

Modellering av organiskt material i avloppsvatten vid mekanisk tillverkning av pappersmassa

Regressionsanalys baserad på COD- och
TOC-analyser vid olika grader av blekning
och raffinering

Johan Carlström

REFERAT

Modellering av organiskt material i avloppsvatten vid mekanisk tillverkning av pappersmassa – regressionsanalys baserad på COD- och TOC-analyser vid olika grader av blekning och raffinering

Johan Carlström

I avloppsreningen på Hallsta pappersbruk i Hallstavik reduceras dagligen tonvis med organiskt material innan avloppsvattnet släpps ut i den intilliggande Edeboviken. Bruket är ett så kallat integrerat pappersbruk vilket innebär att man tillverkar både pappersmassan och pappret på plats. Det är främst vid framställningen av massa som det organiska materialet löses ut ur veden och hamnar i processvattnet som så småningom når brukets avloppsreningsverk.

På bruket tillverkas papper i olika ljusheter, vilket kräver olika stora insatser i form av blekkemikalier så som väteperoxid och hydrosulfit (även känt som ditionit). Blekningen varierar över tid i produktionscykler och det är sedan tidigare känt att en ökad blekning av massan löser ut mer organiska föreningar. I framtiden förväntas andelen högblekta produkter öka, vilket sannolikt leder till ökad belastning på reningsverket. Det finns även planer på att öka andelen papper av sådan kvalitet som kräver att massan raffinerar hårdare (så att den blir finare mald) och frågan har lyfts huruvida denna behandling leder till mer organiskt material till avloppet.

Ökad kunskap om hur flödet av organiskt material till avloppet varierar är då detta skrivs (2012) värdefull i minst två tillämpningar på Hallsta pappersbruk. Den ena tillämpningen är vid utredningen av potentialen för en biogasanläggning på bruket, där det organiska materialet utgör en begränsande resurs vid framställningen av biogas, varför det vore värdefullt att veta hur stora mängder organiskt material som kan förväntas vid olika produktionsfall. Den andra tillämpningen är vid doseringen av kväve och fosfor i reningsanläggningen som görs för att mikroorganismerna som används för att rena vattnet ska kunna arbeta optimalt.

Huvudsyftet med detta arbete var att skapa en modell för hur mängden organiskt material i olika avloppsströmmar beror på graden av blekning, samt i viss mån raffineringen. Det organiska materialet analyserades som TOC (Total Organic Carbon) och COD (Chemical Oxygen Demand). Ett tydligt samband mellan blekning med väteperoxid och mängden organiskt material i avloppet observerades i en av delströmmarna. Hydrosulfitblekning sågs inte öka mängden organiskt material i avloppsvattnet. En modell för den totala belastningen på avloppsreningsanläggning sattes också ihop, som utifrån planerad dosering av väteperoxid ger en uppskattning av halten TOC i inflödet till anläggningen. Modellen fångar upp den cykliska variation i TOC som observerades över tid, men lämnar lite att önska i fråga om absoluta nivåer.

Nyckelord: Massa, blekning, raffinering, väteperoxid, hydrosulfit, ditionit, organiskt material, modell, regression, COD, TOC, TMP

*Institutionen för informationsteknologi, Uppsala universitet
Box 337, SE-751 05 Uppsala
ISSN 1401-5765*

ABSTRACT

Modelling the organic matter in wastewater from mechanical pulping – a regression analysis based on COD and TOC analyses at different degrees of bleaching and refining

Johan Carlström

At the wastewater treatment at Hallsta paper mill, tons of organic matter are reduced every day before the wastewater is released to the nearby Edeboviken inlet. The mill is a so called integrated mill, which means that both paper and pulp is produced. It is mainly during pulping that the organic matter is released from the wood to the process water that eventually reaches the internal treatment facility.

Paper qualities of varying brightness are produced at the mill, demanding different inputs of bleaching chemicals, such as hydrogen peroxide and dithionite (also known as “hydrosulfite”). The bleaching is done in cycles and it is previously known that an increase in bleaching of the pulp yields more organic matter in the wastewater. In the future, the share of brighter paper qualities is expected to increase, probably causing an increased load of organic matter to the treatment plant. There are also plans on increasing the share of paper qualities that are refined to a higher level than most other qualities, and this has given rise to the question whether increasing refining will also lead to more organic matter in the wastewater or not.

Increased knowledge concerning the variations in the flow of organic matter is at present (2012) valuable in at least two different applications at Hallsta paper mill. One application is in the investigation of the potential for a biogas digester at the mill, where the organic matter would serve as a limiting resource when producing biogas. The second application is in the dosage of nutrients (nitrogen and phosphorus) in the treatment plant that is done in order to have the microorganisms that are used for treating the water working optimally.

The main purpose of this work was to create a model for how the amount of organic matter in different wastewater streams depends on the degree of bleaching, and to some extent on the degree of refining. The organic matter was analysed as TOC (Total Organic Carbon) and COD (Chemical Oxygen Demand). A clear relationship between peroxide bleaching and the amount of organic matter in the wastewater was observed in one of the streams. Dithionite bleaching was not observed to increase the amount of organic matter in the wastewater. A model for the total load of organic matter in the wastewater to the treatment plant was also made that gives an estimate of the TOC amount at the inlet to the plant. The model catches the cyclic variations in TOC that were observed over time, even though it doesn't satisfactory predict the absolute levels.

Key words: Pulp, bleaching, refining, hydrogen peroxide, dithionite, organic matter, model, regression, COD, TOC, TMP

*Department of Information Technology, Uppsala University
Box 337, SE-751 05 Uppsala
ISSN 1401-5765*

FÖRORD

Detta examensarbete som omfattar 30 hp är en del av civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik på Uppsala universitet.

Handledare

Anna Ramberg
Jessica Holmback

Hallsta pappersbruk, Avdelning Produktion
Hallsta pappersbruk, Avdelning Utveckling

Ämnesgranskare

Bengt Carlsson

Uppsala universitet, Institutionen för informationsteknologi,
Avdelningen för systemteknik

Examinator

Allan Rodhe

Uppsala universitet, Institutionen för geovetenskaper,
Avdelningen för luft- och vattenlära

Jag vill tacka mina fina handledare Anna Ramberg och Jessica Holmback för hjälp och stöttning under arbetets gång, min ämnesgranskare Bengt Carlsson för hans granskande ögon, alla ni på Huvudlab som hjälpte till att göra mitt arbete enklare och roligare, Göran T, Marko (samt någon mer från TMP som jag tyvärr inte fick namnet på!) för hjälp med provtagningen, Dan W som tog mig med på ett skift i avloppsreningen och Torgny, Sverker, Susanne, Niklas, Lasse, Göran S och Dan B för att ni tog er tid att svara på mina frågor! Tack!

Tack även till bilåkargänget för att jag fick åka bil med er, samt till Annika och Gunilla för trevligt sällskap, uppvärmd stol och bilder på mårhundar! Och så vill jag tacka Pia för värmande gröt!

Johan Carlström

Uppsala, december 2012

*Copyright © Johan Carlström och Institutionen för informationsteknologi, Uppsala universitet
UPTEC W 12 026, ISSN 1401-5765*

Tryckt hos Institutionen för geovetenskaper, Geotryckeriet, Uppsala universitet, Uppsala, 2012

Populärvetenskaplig sammanfattning

Modellering av organiskt material i avloppsvatten vid mekanisk tillverkning av pappersmassa – regressionsanalys baserad på COD- och TOC-analyser vid olika grader av blekning och raffinering

Johan Carlström

Det lär vara ungefär ett par tusen år sedan det första pappret såg dagens ljus. Eller kanske snarare ett par tusen år sedan uppfinnaren av pappret såg pappret i den dagens ljus, varvid det troligtvis gulnade snabbare än modernt papper gulnar idag eftersom man nuförtiden försöker undvika att papper gulnar. När boktryckarkonsten utvecklades under 1500-talet fick papperstillverkningen ett uppsving och trots att elektroniska medier idag alltmer konkurrerar med pappret på vissa områden används det fortfarande flitigt av allt från brevskrivare, författare och bokmalar till origamikonstnärer och unga potentiella flygplansingenjörer!

På Hallsta pappersbruk har papper tillverkats sedan början av 1900-talet och idag tillverkas flera hundra tusen ton papper på bruket varje år, främst bok- och förbättrat magasinpapper. Bruket är ett så kallat integrerat bruk vilket innebär att man tillverkar både pappersmassan och pappret. För att kunna göra pappersmassa krävs det fiber som på Hallsta pappersbruk utvinns ur granved. Det krävs även stora mängder vatten, vilket hämtas från den närbelägna Skeboån. När vattnet sedan lämnar massafabriken har det blivit avloppsvatten och eftersom det då innehåller mycket organiskt material renas det i brukets interna reningsanläggning innan det släpps ut i Edeboviken. Reningen är nödvändig eftersom vikens djur- och växtliv troligtvis skulle dö inom överskådlig tid om avloppsvattnet släpptes ut orenat, bland annat på grund av att syret i viken skulle förbrukas i samband med oxidation av det organiska materialet.

Belastningen in till reningsanläggningen i form av organiskt material varierar från vecka till vecka (och ibland snabbare än så). Detta beror främst på att det tillverkas papper av olika ljushet på bruket. För att få rätt ljushet bleks pappersmassan och det är sedan tidigare känt att perioder då det tillverkas ljusa, högblekta produkter sammanfaller med perioder av höga halter organiskt material i avloppsvattnet in till reningsanläggningen. På Hallsta används två olika blekmetoder. I den ena används väteperoxid och lut och i den andra används hydrosulfid som huvudsaklig blekkemikalie (kallas även ditionit). För att kunna styra reningsanläggningen på ett bra sätt underlättar det att kunna förutsäga hur stor belastning som kan förväntas några dagar framåt. Huvudsyftet med detta examensarbete var att kartlägga variationerna i belastningen till reningsanläggningen samt att koppla dessa variationer till rådande produktionsförhållanden, närmare bestämt till graden av blekning av pappersmassan.

En ytterligare anledning som motiverade en sådan undersökning var att det sedan en tid tillbaka finns planer på att utöka den befintliga reningsanläggningen på Hallsta pappersbruk med en biogasanläggning som skulle kunna ta hand om en stor del av det organiska materialet och på så vis minska belastningen på den existerande reningsanläggningen. Idag går det åt mycket pengar och energi till att pumpa in luft i reningsbassängerna, att hantera det slam som bildas i samband med reningsprocessen, samt till att dosera näringsämnen så som kväve och fosfor till reningsbassängerna vilket är nödvändigt för att anläggningen ska fungera bra. Med en fungerande

biogasanläggning skulle dessa utgifter kunna minskas avsevärt. Samtidigt kostar det pengar att köpa in och driva en biogasanläggning och för att få lönsamhet krävs att den även producerar tillräckligt med biogas. Hur mycket biogas som kan produceras beror i sin tur på hur mycket organiskt material som finns tillgängligt i avloppsvattnet. Ur den synvinkeln var det också intressant att försöka koppla mängden organiskt material i avloppsvattnet till en viss blekningsgrad för att på så vis ge lite mer underlag till att förutsäga hur mycket organiskt material som kan förväntas om man förändrar blekningsgraden i framtiden.

Mängden organiskt material kan mätas som COD (Chemical Oxygen Demand) eller TOC (Total Organic Carbon). En COD-analys är ett indirekt mått av halten organiskt material i ett prov, på så sätt att det man egentligen mäter i analysen är hur mycket syre som förbrukas då det organiska materialet i provet oxideras på kemisk väg. På samma sätt kan TOC-analys sägas vara ett indirekt mått, då man med hjälp av den mäter hur mycket koldioxid som bildas då de organiska föreningarna i provet oxideras.

Under några veckor våren 2012 togs prover på avloppsvattnet i fabriken i sex olika delströmmar. Proverna analyserades därefter på brukets huvudlaboratorium och den aktuella blekningsgraden vid provtillfället noterades. Målet var att få till minst två (gärna tre) provningstillfällen från varje delström per undersökt papperskvalitet. Därefter gjordes regressioner för de olika delströmmarna för att finna samband mellan de noterade blekningsgraderna (uttryckta som mängd tillsatta blekkemikalier) och de uppmätta halterna av TOC. I de avloppsströmmar som kom från de produktionslinjer i bruket där blekningen görs med hydrosulfit kunde inget tydligt samband mellan mängden tillsatt blekkemikalie (hydrosulfit) och TOC-halten noteras. Däremot var sambandet mellan TOC-halterna och mängden tillsatt väteperoxid tydligt i en av avloppsströmmarna.

Slutligen gjordes även en enklare beräkningsmodell för att förutsäga den totala mängden TOC från de undersökta strömmarna, utgående från mängden tillsatt väteperoxid i blekprocessen. De modellerade TOC-halterna föll inom ett mer begränsat spann än de uppmätta halterna, det vill säga modellen lyckades inte riktigt förutsäga ”topparna” i den observerade mätserien. De observerade cykliska variationerna i den totala TOC-halten i de undersökta strömmarna sammanföll däremot väl med mängden tillsatt väteperoxid, och följaktligen även med de modellerade TOC-halterna.

