att mikroberna bryter ned lättnedbrytbart organiskt material under försteget. Under uppehållstiden i den luftade dammen minskar andelen BOD_7 ytterligare. Resterande provuttag under reningsprocessen har relativt lika andel BOD_7 av COD. Den huvudsakliga reduktionen av syreförbrukande substans tycks ske av de högre stående mikroorganismerna i lagunen, figur 30. Analysresultaten tyder på att partikulärt material är mer svårnedbrytbart än lösta ämnen. Hos de lösta fraktionerna är de högmolekylära fraktionerna mer svårnedbrytbara än de lågmolekylära, se figur 38. De spridda värdena på BOD_7/COD -kvoten hos inkommande vatten till reningen kan förklaras med stora skillnader i kolhydratmängd. Eftersom det är en dynamisk process varierar flödena och halter kraftigt vilket bidrar till spridda mätvärden.

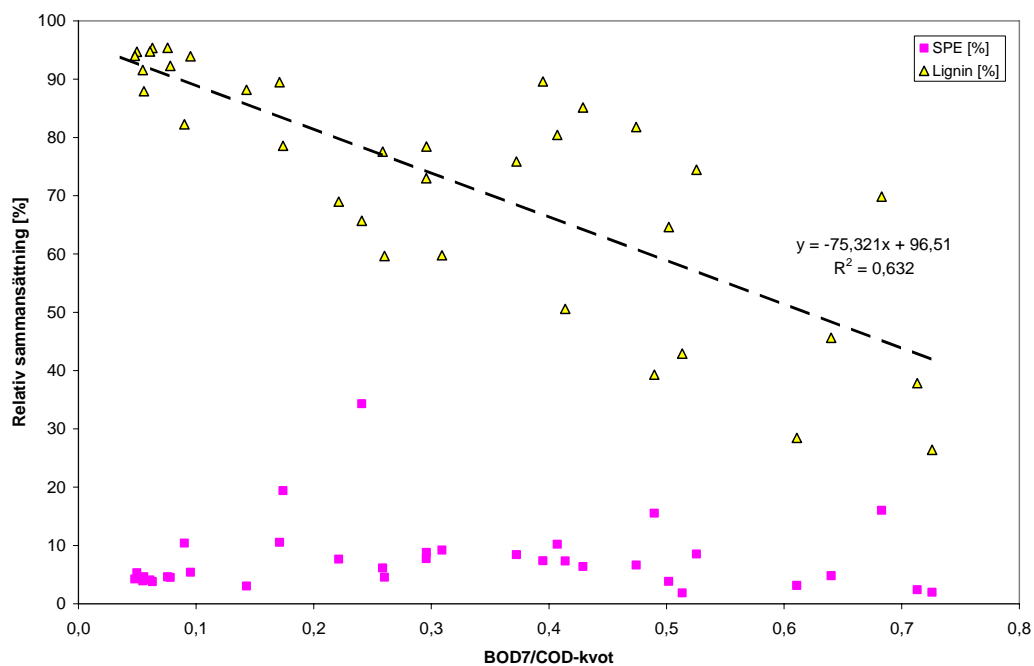


Figur 38 Grad av nedbrytbarhet (BOD_7/COD -kvot) i förhållande till fraktionering som skett genom GF/A-filtrering och ultrafiltrering (300 kDa, 10 kDa, 1 kDa), även ofiltrerat prov (of) och suspenderande substans (susp) har analyserats. Se figur 4 för positionerna V13-V15, (Bp) blekpressat, (*) indikerar stickprov, övriga prov är dygnsmedelvärdesprov.

Ämnens kemiska struktur påverkar dess nedbrytbarhet och sammansättningen av ämnen har därför större inverkan än absoluthalten av syreförbrukande substans när det gäller avloppsvattnets bionedbrytbarhet. Korrelationen mellan relativa sammansättningen av kolhydrater, lignin, samt extraktivämnen i provet och andelen BOD_7 av COD tyder på ett linjärt samband. Hög andel kolhydrater med dess enkla kemiska uppbyggnad innebär ett högt innehåll av lättnedbrytbart organiskt material och bidrar således till en hög BOD_7/COD -kvot, se figur 39. Lignin och ligninlika substanser har till skillnad från kolhydrater en komplex aromatisk struktur och är svårnedbrytbar för mikroorganismerna. Ett högt innehåll av lignin bidrar således till en låg BOD_7/COD -kvot. Extraktivämnena utgör en liten andel av provet och påverkar inte BOD_7/COD -kvoten nämnvärt, se figur 40.



Figur 39 Relativ sammansättning av kolhydrater samt dess inverkan på avloppsvattnets bionedbrytbarhet (BOD₇/COD-kvot).



Figur 40 Relativ sammansättning av lignin och extraktivännen (SPE) samt dess inverkan på avloppsvattnets bionedbrytbarhet (BOD₇/COD-kvot).

6.2.3 Tidsrelaterade studier av biologiskt syreförbrukande ämnen

Analysresultat på inkommande vatten till biologiska reningen (V13) visar lika högt BOD-värde efter tre dagar som efter sju dagar. Detta indikerar att mikroorganismerna klarar sig med tre dygn för att bryta ned lättnedbrytbara föroreningar. Det organiska materialet i inkommande vatten till den luftade dammen (V15) har redan börjat degraderas av mikroorganismerna under försteget. Analysresultat på detta vatten visar lika hög mängd biologiskt syreförbrukande substans efter fem som efter sju dagar. Detta indikerar att mikroberna behöver fem dygn på sig för att bryta ned de kvarvarande relativt lättnedbrytbara föroreningarna. Analysresultat på utgående avloppsvatten till recipienten tyder på att inte ens en uppehållstid på 28 dygn skulle möjliggöra för mikroorganismerna att bryta ned det kvarvarande organiska materialet. Detta indikerar att det avårnedbrytbara materialet bör avlägsnas på annat sätt för att man ska kunna nå lägre utsläppsnivåer.

Det låga uppmätta värdet av BOD₅ hos inkommande vatten till biologiska reningen är inte rimligt, då ökat antal dagar ger mikroorganismerna mer tid för att bryta ned organiskt material, bilaga C. Troligen har något gått fel vid analys, varför jag bortsett från detta värde.

6.3 FLOCKNINGSFÖRSÖK

Flockningsförsök med polymeren PAX-18 i kombination med kalciumklorid visar på en möjlig 40-procentig reduktion av lignin samt COD hos inkommande vatten till reningen samt hos blekeriavloppet. Den högsta reduktionen uppnåddes vid en dosering av 2,6 g/l handelsvara. Detta bör testas ytterligare eftersom laborationsförsöken är gjorda i rumstemperatur och inte under normala betingelser med en processtemperatur hos avloppsvattnet från blekerierna på uppemot 60 °C. Kalciumkloriddosering till blekpressat påverkar inte reduktionen av lignin, COD eller turbiditet i lika hög grad som hos bakvatten från TMP-processen, vilket troligen beror på dess redan höga innehåll av salter via tillsats av lut och vattenglas. Konduktiviteten i TMP-bakvattnet är betydligt lägre än hos blekpressatet, därför tros CaCl₂ ha en tydligare effekt i detta vatten.

Vid denna typ av internreningsåtgärd bryter man inte ner föroreningarna utan koncentrerar dem i en form som sedan måste tas om hand. PAX-18 är ett aluminiumkomplex och kan innebära komplikationer vid exempelvis förbränning av slammet, då aluminiumet har en smältpunkt vid 660 °C. Vidare säger litteraturen att det är lågmolekylärt lignin som fälls ut med PAX-18 i kombination med kalcium i klorfria avloppsvatten [22]. Detta bör studeras vidare på dessa vatten då det i huvudsak är den högmolekylära fraktionen man vill komma åt för att förbättra bionedbrytbarheten.