Ordlista

BL	I detta arbete avses med förkortningen BL ett blekeri på Hallsta pappersbruk, där pappersmassan bleks för att få önskad ljushet.
Bulk	En egenskap hos pappret som är omvänt proportionell mot densiteten. Kan mätas i cm^3/kg .
Freeness	Ett mått på pappersmassans förmåga att släppa ifrån sig vatten. Ju mer raffinerad massan är, desto mindre vatten släpper den ifrån sig och desto lägre freeness erhålls.
ISO	Ett pappers ljushet mäts ofta i % ISO. Denna siffra baseras på en mätning av hur mycket ljus av våglängd 457 nm som pappret reflekterar. Ljusare papper ger högre % ISO.
LB	Luftningsbassäng
PM	Pappersmaskin
Provposition	I detta arbete avses med ordet provposition en kran eller en avloppskanal där det är möjligt att ta ut ett vattenprov.
TMP	Termomekanisk massa (TermoMechanical Pulp)

1. INLEDNING	1
1.1 BAKGRUND	1
1.2 SYFTE.....	1
1.2.1 Begränsningar.....	2
2. TEORI	3
2.1 PAPPERSTILLVERKNINGEN I HALLSTAVIK	3
2.1.1 De olika pappersprodukterna	4
2.1.2 Framställning av termomekanisk massa.....	4
2.1.3 Framställning av slipmassa.....	6
2.2 CANADIAN STANDARD FREENESS	6
2.3 DET ORGANISKA MATERIALET.....	7
2.3.1 Cellulosa och hemicellulosa.....	8
2.3.2 Lignin och lignan.....	8
2.3.3 Extraktivämnen.....	9
2.3.4 Vedens uppbyggnad.....	9
2.3.5 Sammansättningen på skogsindustriellt avloppsvatten.....	10
2.4 BLEKNING	10
2.4.1 Blekning med hydrosulfit	11
2.4.2 Blekning med väteperoxid.....	11
2.5 VATTENRENINGEN PÅ HALLSTA PAPPERSBRUK.....	12
2.5.1 Fiberrikt vatten och klarfiltrat.....	13
2.6 BIOGAS.....	14
2.7 MODELLERING	15
2.7.1 Minstakvadratmetoden	15
2.7.2 F-test.....	18
2.7.3 Bias- och variansfel.....	19
2.7.4 Kolinearitets.....	20
3. METODER	21
3.1 PROVTAGNING.....	21
3.2 TOC-ANALYS.....	23
3.3 COD-ANALYS	23
3.4 MÄTOSÄKERHET	23
3.5 MODELLERING	24
3.5.1 Val av modelltyp.....	24
3.5.2 Val av tänkbara modellvariabler.....	24
3.5.3 Tillvägagångssätt.....	25
3.5.4 Modellens giltighetsområde.....	25
4. RESULTAT	26
4.1 TOC & COD	26
4.2 EFFEKT AV ÖKAD RAFFINERING.....	26
4.3 COD/TOC-KVOT	28
4.4 MODELLER	28
4.4.1 TMP 3 KF.....	29
4.4.2 PF 2.....	30
4.4.3 TMP 2/3 FR.....	31
4.4.4 TMP 1/2 KF.....	32
4.4.5 TMP 1 FR.....	33
4.4.6 Uppskattat totalt flöde av organiskt material	33
5. DISKUSSION	35
6. SLUTSATSER	37
REFERENSER	38

1. Inledning

Pappersbruk och människor har minst en egenskap gemensamt. Vi behöver vatten för att kunna leva! Dock varierar våra behov något. Medan en människa på sin höjd dricker några liter om dagen kan ett pappersbruk dagligen förbruka tiotals kubikmeter råvatten i minuten. Hallsta pappersbruk i Hallstavik norr om Norrtälje, som är ett så kallat integrerat pappersbruk där både pappersmassa och papper tillverkas, är inget undantag. Under 2011 pumpades dagligen mellan 20 och 35 m³ vatten från den intilliggande Skeboån till bruket varje minut. Efter att det använts i olika processer i papperstillverkningen släpps det ut i Edeboviken som mynnar ut i Östersjön. Men innan avloppsvattnet släpps ut renas det i pappersbrukets reningsanläggning. Eftersom huvudråvaran i det tillverkade pappret är ved innehåller avloppsvattnet mycket stora mängder organiskt material jämfört med exempelvis kommunalt avloppsvatten. En tillfredställande rening av detta vatten är alltså mycket viktigt och för att uppnå det krävs ständigt förnyad kunskap i takt med att produktionsprocesserna förändras.

1.1 Bakgrund

Det är sedan tidigare känt att blekkemikalierna som används vid blekning av massa bidrar till att lösa ut mer organiskt material från massan till avloppsvattnet. Papper tillverkas idag i flera olika ljusheter och trenden inom pappersbranschen går mot allt ljusare kvaliteter vilket innebär att man på Hallsta pappersbruk idag tillverkar papper som kräver mer blekning än tidigare. Beroende på hur marknaden utvecklas är det möjligt att man i framtiden kommer att förändra produktpaletten till att innehålla en ännu större andel högblekta kvaliteter än idag. Detta skulle alltså innebära mer organiskt material till reningsanläggningen, vilket gör det än mer önskvärt att med högre noggrannhet än idag kunna förutsäga vilka mängder organiskt material det blir när man producerar papper av en viss kvalitet.

Ett av de senaste tillskotten bland pappersprodukterna som tillverkas i Hallstavik är produkten Holmen View. Denna produkt skiljer sig från de övriga genom att den ställer högre krav på raffineringen vid massaframställningen. Exakt vilken belastning till reningsanläggningen denna raffinering ger upphov till är ännu ej känt.

En annan aktuell förändring är övergången från att mäta det organiska materialet i avloppet som COD till att mäta det som TOC. Eftersom de kyvetter som används vid analysen av COD innehåller kvicksilver är de på väg att försvinna och ersätts då av TOC-analys. Det är sedan tidigare känt att dessa storheter är relaterade till varandra men exakt hur relationen ser ut tycks variera mellan olika avloppsströmmar varför en noggrannare kartläggning av dessa relationer kan vara till hjälp vid den förestående övergången.

1.2 Syfte

Målet med detta examensarbete är att undersöka hur karaktären på avloppsvattnet som genereras vid mekanisk massatillverkning beror på graden av blekning, samt i viss mån raffineringen. Karaktäriseringen görs med avseende på organiskt material, vilket analyseras som COD och TOC. Utifrån analyser av avloppsvattnet tagna vid olika produktionscykler med varierande grad av blekning och raffinering tas en enklare modell fram som kan förutsäga hur hög belastningen av organiskt material ut från massafabrikerna blir när man tillverkar en viss mängd papper av en

viss kvalitet. Resultaten från analyserna är tänkta att användas som underlag dels vid driften av reningsanläggningen, dels vid planeringen av en eventuell framtida biogasanläggning i anslutning till den befintliga reningsanläggningen.

1.2.1 Begränsningar

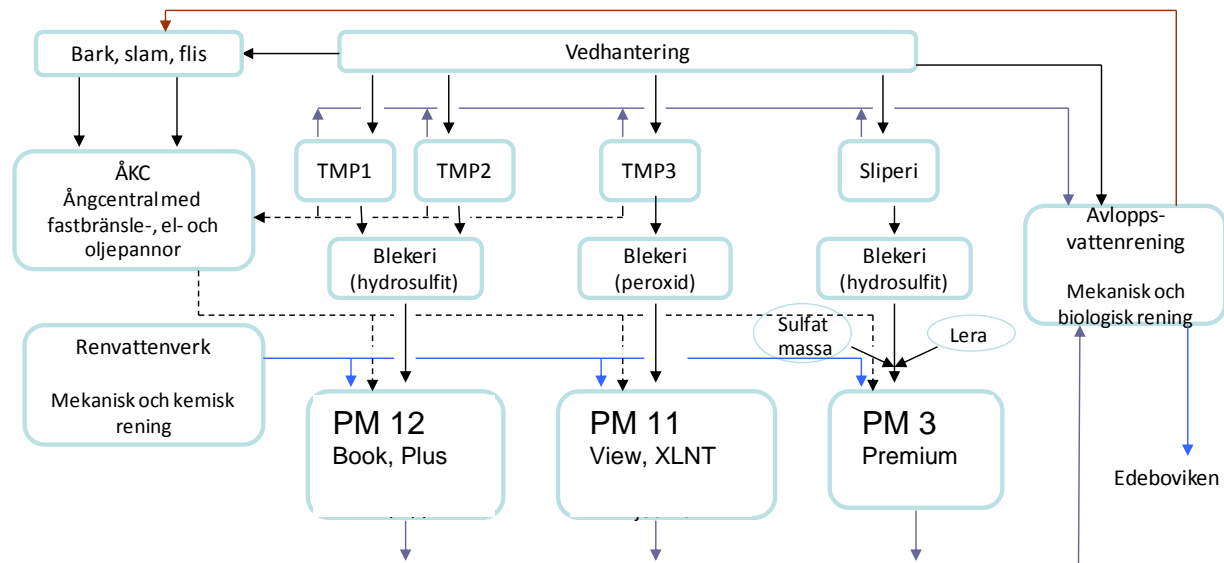
Variationer i flödet av organiskt material till avloppsreningen från pappersmaskinerna studeras inte närmare i detta arbete. Tonvikten ligger på de största källorna till flödet av organiskt material som kommer från massafabrikerna. Hänsyn har inte heller tagits till den vattenbalans som råder mellan massafabrik och pappersmaskin. Vattenbalansen är sannolikt inte oviktig för modelleringen i detta examensarbete men bedömdes vara för omfattande för att ingå i modellen och har därför utelämnats. Vidare har modelleringen begränsats till att inga andra variabler än raffinering och blekning har studerats. Det mindre flöde av organiskt material som kommer från avbarkningsanläggningen har heller inte beaktats i detta arbete.

2. Teori

2.1 Papperstillverkningen i Hallstavik

Holmen är en skogsindustrikoncern som är uppdelad på fem affärsområden – tryckpapper, kartong, trävaror, skog och energi. Pappersverket i Hallstavik tillverkar tryckpapper och utgör tillsammans med sina systerbruk i Braviken (Norrköping) och Madrid affärsområdet Holmen Paper AB.

Redan på 1870-talet fanns en ångsåg i Hallstavik som sågade upp virke. År 1913 köptes den upp av Holmen Bruk och ett par år senare var pappersproduktionen igång. Sedan dess har produktionen ökat ordentligt och i mitten av 70-talet var Hallsta pappersbruk det största pappersverket i Europa. Idag är pappersverket ett så kallat integrerat bruk vilket innebär att man tillverkar både massa och papper. Detta sker på tre olika produktionslinjer – linje 3, linje 11 och linje 12 som är döpta efter pappersmaskinerna med samma nummer – PM 3, PM 11 och PM 12 (figur 1).



Figur 1. De tre produktionslinjerna vid Hallsta pappersbruk är från höger till vänster linje 12, linje 11 och linje 3. Notera särskilt att TMP 3 inte tillhör linje 3, utan linje 11. (Holmen, 2009)

På linje 11 och 12 som är de två största produktionslinjerna tillverkas papper av termomekanisk massa. På linje 3 tillverkas papper av slipmassa, där man också tillsätter en stor andel lera samt inköpt sulfatmassa. När det gäller produktionstakt dominerar PM 11 med en årsproduktion på över 300 000 ton papper per år. På PM 3 är produktionen lägst - knappt 150 000 ton per år, medan PM 12 tillverkar strax över 200 000 ton papper årligen.

2.1.1 De olika pappersprodukterna

Holmen Book är som namnet antyder ett papper som används till böcker. Under detta examensarbete gjordes provtagningar främst i samband med tillverkningen av Holmen Book Bulky (HBB) och Holmen Book Cream (HBC). Två av de främsta skillnaderna mellan dessa två produkter är ljusheten och bulkigheten. Ljusheten mäts i % ISO och är ett mått på hur stor andel inkommande ljus av våglängden 457 nm pappret reflekterar (Ramberg, 2005). Till HBB bleks massan i princip ingenting medan HBC tillverkas av högblekt massa. Som namnet antyder är HBB ett mer bulkigt papper än normalt, vilket innebär att det har låg densitet. Krämhetsen i HBC är främst en nyansskillnad som kommer av en extra färgtillsats. De övriga produkterna som utvärderats används till direktreklam, tidningsbilagor, veckotidningar och produktkataloger och heter Holmen Plus (HP), Holmen View (HV), Holmen XLNT (HX) och Holmen Premium (PH). De olika papperskvaliteterna tillverkas i olika ljusheter (se tabell 1), vilket innebär att graden av blekning varierar. På linje 12 och 3 (Book, Plus respektive Premium) används reducerande blekning med hydrosulfit för att bleka massan medan man på linje 11 (View och XLNT) bleker med väteperoxid och lut. Vid blekningen löses organiskt material (bland annat i form av lignin) ut ur massan och följer med avloppsvattnet till reningsanläggningen. Belastningen på reningsanläggningen i fråga om organiskt material varierar därför i takt med att man framställer papper med olika ljushet.