7. SLUTSATSER

Sedan uppstarten av det nya blekeriet vid PM2, mars 2004, har COD-halten in till bioreningen (V13) samt ut till recipienten (V17) ökat. Vid ökad produktion av blekt TMP syns ingen nämnvärd förändring av halterna löst lignin, lösta extraktivämnen eller lösta kolhydrater. Organiska syror har dock ej detekterats. Sedan sommaren 2004 har halten suspenderande ämnen in till den biologiska reningen ökat.

I Ortvikens reningsanläggning reduceras omkring 85 % kolhydrater, 50 % lignin och 70 % extraktivämnen. De extraktivämnen som reduceras sämst är omättade fettsyror som stearin- och palmitinsyra. Noterad förekomst av lignan i det biologiska försteget kan vara ett tecken på att lignin börjar brytas ned redan här, då lignan antas bildas som biprodukt vid degradering av lignin.

Sammansättningen av ämnen i avloppsvatten är viktigare än absoluta nivåer med avseende på bionedbrytbarhet, där ett högt innehåll av lignin innebär ett för mikroorganismerna svårnedbrytbart vatten. Vid jämförelse mellan andelen lignin hos suspenderande ämnen och i vattenfasen hos blekpressat visar resultaten på omkring 41 % respektive 29 % i nämnda fraktioner. Detta tolkas som att suspenderande ämnen har sämre nedbrytbarhet på grund av dess höga lignininnehåll. Partikulärt material torde också vara mer svårtillgängligt för mikroorganismerna och således påverka bionedbrytbarheten i samma riktning.

Tidsstudier av BOD på inkommande vatten till den luftade dammen tyder på att mikroorganismerna kräver fem dygn för att bryta ner organiskt material. Analysresultat på utgående avloppsvatten till recipienten tyder på att inte ens en omloppstid på 28 dagar möjliggör ytterligare nedbrytning av kvarvarande svårnedbrytbart organiskt material. Utgående avloppsvatten utgörs av 90 % lignin vilket indikerar att ämnet måste reduceras om man vill sänka utsläppsnivåerna. Detta skulle kunna göras med dosering av polymeren PAX-18 i kombination med kalciumklorid till blekeriavloppet. Studier i laborationsskala tyder på en möjlig 40-procentig reduktion av lignin och COD i omnämnt vatten, men bör dock utvärderas ytterligare vid för processen normala betingelser.

8. REKOMMENDATIONER

Suspenderande substans i form av fibrer och fines har låg bionedbrytbarhet och är en källa till partikelbundet lignin. Därför bör denna fraktion avlägsnas innan den når biologiska reningen, vilket kan göras via exempelvis flockning i kombination med sedimentation eller flotation.

Löst lignin är svårnedbrytbart för mikroorganismerna och bör därför avskiljas innan bioreningen. Detta skulle kunna göras genom flockning med polymeren PAX-18, men bör utvärderas ytterligare vid för processen normala betingelser. Andra möjliga sätt är att exempelvis att oxidera föroreningar och därmed göra dem mer lättillgängliga för mikroorganismerna.

Säkerställ fem dagars uppehållstid i lagunen, vilket tycks krävas för att mikroorganismerna ska kunna upprätthålla en hög nedbrytning av organiskt material.

Låga förklaringsgrader gör vissa av analysresultaten svårtolkade, varför metoderna som använts bör vidareutvecklas.