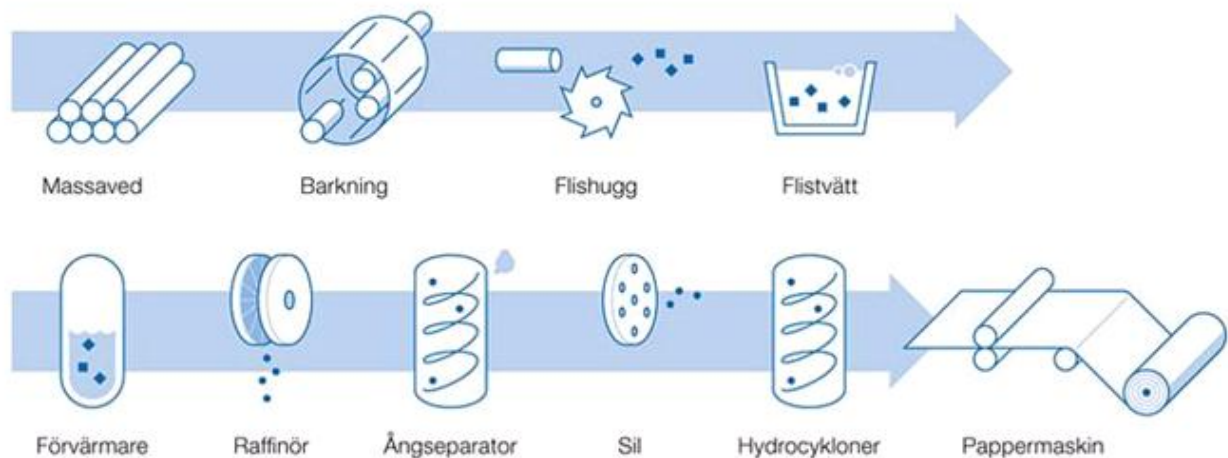
Tabell 1. Ljusheten hos de olika pappersprodukterna som studerades i detta arbete.

Produktnamn	Ljusheter [% ISO]
Holmen Book	75
Holmen Book Bulky	58
Holmen Book Cream	75
Holmen Plus	68 - 75
Holmen View	75
Holmen XLNT	60 - 75
Holmen Premium	72

Något som skiljer View från de övriga kvaliteterna som analyserats här är att det till denna kvalitet används pappersmassa med lägre freeness än till övriga kvaliteter. Medan TMP 1 och 2 körde med samma freeness under våren 2012 sänktes freeness på massan från TMP 3 när View producerades.

2.1.2 Framställning av termomekanisk massa

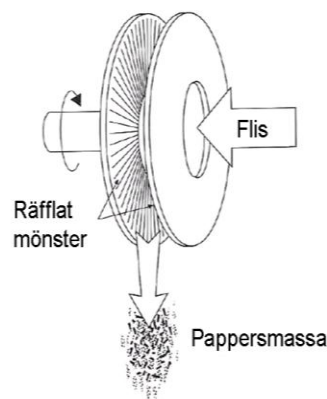
Vid framställningen av termomekanisk massa används på Hallsta pappersbruk uteslutande ved från gran. Veden fraktas till Hallstavik med antingen lastbil, båt eller tåg, och läggs vid ankomsten på ett vedupplag i väntan på att bli massa.



Figur 2. Tillverkningen av mekanisk pappersmassa är en avancerad process som utförs i flera steg. (Holmen, 2009)

Ett av de första stegen vid produktionen av termomekanisk massa är avbarkningen, se figur 2. På Hallsta pappersbruk inleds avbarkningen med att veden spolas med vatten. Detta görs för att avlägsna skräp och underlätta barkningen. Vintertid är dessutom det varma spolvattnet viktigt för att hjälpa de frusna vedstockarna att tina medan det sommartid hjälper till att hålla stockarna fuktiga, vilket underlättar avbarkningen. Därefter huggs veden ner till flis. Målet är att komma åt de värdefulla fibrerna i veden, vilket vid termomekanisk massatillverkning görs i raffinörer (figur 3). För att mjuka upp fibrerna innan raffineringen tvättas flisen i en flistvätt varefter den förvärms med vattenånga i en så kallad basningsbinge.

En raffinör består av metallskivor med ett speciellt mönster på, varav minst en av skivorna roterar i mycket hög hastighet. På Hallsta pappersbruk används olika typer av raffinörer där somliga roterar 1500 varv/min och andra roterar 2300 varv/min. Flisen förs in i gapet mellan metallplattorna genom en öppning i centrum av den ena plattan och slås där sönder i mindre beståndsdelar. Mönstret på plattorna smalnar av ut mot kanterna och när den sönderslagna flisen pressas genom dessa avsmalnande kanaler friläggs till slut de eftertraktade fibrerna i önskad storlek. Det hela tar bara någon sekund.



Figur 3. Malning av flis till massa i en raffinör. (Tienveri m fl, n.d.)

Raffinörerna är enormt energikrävande och det hänger ihop med att de arbetar med temperaturer på ca 150 °C och ett övertryck på flera hundra kPa. Ett sätt att mäta energin som går åt är att relatera den till mängden massa som framställs. Man talar då om specifik energikonsumtion, (SEC). Ju mindre gapet är mellan metallplattorna, desto mer arbete krävs från motorn och desto mer energi går åt. Det man kan vinna på att köra med plattorna nära varandra (vilket ger högre energikonsumtion) är en bättre fibrillering, det vill säga att fibrerna blir ”uppruggade” och får bättre ytegenskaper vilket gör dem lättare att arbeta med framme på pappersmaskinen. (Tienverim fl, n.d.). Dock får de inte vara *för* nära varandra heller, eftersom det då finns risk att fibrerna klipps av och blir för korta så att pappersarket försvagas.

I den mekaniska massaframställningen frigörs väsentliga mängder harts när fiber bryts och skärs sönder vid slipning eller raffinering (Lindberg & Spieker, 1994). Dessa följer med spädvatten ut i avloppet.

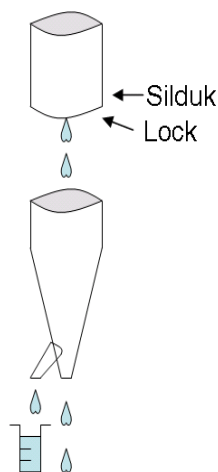
Under våren 2012 låg produktionen kring drygt 800 ton/dygn på TMP 3, strax under 400 ton/dygn på TMP 1 och knappt 250 ton/dygn på TMP 2.

2.1.3 Framställning av slipmassa

När pappersmassa framställs genom slipning använder man slipstolar istället för raffinörer. På Hallsta pappersbruk finns 8 slipstolar. I slipstolarna mals vedstockarna mot stora slipande stenar och vilka egenskaper massan får (exempelvis freeness) beror på flera saker. Dels beror det på med vilket tryck stockarna pressas mot stenarna, dels beror det på hur vassa stenarna är. Då och då skärps (vässas) stenarna och man kan i regel använda samma sten i flera år innan den behöver bytas ut.

2.2 Canadian standard freeness

Inom paperstillverkning används ofta begreppet Canadian Standard Freeness (CSF) som är ett mått på pappersmassans förmåga att släppa ifrån sig vatten. Anledningen till att det är intressant att känna till är att denna förmåga är motsatt proportionell mot massans bindningsegenskaper och potential att bli ett slätt och tätt papper. När massan har raffinerats hårt blir dess specifika yta större så att den binder mer vatten. Detta leder till låg CSF. Samtidigt blir bindningarna mellan fibrerna i pappret starkare vilket gör det möjligt att tillverka ett tätare ark.



Figur 4. Illustration av den relativt enkla utrustning som kan användas för mätning av freeness på pappersmassa.

Analysen av CSF kan göras med testapparaten i figur 4 enligt ISO-standard 5267-2. En mängd på $3,00 \pm 0,02$ g av massan som ska testas späds till 1000 ml och hålls ner i en cylinder (överst i bilden) vars botten är försedd med en silduk och ett lock. När locket öppnas rinner vatten ner i den undre halvan av apparaten som är konformad och har två öppningar nertill, en rakt neråt och en på sidan. Om massan är hårt raffinerad släpper den bara lite vatten och det mesta av det vattnet kommer då att rinna rakt ner. Resultatet blir en liten mängd vatten genom sidoröret och en låg freeness. Om massan tvärtom släpper mycket vatten hinner inte allt rinna ner i den nedåtriktade öppningen utan det börjar ansamlas i konen varvid en större andel rinner ut genom sidoöppningen och en högre freeness kan noteras. Om vattenvolymen i uppsamlingskärlet under sidoröret blir 75 ml sägs massans freeness vara 75 ml CSF (Heikkurinen & Leskelä, n.d.).

2.3 Det organiska materialet

Det finns många olika metoder för att bestämma mängden organiskt material i ett prov av någonting. Generellt brukar man med begreppet ”organiskt material” avse ämnen som innehåller kol. Det finns dock undantag. Koldioxid är till exempel en förening som trots sitt mycket uppenbara innehåll av kol inte räknas som en organisk förening. I denna studie används två olika begrepp som gör anspråk på att uppskatta innehållet av organiskt material i olika prover, nämligen TOC (Total Organic Carbon) och COD (Chemical Oxygen Demand).

Den totala mängden organiska kolföreningar (TOC) i ett vattenprov bestäms vanligtvis genom oxidation av de organiska kolföreningarna till koldioxid (Andersson, 2010). Ju mer organiskt kol provet innehåller, desto mer koldioxid bildas och desto högre blir TOC-värdet. För att undvika att oorganiskt kol kommer med i mätningarna kan saltsyra tillsättas innan oxidationen så att de oorganiska föreningarna kan drivas av (Söderlindh, 2012).

COD-halten i ett vattenprov är ett mått på hur mycket syre som går åt då de organiska föreningarna i provet oxideras kemiskt med hjälp av dikromat, i en sur lösning. Även icke-organiska föreningar i provet som till exempel svavelväte (H_2S), svaveldioxid (SO_2) och sulfid (SO_3^{2-}) oxideras och bidrar till ett högre COD-värde. Som en tumregel är halten COD vanligtvis knappt tre gånger högre än halten TOC.

Andra tumregler för att uppskatta mängden COD visas i tabell 2. Tabellen visar hur mycket COD en viss mängd av någon av de tre föreningarna motsvarar. Som exempel motsvarar alltså 1 kg lignin ungefär 1,9 kg COD och så vidare. Med utgångspunkt från dessa fakta skulle man kunna dra slutsatsen att ett utsläpp av 1 kg extraktivämen till en recipient är mer än dubbelt så illa som ett utsläpp av 1 kg kolhydrater eftersom det ger en mer än dubbelt så hög syrekonsumtion (vilket i förlängningen kan leda till syrgasbrist i recipienten). I praktiken är det dock inte riktigt så enkelt eftersom även tidsaspekten har betydelse. Nedbrytningen av extraktivämen tar längre tid än nedbrytningen av kolhydrater eftersom extraktivämen är mer komplicerade föreningar. Därför blir skillnaden i momentan syreförbrukning mellan extraktivämen och kolhydrater mindre än skillnaden mellan deras COD-ekvivalenter.

Tabell 2. Den ungefärliga syreförbrukningen (mätt som COD) som kan förväntas då olika organiska föreningar bryts ner (Andersson, 2010), (Blixt, 2006).

Förening	COD-ekvivalent
Kolhydrater	1,2
Lignin	1,9
Extraktivämnen	2,7

En viktig skillnad mellan COD och TOC belyses i ekvation 1 och 2. De två organiska föreningarna oxalsyra ($C_2H_2O_4$) och etanol (C_2H_5OH) innehåller vardera två kolatomer. Det bildas lika mycket koldioxid i båda fallen men den väsentliga skillnaden är att det går åt en halv syrgasmolekyl för att oxidera oxalsyran och tre syrgasmolekyler för att oxidera etanolen. Om man har ett prov med oxalsyra och ett prov med etanol blir alltså COD-värdet sex gånger högre för etanolprovet eftersom det går åt sex gånger så mycket syre vid oxidationen, medan en TOC-analys ger samma resultat för båda prover.



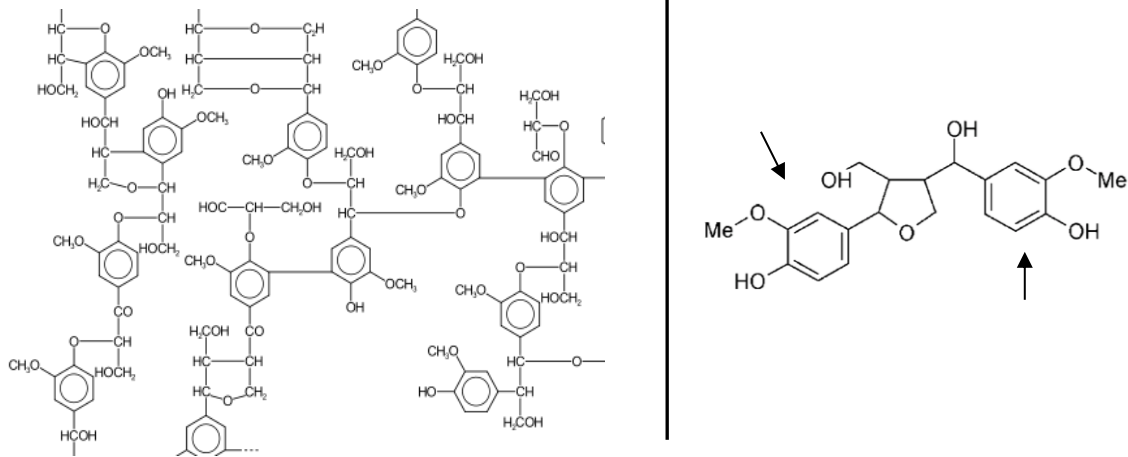
2.3.1 Cellulosa och hemicellulosa

Cellulosamolekylen är en rak polymer som är uppbyggd av tusentals glukosmolekyler. Till skillnad från en ensam glukosmolekyl är cellulosan inte löslig i vatten. Cellulosan utgör ett slags skelett i fibern, ungefär som armeringsjärn. Hemicellulosa är precis som vanlig cellulosa en polymer, men är oftast lite kortare än cellulosa och inte rak utan grenad. Dessutom kan hemicellulosan bestå av flera olika sockerarter än glukos (Persson, 2000).