9. REFERENSER

Skriftliga referenser

- [1] Alvarado, F: Extractives in Process Waters from Newsprint Papermaking (TMP), Institutionen för Träkemi Kungliga Tekniska Högskolan ISSN 1104-7003, Stockholm 1995:1-64.
- [2] Arvin, E. Harremoës, P. Henze, M. La Cour Jansen, J: Wastewater Treatment Biological and Chemical processes, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997: 61-65.
- [3] Björkås, O. Eriksson, M: Karaktärisering av del-blekpressatflöden och behandling av det totala blekpressatet från Ortvikens TMP-blekning. 2004-O-56-002.
- [4] Björkås, O. Eriksson, M: Långtidsvariationer hos blekpressat från LWC1, LWC4 och PM2 samt det totala flödet. 2005-O-56-001.
- [5] Brelid, H. Paulsson, M. Theliander, H: Introduktion till massa- och pappersframställning Chalmers tekniska högskola, Institutionen för skogsindustriell kemiteknik, Göteborg 2000: 1-81.
- [6] Brogren, C: Miljö 93, Rapport nr 7, Extraktivämen i avloppsvatten från olika typer av massatillverkning, en litteraturstudie 1993.
- [7] Broschyr Ortvikens pappersbruk, SCA publicationpapers.
- [8] Burton, F L. Stensel, H D. Tchobanoglous, G: Wastewater Engineering Treatment and Reuse, Fourth edition, New York 2003: 96-97.
- [9] Chalmers tekniska högskola: Wood Chemistry and Cellulosa Technology I och II, Skogsindustriell kemiteknik, Institutionen för Kemiteknik och miljövetenskap 2003.
- [10] Ekman, R. Holmbom, B: The wood extractives in alkaline peroxide bleaching of groundwood from Norway spruce [*Picea abies*], Nordic Pulp Paper Res. J. 4, no. 3 oktober 1989: 188-191.
- [11] Eriksson, M: SCA Report F3350, 2005.
- [12] Fält, C. Torstensson, L: SCA Analysis report AR804, 2003.
- [13] Holmbom, B. Pranovich, A V. Reunanen, M: Character of lignin-related substances dissolved in mechanical pulp suspensions, 8th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Helsinki Finland, TAPPI June 1995: 151-156.
- [14] Holmbom, B. Konn, J. Pranovich, A: What is the true yield of TMP and CTMP? What is the lost in refining and bleaching? International Mechanical Pulping Conference, Oslo Norway 2005.

- [15] Högberg, H-E: Organisk kemi och träkemi, Mitthögskolan 1997: 1-24.
- [16] Koncessionsnämndens beslut 102/95 följt av koncessionsnämndens beslut efter utredning 141/98.
- [17] Kruså, M: On the role of cellbiose dehydrogenase in cellulose biodegradation, licentiate thesis, Royal institute of technology Department of fibre and polymer technology Division of Wood chemistry and pulp technology, Stockholm 2003: 1-8.
- [18] Landner, L. Solyom, P: Bestämning av organisk substans i industriella avloppsvatten samt testning av dess nedbrytbarhet, Naturvårdsverket rapport snv pm 1972.
- [19] Liden, J. Persson, M. Svensson, E. Wackerberg, E: Undervisningsunderlag för blekeriutbildning vid Ortviken, april-maj 2002.
- [20] Nordisk papper & massa 2/2005: Gammal och ny teknik samverkar i SCA Ortviken.
- [21] Olaisson, K. Stålbrand, J: Eka Nobel AB, Blekning av mekanisk massa med väteperoxid, upplaga 2.1 1992.
- [22] Palonen, H. Rousch, P: Reduction of lignin from bleaching effluents, International pulp bleaching conference, Stockholm Sweden, June 2005: 296-298.
- [23] Rahmberg, A: Utvärdering av avloppsvattenreningen vid Hallsta Pappersbruk, kartläggning av inkommande avloppsvatten och optimering av driftparametrar, examensarbete 20p i miljö- och vattenteknik, Uppsala universitet UPTEC W05 022, 2005.
- [24] Ringström, K: Extraktivämnens inverkan på toxicitet och rening av avloppsvatten i ett pappersbruk, Diplomarbete, Institutionen för skogsprodukternas kemi, Åbo akademi, kemiska-tekniska fakulteten 1995.
- [25] Rundlöf, M: Interaction of dissolved and collodial substances with fines of mechanical pulp- Influence on sheet properties and basic aspects of adhesion, Doctoral thesis 2002: 8-28.
- [26] Sarja, T. Enchanged primary sedimentation with fennopol addition to bleached press filtrate, SCA Ortviken wastewater treatment, 2004-05-14.
- [27] Sevastyanova, O: Oxidizable structures in kraft pulps: Chemical properties and bleaching response, Fibre and polymer technology, Licentiate thesis, Royal institute of technology, Stockholm 2002: 6-14, 22-24.
- [28] Sjöström, E: Wood chemistry fundamentals and applications, second edition, ISBN 0-12-647481-8, London 1992.
- [29] Sundberg, A: Wood resin and polysacharides in mechanical pulps, Chemical analysis, Interactions and effects in papermaking, Laboratory of Forest Products