2.3.2 Lignin och lignan

Om man liknar fiber vid en betongkonstruktion där cellulosan representerar armeringsjärn kan man säga att ligninet tillsammans med hemicellulosan utgör själva betongen. Ligninet är till skillnad från cellulosa starkt förgrenat (figur 5) och återfinns i hög grad i det yttre skiktet på fiberns väggar samt i bindskiktet mellan fibrerna. Det är ligninmolekylen som gör att papper gulnar i solen. Genom att avlägsna lignin ur pappersmassan kan man tillverka ett papper som är vitare än ett papper gjort på pappersmassa med högt lignininnehåll. Dessutom kan man få ett starkare papper genom att avlägsna lignin eftersom en ligninmolekyl har relativt få OH-grupper vilket gör det svårt för fibrerna att binda starkt till varandra (Persson, 2000).

En släkting till lignin är lignan, som är ett så kallat fenoliskt extraktivämne (Wennström, 1993). Precis som med lignin finns det många olika sorters lignanmolekyler men det lignanmolekylerna har gemensamt är att de innehåller två fenyylpropanoidenheter (ringar av sex kolatomer med tillhörande svans) (figur 6). Både lignin och lignan kan mätas med hjälp av UV-ljus vid våglängden 280 nm (Willför m fl, 2005).



Figur 5 (t v). Ett avsnitt av en ligninmolekyl. **Figur 6 (t h).** Exempel på en lignanmolekyl, Lignan A. Pilarna pekar på de två så kallade fenylpropanoid-enheterna som är karaktäristiska för lignan. (Willför m fl, 2005)

2.3.3 Extraktivämnen

Extraktivämnen är ett begrepp som avser en stor grupp extraherbara ämnen; alkoholer (främst steroler), syror (till exempel hartssyror), vaxer, fetter, terpen, fenolföreningar (exempelvis lignan och tanniner), glykosider med flera. Särskilt talar man ibland om lipofila extraktivämnen och avser då typiskt de fyra första av de nyss nämnda komponenterna, alltså alkoholer, hartssyror, vaxer och fetter (Wännström, 1993). Med begreppet ”harts” avses här ungefär detsamma som lipofila extraktivämnen.

2.3.4 Vedens uppbyggnad

Trädslaget som används för papperstillverkningen i Hallstavik är en art av gran som på latin heter *Picea Abies*. Veden i ett träd kan delas upp i kärnved som återfinns innerst i stammen och ytved (även kallad splintved) som ligger mellan barken och kärnveden. Ett träd innehåller en uppsättning olika organiska föreningar vars sammansättning skiljer sig mellan olika delar av trädet. Terminologin kring dessa organiska föreningar är också lite skiftande beroende på vem man frågar men ett sätt att se på saken är att säga att huvudbeståndsdelarna i det trä som används för massatillverkning är cellulosa (40-45%), hemicellulosa (20-30%), lignin (20-30%) och extraktivämnen (2-5%) (Rintala & Puhaka, 1993).

Hartshalten i granved är vanligtvis någon enstaka procent. Mer än hälften av detta harts utgörs av fettsyror som i färsk ved till största delen föreligger som vaxer eller så kallade glycerolestrar. Denna typ av harts finns främst i ytvedens parenkymceller som är de enda levande cellerna i ytveden och det kallas ibland fysiologiskt harts. En annan typ av harts är det patologiska hartset som trädet kan använda som skydd mot biologiska angrepp. Sådant harts innehåller hartssyror blandat med så kallade terpen och finns främst i speciella hartskanaler som löper i horisontell och vertikal led i olika barrträd (däribland gran) (Wännström, 1993).

Hartshalten varierar hos många träd med årstiderna. För gran har dock ingen större årstidsbunden variation hos hartset registrerats. Däremot varierar halten lösliga kolhydrater kraftigt under året. Minst mängd kolhydrater är det under sommaren. Under hösten börjar granen bygga upp ett förråd av olika kolhydrater, främst fruktos, glukos och sackaros. När vintern kommer stannar

uppbyggnadsprocessen av och under våren töms förråden lika snabbt som de tidigare fylldes på, allteftersom granen använder energin för tillväxt. I analyser av filtrat från termomekanisk massaframställning från olika årstider gjorda 1989 uppvisades en förändring i sackaroshalten med en faktor 10 från början på hösten (4 mg/L) till början på vintern (39 mg/L) (Wännström, 1993).

De vanligast förekommande fettsyror i gran är de som är uppbyggda kring 18 kolatomer, exempelvis linolsyra, pinolensyra och oljesyra (Wännström, 1993).

2.3.5 Sammansättningen på skogsindustriellt avloppsvatten

Från de olika processerna på bruket (exempelvis avbarkning, TMP-produktion och pappers-tillverkning) erhålls olika typer av avloppsvatten. I avbarkningsprocessen frigörs en hel del så kallade tanniner, som är en sorts polära polymera fenolföreningar som väger i storleksordningen 500-3000 g/mol och är benägna att reagera med proteiner (Ali & Sreekrishnan, 2001). I avloppsvattnet från avbarkningsanläggningen kan ibland upp till 50 % av COD bestå av tanniner (Rintala & Puhaka, 1993) (Ali & Sreekrishnan, 2001). I detta vatten finner man även extraktivännen (ca 5 %), mindre, monomera fenolföreningar (ca 10-20 %) och enklare kolhydrater (30-40 %) (Rintala & Puhaka, 1993).

I samband med TMP-produktion löses kolhydrater och ligniner samt en del extraktivännen ut. Fördelningen mellan dem, uttryckt i procent av det organiska materialet, är här cirka 40:40:20. Motsvarande fördelning vid tillverkning av slipmassa är 85:0:15, det vill säga enligt litteraturen löses inga noterbara mängder ligniner ut vid slipning (Rintala & Puhaka, 1993). Leiviskä m fl (2009) studerade avloppsvatten från ett integrerat pappersbruk i norra Finland. De påvisade att harts- och fettsyror i vattnet in till det biologiska reningssteget var relativt jämnt fördelade mellan partikulär, kolloidal och löst fas, medan ligninet främst förelåg i kolloidal eller löst fas.

2.4 Blekning

Idag går papperstillverkningen på Hallsta pappersbruk mot allt ljusare papperskvaliteter. Ljusheten för oblekt trämassa ligger typiskt kring 50-70 % ISO beroende på vilket vedslag som används. Oblekt termomekanisk massa från gran (som är det träslag som används på Hallsta pappersbruk) har vanligtvis en ljushet på strax under 60 % ISO. En annan faktor som spelar in är hur länge veden har lagrats innan den bearbetas. Ett års lagring av träråvaran kan i vissa fall ge en minskning i ljushet med 7 % ISO (Lindholm, n.d.).

Det är främst ligninet i veden som ger massan dess färg. Närmare bestämt är det små funktionella grupper i ligninet som kallas kromoforer som absorberar ljus och färgar pappersmassan. Även vissa extraktivännen ger ett bidrag till färgen på massan medan cellulosan är praktiskt taget ofärgad. För att få ett färglöst, blekt papper vill man därför få bort ligninets färgande effekt. Vid kemisk massatillverkning (som inte tillämpas vid Hallsta pappersbruk) löses ligninet ut ur massan genom kokning. Vid mekanisk massatillverkning är blekningen istället mer inriktad på att angripa kromoforerna vilket inte medför utlösning av lignin i lika hög grad (Lindholm, n.d.). Viss utlösning av lignin kan dock förekomma även vid tillverkning av mekanisk massa, särskilt vid oxiderande blekning (Ramberg, 2005).

Blekningsprocessen på Hallsta pappersbruk skiljer sig lite åt mellan linje 11 och 12. På linje 11 sker blekning i blekeriet mellan TMP-fabriken och pappersmaskinen medan blekningen på linje 12 är mer utspridd längs linjen.

2.4.1 Blekning med hydrosulfit

Hydrosulfitblekningen på Hallstavik sker med natriumhydrosulfit (även känt som natriumditionit) som har den kemiska sammansättningen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Detta görs på linje 3 och linje 12. När man tillsätter hydrosulfiten till den termomekaniska massan kan ditionitjonen $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ hydrolyseras varvid den lämnar ifrån sig elektroner, se (3). En annan möjlig reaktion visas i (4).



Vanligtvis tillsätts hydrosulfiten till massan i doser på 0,5 % – 1,0 % (Lindholm, n.d.). Principen att ljusheten i pappret ökar ju mer hydrosulfit man tillsätter gäller bra i detta intervall men vid doseringar på mer än 1 % ökar inte längre ljusheten nämnvärt (Lindholm, n.d.). Tvärtom kan överdosering leda till mörkfärgning av massan.

En del extraktivämnen bleks och kan till viss del lösas ut vid hydrosulfitblekning, men ligninet stannar kvar i massan (Ramberg, 2005). Färgförändringen – själva blekningen – kan härledas till reduktion av olika typer av kromoforer. Det finns även teorier om att färgade järnföreningar innehållande Fe^{3+} som reduceras till föreningar med Fe^{2+} därigenom skulle bidra till att öka ljusheten (Lindholm, n.d.).

Man vill gärna att pH vid natriumhydrosulfitblekning ska ligga kring 6,0 - 6,5. Vid för högt pH kan massan börja mörkna och vid för lågt pH bryts den viktiga ditionitjonen ner utan att hinna göra någon nytta (Lindholm, n.d.).

2.4.2 Blekning med väteperoxid

Väteperoxid, H_2O_2 , är en färglös vätska med svagt syrlig lukt. På Hallsta pappersbruk sker blekning med väteperoxid på linje 11. Den centrala jonen vid blekprocessen som eliminerar kromoforer är perhydroxyljonen, OOH^- . Den bildas när väteperoxiden reagerar med hydroxid enligt följande:



För att öka utbytet av perhydroxyljoner från peroxidblekningen tillsätts lut (NaOH) som höjer pH och ger väteperoxiden fler hydroxidjoner att reagera med, varvid mer perhydroxyljoner kan bildas. Därför sker peroxidblekning under mer basiska förhållanden än hydrosulfitblekning. Dessa basiska förhållanden orsakar att mer organiskt material löses ut från fibrerna vid peroxidblekning än vid hydrosulfitblekning, det vill säga ju mer lut man tillsätter desto mer organiskt material löses ut. Detta sker genom att hydrolytiska reaktioner äger rum, det vill säga molekyler spjälkas i närvaro av vatten. Ättiksyra, pektinsyra och metanol kan bildas i mängder av storleksordningen 20 kg/ton massa när mannaner och pektiner (två sorters polysackarider) deacetyleras (tappar acetylgrupper, $\text{CH}_3\text{CO}-$) respektive demetyleras (tappar metylgrupper,

CH₃-). Även ligninfragment och kolloidalt material löses ut från fibrerna till avloppsvattnet (Andersson, 2010). Ett problem som uppstår vid väteperoxidblekningen är att väteperoxiden under de förhållanden som råder vid blekningen gärna sönderfaller till syre och vattenmolekyler istället för att bilda perhydroxyljoner:



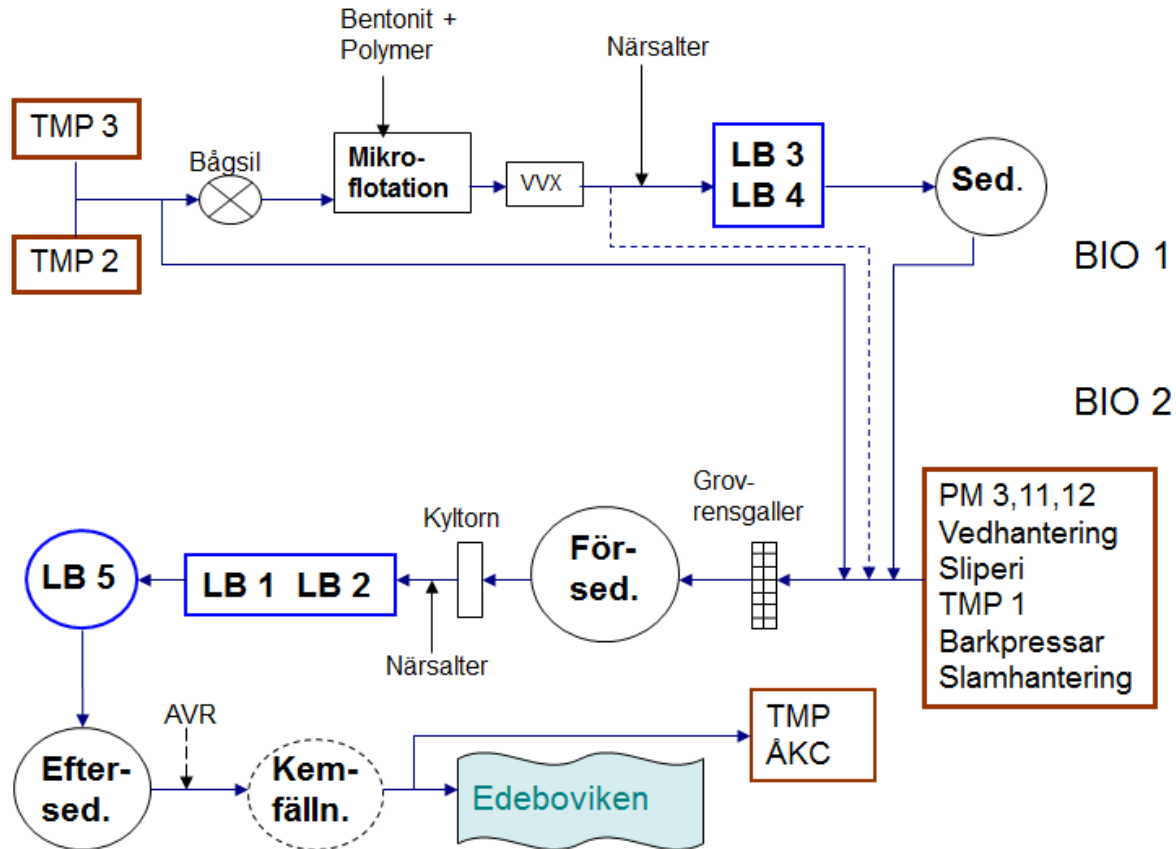
Metaller som järn, mangan och koppar katalyserar sönderfallet av väteperoxid och dessa kan komma in i systemet via vedråvaran eller vattnet som används. För att inte peroxiden ska gå till spillo vill man ha bort metalljonerna före tillsatsen av peroxid (Lindholm, n.d.). För detta ändamål kan man använda komplexbildaren EDTA (etylendiamintetraättiksyra) som får metalljonerna att släppa från fibrerna (Ramberg, 2005). Blekning med väteperoxid kan i bästa fall ge en ökning av ljusheten med 15-20 % ISO. För att stabilisera blekprocessen används även vattenglas (natriumsilikat) som innehåller lut. Då detta arbete skrevs användes på Hallsta pappersbruk en lösning där 100 kg vattenglas innehöll 21 kg lut. Uppehållstiden i blektornen där massan bleks varierade mellan cirka 2,5 och 4 timmar.

Enligt Wännström (1993) finns en finsk studie som visade hur halten TOC ökade med 30 % då man blekte med peroxid vid 60°C under 90 min. En av de största anledningarna till ökningen var troligtvis att det bildades lågmolekylära karboxylsyror, bland annat ättiksyra som kan bildas vid deacetylering av hemicellulosa. Förhållandet mellan triglycerider, sterylestrar och fria fettsyror tycks inte påverkas av (alkalisk) peroxidblekning i någon större utsträckning (Wännström, 1993).

2.5 Vattenreningen på Hallsta pappersbruk

År 1960 började man behandla avloppsvattnet från pappersbruket i Hallstavik i en sedimenteringsbassäng. Tidigare hade vattnet bara släppts rakt ut i Edeboviken, men efter hand som bottarna i viken blev alltmer syrefattiga och vattnet i viken mer och mer övergött blev det till slut ohållbart att inte rena utsläppen på något sätt. Sedan dess har anläggning byggts ut i etapper allteftersom pappersproduktion har ökat och myndigheterna har skärpt sina krav. Idag renas vattnet både mekaniskt och biologiskt innan det når recipienten och skulle inte det räcka finns det även en möjlighet att rena vattnet kemiskt innan det släpps ut i Edeboviken.

Avloppsvattnet från de olika delarna av pappersfabriken har olika karaktär beroende på vilken process det kommer ifrån. Vattnet från massatillverkningen innehåller till exempel mer extraktivämen och organiskt material än vattnet från papperstillverkningen eftersom dessa ämnen frigörs när veden bryts ner till massa. Därför är avloppsreningsanläggningen uppdelad i två delar – en mindre del som kallas Biologi 1 (BIO 1) som är som ett försteg som tar hand om det mest förorenade vattnet, och en större del som kallas Biologi 2 (BIO 2) som tar hand om övriga, mindre förorenade avloppsvattenströmmar samt utflödet från BIO 1, se figur 7. Utöver avloppsreningen finns även en anläggning för att rena inkommande vatten till pappersproduktionen. Detta vatten hämtas från Skeboån som mynnar ut i Edeboviken och det renas mekaniskt (med så kallade mikrosilar) och kemiskt (med aluminiumfällning och hypoklorit) innan det tas i bruk på bruket.



Figur 7. Avloppsreningen på Hallsta pappersbruk så som den såg ut våren 2012. I den övre halvan av figuren ses BIO 1 och i den nedre halvan BIO 2.

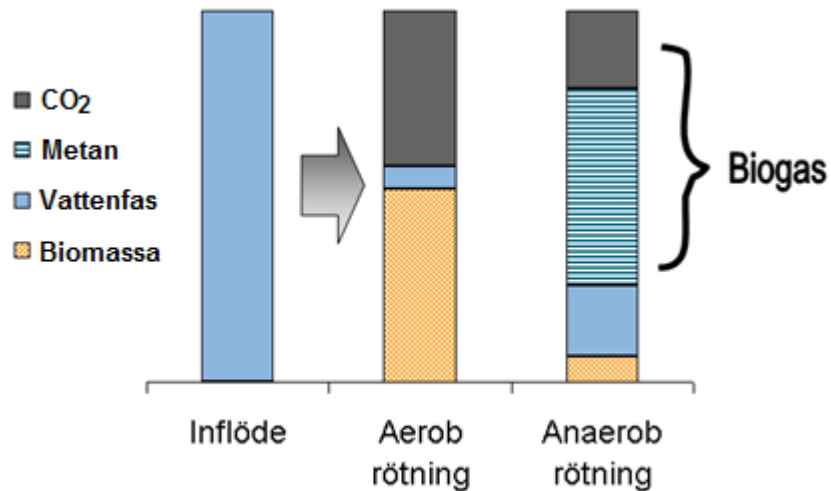
2.5.1 Fiberrikt vatten och klarfiltrat

Avloppsvattnet som undersökts i detta arbete kan delas upp i två kategorier – klarfiltrat (KF) och fiberrikt avlopp (FR). Klarfiltratet utgörs av filtrerat avloppsvatten från någon fabriksprocess som efter filtreringen kan tas i bruk på nytt. Genom filtreringen avlägsnas bland annat fiber och det resulterande filtratet blir relativt klart.

Fiberrikt avlopp är i grund och botten mer eller mindre ofiltrerat processberört avloppsvatten. Förutom fiber från de olika fabriksprocesserna kan det fiberrika avloppet bland annat innehålla tätningsvatten samt kylvatten (som kan vara förorenat med olja). Från TMP 3 kan man även hitta sand i avloppet som hamnar där när flisen tvättas. På Hallsta pappersbruk används termen fiberrikt avlopp även om en avloppsränna (TMP 2 och 3:s fiberrika avloppsränna) som då detta arbete skrevs samlade upp både fiberrikt vatten från TMP 2 och 3 och även klarfiltrat från TMP 1 och 2 samt pressfiltrat (vatten som pressats ur pappersmassan) från blekeriet på linje 11 (se även figur 10).

2.6 Biogas

Nedbrytningen av organiskt material kan ske antingen i närvaro av syre (aerobt) eller i frånvaro av syre (anaerobt). Då syre finns tillgängligt sker nedbrytningen till koldioxid och biomassa (s. Under syrefria förhållanden bildas istället en mindre mängd biomassa samt en gas bestående av koldioxid och metan – biogas. Figur 8 illustrerar skillnaderna grafiskt.



Figur 8. Jämförelse mellan aerob och anaerob rötning.

Att rena processvatten från ett integrerat pappersbruk är en apparat som kräver mycket resurser. Tre av de mest resurskrävande posterna i avloppsreningen vid Hallsta pappersbruk är idag elförbrukningen vid luftningsanläggningarna i den biologiska reningen, användningen av polymerer för slamavvattningen och tillsatsen av närsalter för att tillgodose mikroorganismernas näringsbehov. Genom att installera en biogasreaktor som tar hand om de mest COD-rika avloppsströmmarna från massaframställningen skulle man kunna minska belastningen in till aktivslamprocessen. Luftningsanläggningarna skulle på så sätt kunna köras på lägre effekt, med betydligt mindre elförbrukning som följd. Dessutom skulle behovet av närsaltdosering kunna minska och en lägre slamproduktion erhållas, vilket även skulle kunna innebära mindre problem med slamavvattningen. En ytterligare fördel är att omhändertagandet av vissa avloppsströmmar i en biogasanläggning skulle kunna hämma tillväxten av trådbakterier i den aeroba anläggningen vilket ofta är önskvärt (Truong & Ramberg, 2010). Dessa så kallade filamentösa bakterier kan annars, om de blir för många, ge upphov till ett bulkigt, luftigt slam som sedimenterar dåligt (Ramberg, 2005).

2.7 Modellering

Inspiration till följande kapitel har hämtats från Enqvist (2007) och Carlsson (2012).

2.7.1 Minstakvadratmetoden

När ett samband söks mellan två variabler (ofta x och y) som kan antas vara linjärt, kan ett lämpligt tillvägagångssätt vara att använda sig av linjär regression med minstakvadratmetoden. I en multipel linjär regression, modelleras en beroende variabel ("y") utifrån flera stycken förklaringsvariabler ("x_i"). Följande ansats används:

$$y_t = \beta_0 + \beta_1 x_{t,1} + \beta_2 x_{t,2} + \dots + \beta_k x_{t,k} \quad (7)$$

När en tillräcklig mängd data ($y_t, x_{t,1}, x_{t,2}, \dots, x_{t,k}$, där $t = 1, 2, \dots, n$) samlats in söks lämpliga värden på de okända parametrarna β_i . Normalt visar det sig att de observerade datapunkterna inte kan beskrivas exakt av (7). Därför införs en ny variabel för att beskriva avvikelserna mellan det linjära sambandet och den observerade verkligheten. Ofta används ε för att beteckna avvikelserna, som normalt antas vara en oberoende stokastisk (slump-)variabel med väntevärdet 0 och variansen σ^2 . Det nya sambandet blir:

$$y_t = \beta_0 + \beta_1 x_{t,1} + \beta_2 x_{t,2} + \dots + \beta_k x_{t,k} + \varepsilon_t \quad t = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

Med matrisnotation kan (8) skrivas som

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & \dots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad (9)$$

vilket på mer kompakt form blir

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (10)$$

Med hjälp av minstakvadratmetoden kan vi skatta $\boldsymbol{\beta}$. Metoden går ut på att minimera avvikelserna mellan observationerna och det samband som ställts upp. Därför summeras dessa avvikelser (sedan de kvadreras, för att undvika negativa termer i summan). Följande kriterium används:

$$\begin{aligned} Q(\beta_0 \dots \beta_k) &= \sum_{t=1}^n (y_t - \hat{y}_t)^2 = \\ &= \sum_{t=1}^n (y_t - \beta_0 x_{t,0} - \beta_1 x_{t,1} - \dots - \beta_k x_{t,k})^2 = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) \end{aligned} \quad (11)$$

där

y_t = observationen vid tiden t

\hat{y}_t = det modellerade (predikterade) y -värdet vid tiden t

$x_{t,0} = 1$ (anledningen till detta skrivsätt är att underlätta notationen i (13))

För att hitta de värden på elementen i $\boldsymbol{\beta}$ som minimerar Q deriveras (11) partiellt med avseende på β_0, \dots, β_k , vilket ger $k+1$ ekvationer som sedan sätts till 0, (se (14)). Att detta val av $\boldsymbol{\beta}$ verkligen minimerar Q visas längre ner. På kompakt form skrivs ekvationerna

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta_\nu} = 0 \quad (12)$$

där $\nu = 0, 1, 2 \dots k$. Det ekvationssystem som erhålls från (12) kallas för normalekvationerna. Eftersom den partiella derivatan med avseende på något av elementen i $\boldsymbol{\beta}$ är

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta_\nu} = \sum_{t=1}^n 2(-x_{t,\nu})(y_t - \beta_0 x_{t,0} - \beta_1 x_{t,1} - \dots - \beta_\nu x_{t,\nu} - \dots - \beta_k x_{t,k}) \quad (13)$$

kan vi dividera varje partiell derivata med (-2) och mer explicit skriva ut normalekvationerna enligt

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{t=1}^n x_{t,0} (y_t - \beta_0 x_{t,0} - \beta_1 x_{t,1} - \dots - \beta_k x_{t,k}) \\ 0 &= \sum_{t=1}^n x_{t,1} (y_t - \beta_0 x_{t,0} - \beta_1 x_{t,1} - \dots - \beta_k x_{t,k}) \\ &\vdots \\ 0 &= \sum_{t=1}^n x_{t,k} (y_t - \beta_0 x_{t,0} - \beta_1 x_{t,1} - \dots - \beta_k x_{t,k}) \end{aligned} \quad (14)$$

På matrisform blir det

$$0 = \mathbf{X}^T(\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) \quad (15)$$

Detta innebär alltså att vi utifrån observationer av \mathbf{X} och \mathbf{y} kan beräkna den vektor $\boldsymbol{\beta}$ som minimerar Q och som följaktligen ger det linjära samband som "bäst" ansluter till våra observerade datapunkter. Omskrivning av (15) ger

$$\mathbf{X}^T \mathbf{y} = \mathbf{X}^T \mathbf{X} \boldsymbol{\beta} \quad (16)$$

Sedan multipliceras båda leden från vänster med $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ vilket ger

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} = \boldsymbol{\beta} \quad (17)$$

Observera att ett villkor för att $\boldsymbol{\beta}$ ska kunna beräknas är att matrisen $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ är inverterbar, det vill säga att $\det(\mathbf{X}^T \mathbf{X}) \neq 0$.

Det är relativt enkelt att visa att det inte går att hitta någon annan vektor som ger ett mindre värde på Q än den vektor $\boldsymbol{\beta}$ som vi beräknat ovan. Som vi strax ska se visar det sig nämligen att om vi försöker minimera Q genom att ansätta någon annan parametervektor \mathbf{b} , det vill säga att vi minimerar $Q(b_0 \dots b_k)$ utifrån samma dataobservationer som tidigare så erhålls

$$Q(\beta_0 \dots \beta_k) = Q(b_0 \dots b_k) + S_3 \quad (18)$$

där $S_3 \geq 0$. Följande beräkning visar detta:

$$\begin{aligned} Q(\beta_0 \dots \beta_k) &= (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) = \\ &= [(\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b}) + (\mathbf{X}\mathbf{b} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})]^T [(\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b}) + (\mathbf{X}\mathbf{b} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})] = \\ &= (\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b})^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b}) + (\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b})^T \mathbf{X}(\mathbf{b} - \boldsymbol{\beta}) + (\mathbf{X}(\mathbf{b} - \boldsymbol{\beta}))^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b}) + \\ &+ (\mathbf{X}\mathbf{b} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})^T (\mathbf{X}\mathbf{b} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) = Q(b_0 \dots b_k) + S_1 + S_2 + S_3 \end{aligned} \quad (19)$$

där

$$S_1 = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b})^T \mathbf{X}(\mathbf{b} - \boldsymbol{\beta}) \quad (20)$$

$$S_2 = (\mathbf{X}(\mathbf{b} - \boldsymbol{\beta}))^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b}) \quad (21)$$

$$S_3 = (\mathbf{X}\mathbf{b} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})^T (\mathbf{X}\mathbf{b} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) \quad (22)$$

Både S_1 , S_2 och S_3 är 1×1 -matriser. Följande samband fås från (20) och (21):

$$S_1 = S_1^T = S_2 = (\mathbf{b} - \boldsymbol{\beta})^T [\mathbf{X}^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta})] \quad (23)$$

Eftersom $\mathbf{X}^T (\mathbf{y} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}) = \mathbf{0}$ enligt normalekvationerna (se (15)) får vi

$$S_1 = S_2 = 0 \quad (24)$$

vilket visar (18). Att $S_3 \geq 0$ kan inses genom att studera (22) och sätta $\mathbf{X}\mathbf{b} - \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} = \mathbf{W}$. Eftersom matrisen $S_3 = \mathbf{W}^T \mathbf{W}$ bara kommer att innehålla positiva element (varje element i S_3 blir kvadraten av motsvarande element i \mathbf{W}), måste det gälla att

$$Q(\beta_0 \dots \beta_k) \leq Q(b_0 \dots b_k) \quad (25)$$

Det går även att visa att likhet endast råder då $\boldsymbol{\beta} = \mathbf{b}$.

Den ovan använda kvadratsumman Q kallas även för residualkvadratsumman (Q_{RES}) eftersom den är summan av de uppskattade residualerna (kvadrerade). Residualerna (betecknas här "e_t") är i sin tur skillnaderna mellan observerade y -värden och skattade väntevärden av \hat{y} (de skattade väntevärdena av \hat{y} kan ses som de gränsvärden y -värdena går mot då modellen förbättras genom att antalet observationer får gå mot oändligheten). Sammanfattningsvis gäller

$$Q_{RES} = \sum_{t=1}^n (y_t - \hat{y}_t)^2 = \sum_{t=1}^n e_t^2 \quad (26)$$

Utöver residualkvadratsumman finns ytterligare två kvadratsummor som är intressanta när modeller ska utvärderas, nämligen regressionskvadratsumman Q_{REG} och den totala kvadratsumman Q_{TOT} . Regressionskvadratsumman visar på skillnaden mellan det predikterade väntevärdet på y och medelvärdet av observationerna (betecknas \bar{y} nedan):

$$Q_{REG} = \sum_{t=1}^n (\hat{y}_t - \bar{y})^2 \quad (27)$$

Den totala kvadratsumman Q_{TOT} erhålls genom att addera Q_{RES} och Q_{REG} .

$$Q_{TOT} = Q_{RES} + Q_{REG} \quad (28 a)$$

Ett annat sätt att beräkna Q_{TOT} är att summera kvadraterna av skillnaderna mellan observerade y -värden och medelvärdet av dessa.

$$Q_{TOT} = \sum_{t=1}^n (y_t - \bar{y})^2 \quad (28 b)$$

Summorna Q_{REG} och Q_{TOT} kan användas till att mäta hur bra modellens förklaringsgrad är, ett mått som är mer känt som r^2 -värdet. Detta värde kan beräknas enligt:

$$r^2 = \frac{Q_{REG}}{Q_{TOT}} \quad (29)$$

2.7.2 F-test

För att undersöka lämpligheten hos en viss modellordning kan ett så kallat F-test användas, där hypotesen H_0 (en ny parameter gör ingen nytta i modellen) testas mot H_1 (den nya parametern gör nytta i modellen). I den så kallade framåtvalsprincipen testas en ny parameter i taget och beroende på utfallet i hypotesprövningen kommer modellen antingen att utökas med den nya variabeln eller också kan modellen anses komplett med de redan inlagda variablerna. För att veta vilken x -variabel man ska börja undersöka beräknas först korrelationen mellan den observerade y -vektorn och var och en av de observerade x_i -vektorerna. Därefter hypotesprövas den x -variabel som ger högst korrelation med y (det vill säga där *beloppet* av korrelationen är som störst). De två möjliga utfallen är att

- i) H_0 kan förkastas
- ii) H_0 kan inte förkastas

Om H_0 kan förkastas innebär detta att den nya variabeln faktiskt gör nytta, varvid modellen (från att ha varit ett medelvärde om vi inte hade några x -variabler från början) utökas med denna variabel (vi får då en modell på formen $y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1$). Har man flera variabler kvar att testa gör man det. Lämpligen testas i så fall först den variabel x_j som tillsammans med den nyss testade x -variabeln ger den lägsta residualkvadratsumman i modellen. I det andra fallet, att H_0 inte kan

förkastas, går det inte att utesluta att den nya variabeln *inte* tillför någon nytta till modellen och därför får modellen anses ha tillräckligt hög modellordning.

För att kunna utföra F-testet och testa H_0 mot H_1 beräknas följande teststorhet

$$v = \frac{Q_{REG}/k}{Q_{RES}/(n - (k + 1))} \quad (30)$$

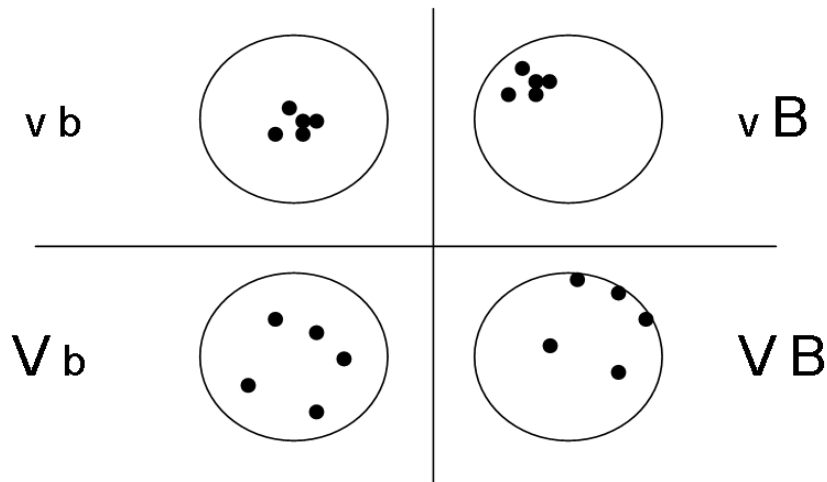
där $k+1$ är antalet skattade parametrar, och n är antalet observationer. Teststorheten följer en så kallad F-fördelning, där k och $n-k-1$ utgör frihetsgrader om H_0 är sann.

Detta resonemang kan motiveras med följande: Om minst en av parametrarna $\beta_1 \dots \beta_k \neq 0$ kan vi tolka det som att den parametern gör nytta i modellen, det vill säga då är H_1 sann, men inte H_0 . Vidare vet vi att om minst en av $\beta_1 \dots \beta_k \neq 0$ så blir Q_{REG} större än om $\beta_1 = \dots = \beta_k = 0$ eftersom vårt modellerade y -värde i högre utsträckning kan följa observerade y -värden då vi har en nollskild parameter i modellen (med tillhörande x -variabel) än om vi bara har ett medelvärde (då $\beta_1 = \dots = \beta_k = 0$). Slutligen, om Q_{REG} antar ”stora” värden kommer teststorheten v också att göra det.

För att veta hur stora värden v måste anta för att det ska gå att förkasta H_0 införs gränsvärdet a . Detta gränsvärde kan utläsas i en F-tabell som är en tabell som anger gränsvärden för olika frihetsgrader och signifikansnivåer, där frihetsgraderna erhålls som ” k ” och ” $n-k-1$ ”. När vi baserat på dessa frihetsgrader valt vilken F-fördelning som ska användas återstår bara att välja vilken signifikansnivå testet ska ha. En vanlig symbol för att beteckna signifikansnivån är α , och ett exempel på en vanlig signifikansnivå är $\alpha = 0,05$. Ju lägre signifikansnivån är, desto strängare blir testet och desto svårare blir det att förkasta H_0 . Utifrån frihetsgraderna (ibland kallas ” k ” för $df1$ och ” $n-k-1$ ” för $df2$) och signifikansnivån väljs så slutligen ett a som sedan jämförs mot v . För att H_0 ska kunna förkastas ska det gälla att $v > a$.

2.7.3 Bias- och variansfel

Felen i en modell (det vill säga avvikelserna mellan modellen och den observerade verkligheten) kan delas upp i biasfel och variansfel. Ett biasfel uppstår om det förekommer ett systematiskt fel någonstans i modellbygget som ger en avvikelse i någon riktning oavsett hur många observationer som görs. Ett exempel på ett sådant systematiskt fel skulle kunna vara om en modell ska baseras på observationer av vikter och vågen är felkalibrerad. Variansfelet är istället ett fel som uppkommer på grund av slumpmässiga störningar. Mätningar behäftade med högt mätbrus kommer att ge en modell med större variansfel än mätningar med litet mätbrus. I regel kan variansfelet förväntas minska då fler observationer används. Om man drar en parallell till prickskytte med kikarsikte kan biasfelet få representera det fel som uppkommer om kikarsiktet är felinställt (detta ger ett systematiskt fel), medan ett stort variansfel karaktäriseras av skott som är utspridda över hela måltavlan, se figur 9.



Figur 9. Överst t v: liten varians och liten bias. Överst t h: liten varians och stor bias.
Nederst t v: Stor varians, liten bias. Nederst t h: Stor varians, stor bias.

Vanligtvis går det att anta att biasfelet är försumbart, varför det inte beskrivs mer ingående här. Under förutsättning att biasfelet kan försummas ges variansfelet för parametern β_i som det i :te diagonal-elementet i matrisen

$$P = \lambda(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \quad (31)$$

där λ anger variansen hos bruset, som kan skattas enligt

$$\lambda = \frac{1}{n - (k + 1)} Q_{RES} \quad (32)$$

där n betecknar antalet observationer och $k+1$ betecknar antalet parametrar (dimensionen på β). En förutsättning för att variansfelet ska vara definierat är att rätt modellstruktur har valts. Annars kommer inte modellen att bli väntevärdesriktig.

2.7.4 Kolinearit

Som nämndes tidigare måste matrisen $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ vara inverterbar för att det ska vara möjligt att hitta β enligt minstakvadratmetoden. Det visar sig tyvärr vara ett relativt vanligt problem i praktiska tillämpningar att $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ är (nästan) singular, vilket kan bero på att två eller fler av de x -vektorer som observerats (exempelvis mängd tillsatt väteperoxid och mängd tillsatt lut i blekprocessen på ett pappersbruk) är närmast kolinjära - med andra ord att de är nära linjärt beroende. I detta fall är $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ en illa konditionerad matris, vilket kräver andra metoder än vanliga minstakvadratmetoden för att skatta β , exempelvis en partiell minstakvadrat-regression (PLS).