Chemistry, Faculty of Chemical engineering, Åbo Akademi University, Åbo 1999: 1-56.

[30] Sundbom, J: Papermaking science and technology Mechanical Pulping, ISBN 952-5216-05-5, Finland 1999: 375-393.

[31] Thornton, J: Dissolved and colloidal substances in the production of wood-containing paper, Department of Forest Products Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi University, Åbo 1993: 1-33.

[32] VA Ingenjörerna AB: Driftinstruktioner Ortvikens pappersbruk biologisk rening, 2004-11-07.

Muntliga referenser

[33] Eriksson, Marie. Forskningsingenjör vid SCA Graphic Research AB, tel 060-193888 [muntlig kontakt 05-04-25 t o m 05-10-24].

[34] Fält, Christer. Miljöchef vid SCA Graphic Sundsvall AB, Ortvikens pappersbruk, tel 070-3123209 [muntlig kontakt 05-04-25 t o m 05-10-24].

[35] Westin, Bengt. Miljötekniker vid SCA Graphic Sundsvall AB, Ortvikens pappersbruk, tel 070-6852866 [muntlig kontakt 05-04-25 t o m 05-10-24].

Internetreferenser

[36] Kemira Kemi AB: Grundkurs i kemisk fällning www.kemwater.se [hämtad 2005-08-25].

Arkiv

[37] SCA Graphic Research AB, analysarkiv [1995-01-01 t o m 2005-04-01]

[38] SCA Graphic Sundsvall AB, Ortvikens pappersbruk, databas [05-04-25 t o m 05-10-24]

BILAGOR

Bilaga A

Rådata blekpressat och reningsprocessen

Provtagningsdatum	Provplats	Filter	Susphalt [g/l]	TS [%]	pH	Kond. [mS/cm]	Turb. [NTU]	COD [mg/l]	Lignin [mg/l]	Kolh. [mg/l]	SPE [mg/l]	BOD [mg/l]
20050517	V13*	of	0,41	2,49	7,8	1,58	698	2710				
	V13*	GF/A					55,3	1786	474	581	38	
20050523	V13*	of	0,32	2,41	7,5	1,76	623	2634				
	V13*	GF/A					95,9	1962	545	37	33	
20050527	V13	of	0,12	2,29	7,5	1,31	215	2150				
	V13	GF/A					61,4	1928	447	624	51	
20050601	V13	of	0,72	3,46	7,2	1,62	721	3016				2200
		GF/A					42,8	2456	446	1073	49	1500
		300kD					0,33	2342	366	992	27	1700
		10kD					0,31	1304	234	370	15	930
		1kD					0,35	828	143	155	15	530
		susp					>1000	1000				270
20050517	V17*	of	0,01	1,20	7,1	1,68	8,49	358				
	V17*	GF/A					2,92	299	165	8	13	
20050523	V17	of	0,06	1,31	8,2	1,76	24,5	341				
	V17	GF/A					2,3	261	190	17	10	
20050527	V17	of	0,03	1,31	8,5	1,71	4,92	258				
	V17	GF/A					1,07	301	171	8	14	
20050601	V17	of	0,01	1,11	8,1	1,59	4,63	179				22
		GF/A					0,81	175	151	15	5	25
		300kD					0,15	90	106	9	6	5
		10kD					0,11	98	86	14	10	29
		1kD					0,37	82	30	6	7	56
20050527	Bp*	of	0,98	8,06	8,1	4,31	>1000	2912				
	Bp*	GF/A					379	2748	1150	1171	69	
20050614	Bp*	of	0,79	7,24	7,3	3,90	>1000	8576				3300
		GF/A					433	7352	1321	1519	521	3600
		300kD					1,63	5260	959	1235	42	2700
		10kD					0,18	4184	629	307	37	2100
		1kD					0,84	3996	494	113	57	2100
		susp					>1000	1268				300
20050621	V13	of	0,23	2,27	7,7	1,59	>1000	2624				960