3. Metoder

3.1 Provtagning

Prover på avloppsvattnet togs på sex provpositioner, se tabell 3 och 4. Dessa var klarfiltrat från TMP 3 (TMP 3 KF), pressfiltrat 2 från PM 11:s blekeri (PF 2), gemensamt fiberrikt avlopp från TMP 2 och 3 (TMP 2/3 FR), fiberrikt avlopp från TMP 1 (TMP 1 FR), gemensamt klarfiltrat från TMP 1 och 2 (TMP 1/2 KF) samt klarfiltrat från sliperiet. Till den avloppsränna som innehöll mest organiskt material (TMP 2/3 FR) leddes dock inte bara det fiberrika vattnet från TMP 2 och 3 som namnet antyder, utan även det gemensamma klarfiltratet från TMP 1 och 2, pressfiltrat 2, samt i undantagsfall TMP 3:s klarfiltrat, se figur 10.

Tabell 3. Antalet prov som togs ut från linje 11 och 12.

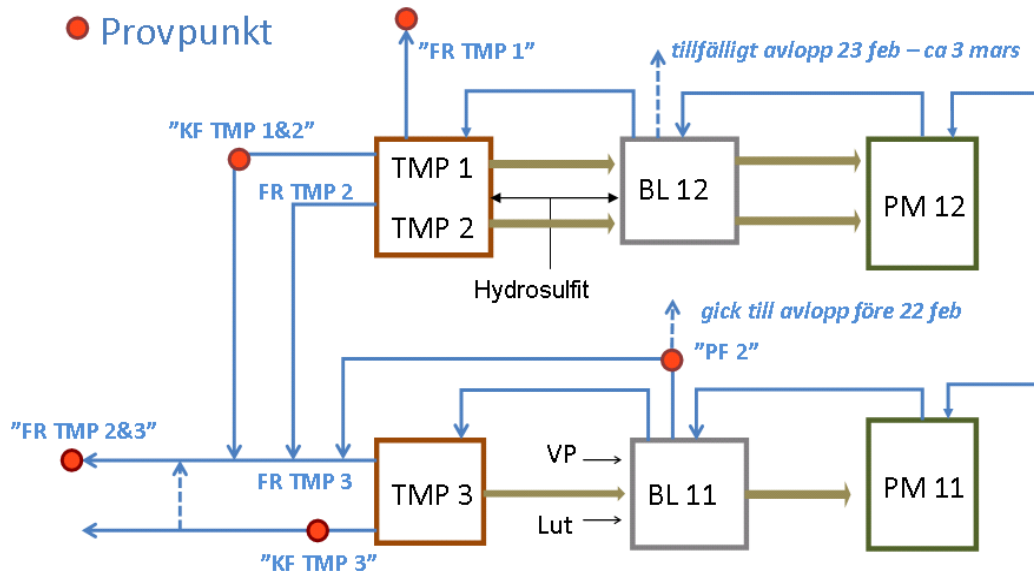
Provposition	03	13	23	29	02	09	18	20	23	28	12	14	Tot.
	feb				mar						apr		
TMP 3 KF	6	6	6	2+3	4	2	4	5	4	4			46
PF 2	4	3	6	2+3	4	4		5	4	4	5	5	49
TMP2/3 FR	6	6	6	2+3	4	4	4	5	4	4	5		53
TMP 1 FR	6		6		4	4	4	3	4	4			35
TMP 1/2 KF	6	6	6		4	4	4	3	4	4			41

Utöver proverna från TMP-fabriken togs prover i sliperiet vid sex olika tillfällen, se tabell 4.

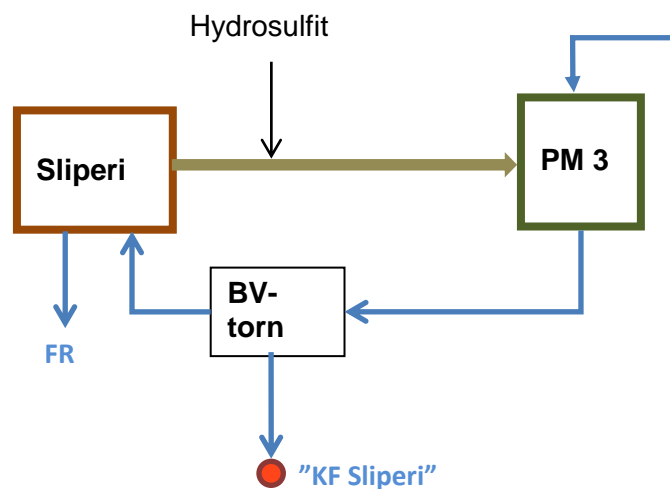
Tabell 4. Provuttag gjorda i sliperiet.

Provposition	23	03	13	09	22	28	Tot.
	jan	feb		mar			
Sliperiet	8	6	6	4	5	4	33

Datumen för provtagning sattes utifrån ett produktionsschema med målet att ta prover från varje papperskvalitet vid minst tre tillfällen. Varje dag då prover togs gjordes 4-8 provrundor (med en ”provrunda” avses här ett tillfälle då ett provuttag från varje aktuell provposition gjordes) eftersom att ett enskilt provuttag inte ansågs vara tillräckligt för att ge en tillförlitlig bild av de rådande förhållandena. Proverna togs med cirka en timmes mellanrum. Den 23 januari gjordes åtta provrundor och därefter minskades provtagningsfrekvensen till mellan fyra och sex provrundor per dag. Denna minskning gjordes eftersom resultaten som kom fram visade relativt hög stabilitet över dygnet vilket gjorde att fyra till sex provrundor per dag ansågs räcka för att ge en representativ bild av förhållandena i fabriken. Vid varje provuttag användes en 500 ml plastflaska som fylldes ända upp till locket.



Figur 10. En förenklad översikt av linje 11 och 12.



Figur 11. En förenklad översikt av linje 3. Förkortningen "BV-torn" står för bakvattentorn.

För att öka chansen att kunna hitta en korrelation mellan en viss papperskvalitet och en viss halt organiskt material i avloppet togs prover ut först några timmar efter en kvalitetsomställning för att flödena av vatten och fiber skulle hinna stabilisera sig. Som minst var det cirka sju timmar mellan en kvalitetsomställning och ett provuttag (2 mars på linje 11), men ofta gick det ett dygn eller mer.

Som komplement till den egna provtagningen användes även data från den kontinuerliga provtagning som gjordes en gång i veckan av anställda på huvudlabbet. Denna provtagning utfördes på morgonen ungefär mellan kl 06:30 och 08:30.

För att kunna beräkna massflödet av organiskt material från massatillverkningen i ton per dygn hämtades rådata på avloppsflödena i respektive delström ur brukets informationssystem WinMOPS, se bilaga A, varvid ett medelvärde för respektive datum kunde beräknas. För de

datum då egen provtagning gjorts beräknades medelvärden av avloppsflödena över ett tidsintervall som började fem timmar innan den första provtagningen gjordes respektive dag och slutade då sista provuttaget för den dagen gjordes. För de datum då TOC-halter från huvudlab användes beräknades medelvärden över de sex timmarna mellan kl 03:00 och 09:00, eftersom provuttaget normalt görs någon gång mellan kl 06:00 och 09:00.

3.2 TOC-analys

Vid TOC-mätning började analysen med en spädning av provet för att matcha spektrofotometerens mätområde. Spädningen gjordes 1:3 eller 1:4 gånger, beroende på hur höga halter som kunde förväntas. Därefter filtrerades proven med GF/A-filter. Efter spädning och filtrering hälldes en lagom mängd prov upp i vialer (små glasbehållare). Omrörare lades i och provet analyserades i en TOC-analysator (Shimadzu TOC-V CPH).

3.3 COD-analys

Mätningen av COD gjordes i samband med TOC-mätningarna. Av den utspädda och filtrerade provvolymen pipetterades 2 ml i en kyvett från Hach-Lange (metod LCK 514). Kyvetterna skakades tills bottenlösningen var upplöst och ställdes därefter i värmebad 148 °C i 120 min. Därefter fick de svalna innan de ställdes i spektrofotometer för avläsning¹. Kyvetterna är från början fyllda med svavelhaltig kaliumdikromatlösning. De oxiderbara ämnena i de 2 ml prov som tillförs kyvetten reagerar med kaliumdikromatlösningen. Cr³⁺-jonerna blir då gröna. Ju mer oxiderande ämnen provet innehåller desto grönare blir kyvetten, och desto högre värden avläses på spektrofotometern. Reaktionen katalyseras av silversulfat. Det är också kvicksilversulfat som maskerar eventuell förekomst av klorid i provet så att kloriden inte stör avläsningen i spektrofotometern.

3.4 Mätosäkerhet

På Hallsta pappersbruks huvudlab görs regelbundna undersökningar av mätosäkerheten i olika analysmetoder. För COD-analys enligt den metod som använts i detta examensarbete anges den gällande mätosäkerheten till 17 % sedan februari 2010. Dock är det värt att notera att detta är en högsta tänkbara nivå och att osäkerheten sannolikt är lägre. Exempelvis gjordes en undersökning i samband med redovisningen 2010 som visade en mätosäkerhet på bara 9 %. Mätosäkerheten för TOC angavs i februari 2010 till 27 %.

Till grund för dessa angivelser ligger bland annat en jämförande undersökning där flera laboratorier deltar. Till undersökningen bereds en uppsättning prover som är så lika varandra som möjligt. Dessa skickas ut till de deltagande laboratorierna – ett prov till varje laboratorium. Sedan analyseras provet på respektive laboratorium med den metod som ska utvärderas varefter resultaten sammanställs. Medelvärdet av de erhållna resultaten anses vara det sanna värdet. En del av avvikelsen mellan detta sanna medelvärde och det uppmätta resultatet från ett visst laboratorium antas vara specifik för just det laboratoriet. Denna avvikelse skall därför räknas in i mätosäkerheten för den undersökta metoden på det undersökta laboratoriet (Söderlindh, 2012).

¹Från och med den 23 feb skakades proverna även efter värmebadet och fick sedan svalna i cirka 1 timme till rumstemperatur innan avläsningen i spektrofotometern. Detta missades från början men tros inte ha påverkat resultatet med mer än 5 %.

3.5 Modellering

Modelleringen gjordes enbart för TOC och inte COD. Flera orsaker fanns till detta. För det första var TOC-halten i de avloppsströmmar som skulle modelleras korrelerad till COD-halten varför en modellering av både COD och TOC ansågs överflödig. För det andra utfördes detta projekt i en övergångsfas där COD-mätningar var på väg att upphöra till förmån för TOC-mätningar vilket gjorde att en modell som predikterar TOC ansågs mer relevant än en modell som predikterar COD. Dessutom finns en risk att icke-organiska ej fullständigt oxiderade svavelföreningar bildas vid blekning med hydrosulfit som påverkar COD men inte TOC.

Eftersom mängden organiskt material till avloppsreningen från sliperiet kunde anses försumbar i sammanhanget (2-4 ton COD/dygn jämfört med exempelvis flödet från TMP 2/3 FR på 35-65 ton COD/dygn) utslöts denna delström från modelleringsarbetet. Modelleringen gjordes i två steg. Först modellerades de fem delströmmarna var för sig och därefter modellerades det totala flödet från samtliga delströmmar där sliperiets bidrag sattes till ett konstant värde. Till beräkningarna av det totala flödet begränsades mängden tillgängliga observationer något av en avloppsomdragning som skedde vid BL 11 strax före månadsskiftet februari-mars.

3.5.1 Val av modelltyp

I valet mellan att göra en statisk och en dynamisk modell valdes den statiska varianten eftersom det ansågs svårt att få fram erforderliga data för en dynamisk modell. Det praktiska analysförfarandet vid TOC-analysen begränsade möjligheterna till en lång sammanhängande TOC-mätserie för respektive delström. När uppmätta halter TOC plottades mot mängden blekkemikalier kunde ett linjärt samband anses för PF 2 och för enkelhetens skull gjordes linjära ansatser i samtliga delströmmar.

3.5.2 Val av tänkbara modellvariabler

Totalt fyra förklarande variabler ansågs ha potential att förutsäga hur mängden organiskt material i de olika avloppsströmmarna varierar:

- tillsatsen av hydrosulfit i TMP 1
- tillsatsen av hydrosulfit i linje 12
- tillsatsen av väteperoxid i linje 11
- freeness på färdig massa från TMP 3

Data om tillsatsen av väteperoxid på linje 11 fanns tillgängligt i fabriken informationssystem WinMOPS dels uttryckt som kg/ton massa, dels som liter/minut. Eftersom produktionstakten med vilken massan framställdes varierade något användes enheten kg/ton massa.

På linje 12 blektes massan med hydrosulfit som tillsattes i flera olika punkter längs linjen. Som indatavariabel för delströmmarna TMP 1/2 KF och TMP 2/3 FR användes därför en summa av alla hydrosulfitillsatser, som också fanns färdigberäknad i WinMOPS. Även här kunde olika enheter väljas och av samma skäl som ovan valdes enheten kg/ton massa. I det följande benämns denna variabel kort och gott H. Eftersom H representerar blekningen i både TMP 1 och 2 krävdes en annan variabel för att prediktera mängden organiskt material i det fiberrika flödet från enbart TMP 1, nämligen summan av hydrosulfitillsatserna i TMP 1 som också den fanns tillgänglig i WinMOPS, här kallad H₁. Förutom att undersöka hur graden av blekning kunde förklara utlösningen av organiskt material i avloppet undersöktes huruvida raffineringen i TMP 3 kunde

öka förklaringsgraden i modellen. Som indatavariabel valdes då freeness på den färdiga massan från TMP 3 som mättes automatiskt cirka tre gånger i timmen. Denna variabel kallas här F_3 och hämtades precis som övriga variabler från WinMOPS.