	V13	GF/A					24,7	1572	472	55	60	640
		300kD					2,83	1494	382	13	31	590
		10kD					0,64	1282	282	28	21	550
		1kD					0,44	1202	155	22	13	570
		susp					>1000	860				260
20050621	V14A*	of	0,30	1,78	7,4	1,30	418	1712				630
	V14A*	GF/A					12,4	1232	362	301	52	510
20050621	V14B*	of	0,70	1,78	7,2	1,41	372	1720				750
	V14B*	GF/A					15,4	1456	357	185	55	450
20050621	V14C*	of	0,79	2,25	7,2	1,48	897	2480				480
	V14C*	GF/A					17,3	1116	376	99	40	330
20050621	V15	of	0,94	2,55	7,6	1,64	>1000	2656				520
	V15	GF/A					26,6	1268	407	244	31	330
		300kD					3,82	1356	366	124	41	300
		10kD					0,72	1044	299	63	24	270
		1kD					0,53	698	150	31	17	260
		susp					761	1456				190
20050628	V16A	of	1,27	2,38	7,7	1,67	>1000	2172				440
	V16A	GF/A					2,45	436	223	-2	11	33
		300kD					0,21	384	202	7	10	30
		10kD					0,14	336	143	1	8	32
		1kD					0,12	166	44	-3	23	40
		susp					>1000	1852				230
20050628	V16B	of	0,64	1,76	7,9	1,63	531	1380				160
	V16B	GF/A					2,6	588	219	2	9	37
		300kD					0,25	524	207	0	12	26
		10kD					0,15	300	156	14	20	27
		1kD					0,11	230	39	1	10	40
		susp					518	1068				100
20050628	V17	of	0,03	1,28	8,1	1,62	9,68	1128				41
	V17	GF/A					1,25	640	224	11	10	35
		300kD					0,25	584	211	4	10	28
		10kD					0,2	444	161	2	7	27
		1kD					0,24	310	52	0	6	53

F&H [mg/l]	L [mg/l]	SS [mg/l]	SE [mg/l]	TG [mg/l]	Provtagningsdatum	Provplats	Filter	FH-karaktärisering	2005-06-21	2005-06-21	2005-06-28
					20050517	V13	of		V13 GF/A	V15 GF/A	V17 GF/A
5,27	10,6	0,92	0	0			GF/A	Myristin* 14:0 [mg/l]	0,01	0,04	0,02
					20050523	V13	of	Palmitic* 16:0 [mg/l]	0,17	0,24	0,18
12,71	6,99	0,19	0	0,38			GF/A	Margarin* 17:0 [mg/l]	0	0,01	0
					20050527	V13	of	Stearin* 18:0 [mg/l]	0,18	0,21	0,20
11,49	11	1,21	0,66	1,22			GF/A	Olein* 18:1 [mg/l]	0,05	0,12	0,02
					20050601	V13	of	Linol* 18:2 [mg/l]	0,12	0,45	0,07
5,8	5,41	0,6	0,13	0,25			GF/A	Linolen* 18:3 [mg/l]	0	0,02	0,01
3,07	4,62	0,37	0,09	0			300kD	Arakidin* 20:0 [mg/l]	0,01	0	0
2,35	4,13	0,09	0,09	0			10kD	Eicosen* 20:1 [mg/l]	0,01	0,04	0
1,43	3,35	0,06	0,07	0			1kD	Heneicosan* 21:0 [mg/l]	0,02	0	0
							susp	Pimar [mg/l]	0,18	0,08	0
					20050517	V17	of	Behen* 22:0 [mg/l]	1,41	0,25	0,02
0,86	0	0,02	0	0			GF/A	Sandaraccopimar [mg/l]	0,01	0,02	0,01
					20050523	V17	of	Levopimar [mg/l]	0,07	0,07	0,03
0,55	0,43	0,03	0	0			GF/A	Palustrin [mg/l]	0,23	0,05	0
					20050527	V17	of	Isopimar [mg/l]	1,19	0,55	0
0,64	0	0	0	0			GF/A	Lignoserin* 24:0 [mg/l]	0,05	0,05	0
					20050601	V17	of	Abietin [mg/l]	0,33	0,47	0
0,52	0	0	0	0			GF/A	Dehydroabietin [mg/l]	9,83	2,33	0,03
0,53	0	0,03	0	0			300kD	Neoabietin [mg/l]	0	0,08	0
0,47	0,03	0,03	0	0			10kD	Fatty acids* [mg/l]	2,00	1,00	1
0,59	0	0	0	0			1kD	Resin acids [mg/l]	12,00	4,00	0
					20050527	Bp*	of	Summa FA+RA [mg/l]	14,00	5,00	1
25,19	1,33	1,07	2,58	3,4		Bp*	GF/A				
					20050614	Bp	of				
29,17	1,27	1,39	0,86	2,48		Bp*	GF/A				
11,07	1,74	0,88	0	0			300kD				
11,67	5,07	0,5	0	0			10kD				
8,89	2,39	0,6	0	0			1kD				
							susp				
					20050621	V13	of				

13,22	0,31	0,22	0,28	0,72			GF/A
9,15	0	0	0	0			300kD
9,04	0	0	0	0			10kD
5,42	0,17	0,05	0	0			1kD
							susp
					20050621	V14A	of
8,15	4,91	0,18	0	0			GF/A
						V14B	of
6,85	6,17	0,3	0	0			GF/A
						V14C	of
3,56	7,54	0,34	0	0			GF/A
					20050621	V15	of
5,32	4,63	0,17	0	0			GF/A
4,1	3,69	0,09	0,24	0			300kD
3,82	5,1	0,1	0,04	0			10kD
1,98	4,07	0,06	0	0			1kD
							susp
					20050628	V16A	of
0,63	1,16	0,01	0,06	0			GF/A
0,64	1,28	0,02	0,02	0			300kD
0,59	1,29	0,03	0	0			10kD
0,41	0,81	0	0	0			1kD
							susp
					20050628	V16B	of
0,56	0,85	0,01	0	0			GF/A
0,5	1,06	0	0	0			300kD
0,42	1,28	0	0	0			10kD
0,35	0,69	0,04	0	0			1kD
							susp
					20050628	V17	of
0,45	1,22	0,01	0	0			GF/A
0,48	1,42	0,04	0	0			300kD
0,46	0,84	0	0	0			10kD
0,41	1,04	0	0,02	0			1kD

Bilaga B
Rådata flockningsförsök

Prov	pH	Kond. [µS]	Turb. [NTU]	COD [mg/l]	Lignin [mg/l]
1 timme					
Bp Referens	7,6	3850	495	5830	1342
Bp GF/A 0g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	7,3	3550	453	5045	1235
Bp GF/A 0g/l Ca + 1g/l PAX-18	5,4	4120	18,2	3500	692
Bp GF/A 0,1g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	7,1	4080	465	5210	1275
Bp GF/A 1g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	7,0	2160	30,9	4575	998
Bp GF/A 0,1g/l Ca + 1g/l PAX-18	5,3	4950	28	3505	718
Bp GF/A 1g/l Ca + 1g/l PAX-18	5,2	9740	13,5	3585	682
Bp GF/A 0,1g/l EKA 2015	7,9	3700	3,41	4610	871
Bp GF/A 1g/l EKA 2015	7,7	3130	0,92	3425	728
Bp Referens	7,4	3540	371	4950	1216
Bp of 0g/l Ca + 1g/l PAX-18	5,3	4050	18,6	3365	681
Bp of 0,1g/l Ca + 1g/l PAX-18	5,3	4300	15,7	3175	632
Bp of 1g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	5,7	8550	7,0	4105	694
Bp of 1g/l Ca + 1g/l PAX-18	5,2	8590	19,8	3290	593
Bp of 0,05g/l EKA 2015	7,8	3010	100	4785	1053
Bp of 0,05g/l EKA 3015	7,6	3430	168	4420	1048
Bp of 0,1g/l EKA 3015	7,5	3350	64,9	4285	968
Bp of 1g/l EKA 3015	7,6	3000	2,3	3530	717
Bp of 0,05g/l K1370	7,5	3420	64,7	4635	1004
Bp of 0,1g/l K1370	7,5	3400	2,14	4165	929
V13 Referens	9,1	1507	87,8	1450	449
V13 0g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	8,0	1508	38,5	1405	383
V13 0g/l Ca + 1g/l PAX-18	4,7	2160	30,9	1035	227
V13 0,1g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	7,8	2120	64,8	1425	401
V13 1g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	7,5	7480	7,0	1365	315
V13 0,1g/l Ca + 1g/l PAX-18	4,7	2170	47,9	1210	358
V13 1g/l Ca + 1g/l PAX-18	7,5	7890	24,2	855	270
V13 0,1g/l DIWAX	9,1	1423	88,7	1675	436
V13 1g/l DIWAX	9,1	1416	86,7	1560	541
V13 0,1g/l CURAN	9,1	1444	91,2	1595	436
V13 1g/l CURAN	9,1	1402	89,8	1475	436
V13 0,1g/l EKA 2015	9,0	1378	1,84	1390	327
V13 1g/l EKA 2015	8,7	1341	40,2	1195	356
K24 Referens	5,2	273	244	4150	972
K24 0g/l Ca + 0,1g/l PAX-18	4,8	3960	224	4045	952
K24 0g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	4,1	970	92	3495	810
K24 0g/l Ca + 1g/l PAX-18	4,0	1637	232	3955	980
K24 0,1g/l Ca + 0g/l PAX-18	5,1	1081	242	4265	1006
K24 1g/l Ca + 0g/l PAX-18	6,3	6820	221	4150	959
K24 0,1g/l Ca + 0,1g/l PAX-18	4,9	1095	229	3990	954
K24 0,1g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	4,2	1749	110	3545	817
K24 1g/l Ca + 0,5g/l PAX-18	4,3	7260	106	3400	797
K24 0,1g/l Ca + 1g/l PAX-18	4,1	2370	219	3895	972
K24 1g/l Ca + 1g/l PAX-18 pH 7.0	4,2	7820	113	3415	817
K24 1g/l Ca + 1g/l PAX-18 pH<7.0	4,2	7860	120	3415	818
K24 0,05g/l EKA 2015	7,6	3560	36,2	3545	758
K24 0,05g/l EKA 3015	5,3	294	117	3800	817
K24 0,1g/l EKA 3015	5	281	33	3210	740
K24 1g/l EKA 3015	4,7	393	2,42	3315	635
24 timmar					
Bp Referens	7,6	3850	495	5830	1342

Bp GF/A 0,1g/l Ca + 1g/l PAX-18	5,3	5000	29,3	3545	743
Bp GF/A 1g/l Ca + 1g/l PAX-18	5,2	9880	25,8	3445	715
V13 Referens	9,1	1507	87,8	1450	449
V13 0,1g/l Ca + 1g/l PAX-18	7,7	2260	19	1260	276
V13 1g/l Ca + 1g/l PAX-18	4,6	8130	39,4	850	258
V13 0,1g/l EKA	7,6	1484	5,68	1315	370

Bilaga C
Rådata BODn-försök

Provtagningsdatum	V13 of 050828	V15 f 050905	V17 of 050824
Analys	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
BOD3	900	310	n.d
BOD5	110	500	n.d
BOD7	950	530	6
BOD28	1900	730	100
COD	2616	1030	380