Tabell 5. De fyra förklarande variablerna som ansågs lämpliga att göra regressioner med – tre för mängden tillsatta blekkemikalier och en för freeness på massan från TMP 3.

Variabel	Förklaring	Enhet
H	Mängd tillsatt hydrosulfit på linje 12	[kg hydrosulfit / ton pappersmassa]
H_1	Mängd tillsatt hydrosulfit i TMP 1	[kg hydrosulfit / ton pappersmassa]
VP	Mängd tillsatt väteperoxid på linje 11	[kg väteperoxid / ton pappersmassa]
F_3	Freeness på färdig massa från TMP 3	[ml]

3.5.3 Tillvägagångssätt

Modelleringen gjordes i Excel genom en implementering av minstakvadratmetoden. Då mängden data inte ansågs tillräcklig gjordes ingen uppdelning av data till validering respektive kalibrering utan all data användes till kalibrering.

I den första modellansatsen för varje delström ansattes ett medelvärde. Därefter utökades modellen genom att en ny variabel introducerades. För varje modellordning beräknades r^2 -värdet, variansfelet för respektive parameter samt Q_{RES} . Slutligen gjordes även ett F-test på den senast introducerade variabeln, där en signifikansnivå på $\alpha = 0,05$ användes. Som framgår av tabell 6 gjordes alltså två ansatser för TMP 1 FR, nämligen $TOC = k$ samt $TOC = k + c \cdot H_1$. Enligt samma mönster gjordes följaktligen två ansatser för TMP 1/2 KF, tre ansatser för PF 2 och TMP 3 KF, samt fyra ansatser för TMP 2/3 FR.

Tabell 6. De sist testade ansatserna för respektive avloppsström.

Avloppsström	Ansats: $TOC =$
PF 2	$= k + a \cdot VP + b \cdot F_3$
TMP 3 KF	$= k + a \cdot VP + b \cdot F_3$
TMP 2/3 FR	$= k + a \cdot VP + b \cdot F_3 + c \cdot H$
TMP 1 FR	$= k + c \cdot H_1$
TMP 1/2 KF	$= k + c \cdot H$
Totalt från massaframställningen	$= k + a \cdot VP + b \cdot F_3 + c \cdot H$

3.5.4 Modellens giltighetsområde

Modellen bygger på data från våren 2012 och är inte testad på värden från övriga delar av året. Ett av de främsta skälen till att inte historiska data hämtades från längre bak i tiden var den ombyggnation av TMP 1 och TMP 2:s avloppssystem som färdigställdes vecka 47 år 2011. De flödesförhållanden som rådde i respektive delström kan utläsas i bilaga B.

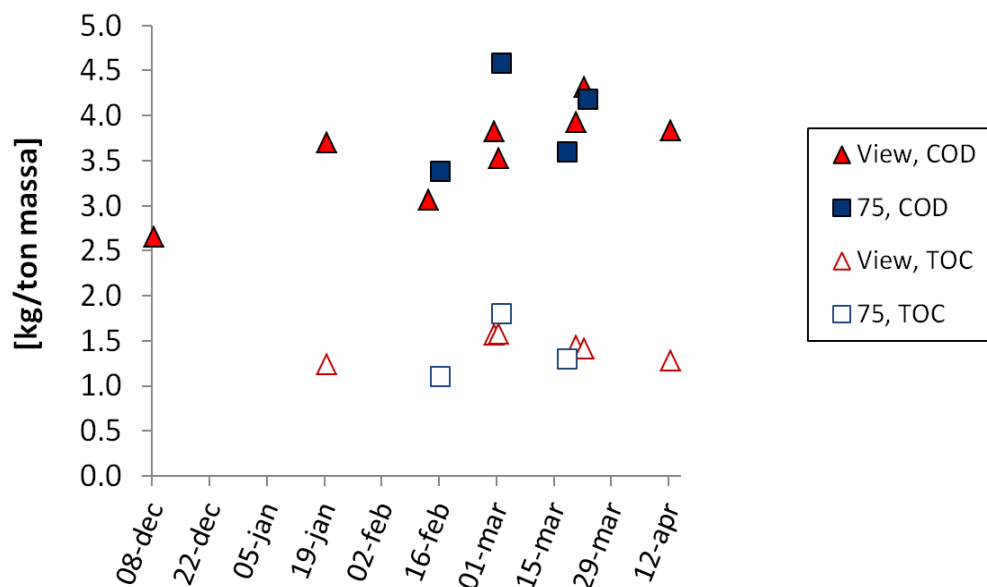
4. Resultat

4.1 TOC & COD

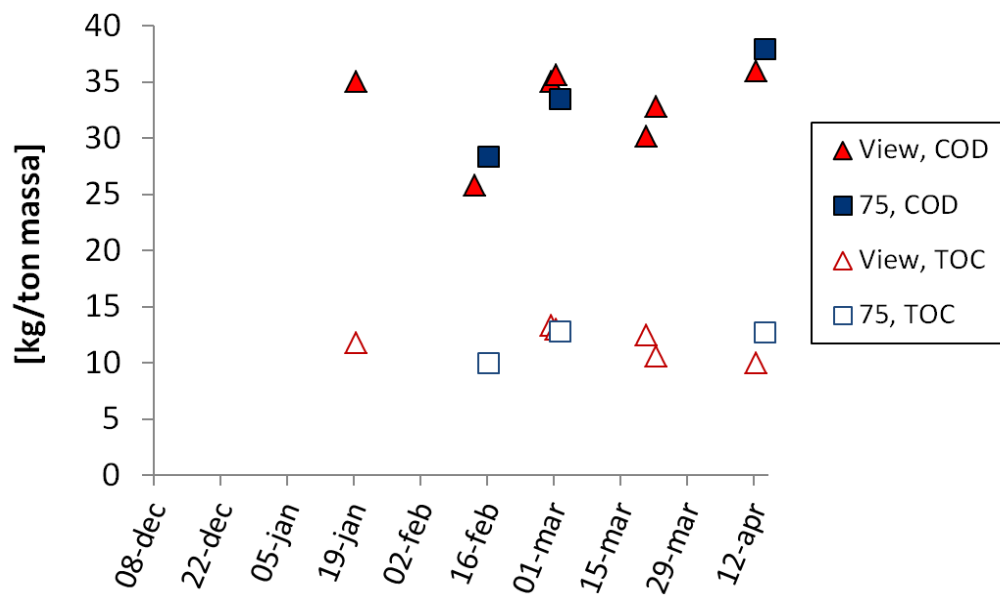
Som nämnts tidigare gjordes analysen av TOC- och COD-halter parallellt. Detta innebär att sedan ett prov från en viss plats och tidpunkt späts och filtrerats användes en del av den beredda provvolymen till TOC-analys och en del till COD-analys. Därefter beräknades ett dagsmedelvärde av TOC- och COD-halterna. Detta medelvärde på TOC- respektive COD-halt är sedan multiplicerat med rådande avloppsflöde (medelvärde över det tidsintervall då proverna togs) för att få massflödet av TOC respektive COD uttryckt i ton/dygn. Detta massflöde redovisas i bilaga B.

4.2 Effekt av ökad raffinering

Då det funnits misstankar om att reningsanläggningen belastas hårdare med avseende på organiskt material då pappersmassan raffinerar hårdare sammanställdes COD- och TOC-flöden i PF 2 och TMP 3 KF utifrån de tillgängliga data som bedömdes tillförlitliga för perioden december-april, se figur 12 och 13. Med ”tillförlitliga” data avses data (egna och från huvudlabs miljöprovning) som samlats in när produktionen på linje 11 varit någorlunda stabil. Medelvärden av belastningen på reningsanläggningen beräknades också och redovisas i tabell 7.



Figur 12. Mängden organiskt material som löstes ut per ton massa i TMP 3 KF under vinter och vår 2012. Ihåliga symboler markerar mätningar av TOC medan fyllda symboler markerar mätningar av COD.



Figur 13. Mängden organiskt material som löstes ut per ton massa i PF 2 under vinter och vår 2012. Ihåliga symboler markerar mätningar av TOC medan fyllda symboler markerar mätningar av COD.

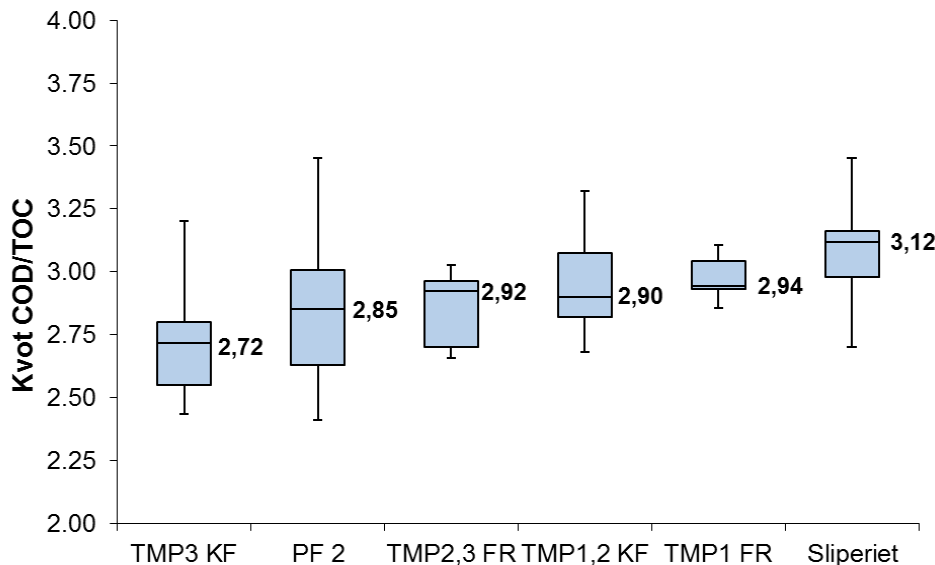
Ingen märkbar ökning av vare sig COD eller TOC kopplat till ökad raffinering kunde noteras för den valda perioden i de undersökta strömmarna. Tvärtom går det med blotta ögat att se från figur 12 och 13 att mängden COD som löstes ut i avloppen under den studerade perioden var mindre vid produktion av View än vid produktion av papper med Ljushet 75. Detta visas också i tabell 7 som säger att mängden utlöst COD i såväl PF 2 som TMP 3 KF var 0,3 kg mindre per tillverkat ton massa då View producerades än då de andra studerade kvaliteterna med Ljushet 75 producerades. När det gäller TOC skiljer sig nästan inte de uppmätta mängderna någonting mellan de två olika produktionsförhållandena. I PF 2 kan man notera en ökning med 0,1 kg TOC per ton massa (vilket motsvarar en ökning på 0,8 %) då View produceras jämfört med de andra studerade kvaliteterna. I TMP 3 KF löses i snitt 1,4 kg TOC ut per ton massa oavsett vilken av de studerade produkterna som produceras.

Tabell 7. Medelvärden av uppmätta mängder organiskt material i PF 2 och TMP 3 KF vid produktion av View och av kvaliteter med Ljushet 75 som inte raffinerar lika hårt som View.

	TOC [kg/ton massa]		COD [kg/ton massa]	
	View	Ljushet 75	View	Ljushet 75
PF 2	11,9	11,8	32,9	33,2
TMP 3 KF	1,4	1,4	3,6	3,9

4.3 COD/TOC-kvot

Som ett led i övergången från COD-mätningar till TOC-mätningar studerades hur COD och TOC relaterade till varandra för de olika delströmmarna från massafabrikerna inklusive sliperiet, se figur 14. De resultat som redovisas här är framtagna genom att COD-halt dividerats med TOC-halt från varje provtagningstillfälle varvid min, max, median och kvartiler beräknades för respektive avloppsström. Resultatet visar en relativt tydlig skillnad mellan de olika produktionslinjerna där kvoten COD/TOC är lägst på linje 11, högre på linje 12 och högst på linje 3. Medelvärdet av kvoterna blev 2,91.



Figur 14. Uppmätta kvoter mellan COD- och TOC-halter i de olika avloppsströmmarna. Y-felstaplarna ("morrhåren") representerar minsta respektive högsta beräknade värde och boxarna illustrerar första kvartil, median och tredje kvartil.

4.4 Modeller

Redovisningen av modelleringsarbetet består av en tabell och en figur för varje delström. I tabellen redovisas de kvalitetsmått som använts vid utvärderingen för de olika ansatserna, nämligen r^2 -värdet och Q_{RES} . Den sista kolumnen i respektive tabell (längst till höger) redovisar utfallet av det F-test som gjordes för den senast introducerade parametern, genom att svara på frågan "tillför den senast introducerade parametern nytta till modellen"? Ett "ja" i tabellen ska med andra ord tolkas så att den senast introducerade parametern enligt F-testet bör vara med i modellen, och vice versa ifall svaret blir "nej". Talet "n" uppe till vänster i tabellen anger antalet datapunkter som användes vid modellbygget. Dessutom anges variansfelet för respektive skattad parameter (k, a, b och c) inom parentes bredvid dessa. Den ansats i tabellen som fått ett **fetare** typsnitt är den ansats som valts ut som den bäst lämpade för att beskriva sambandet mellan de studerade variablerna.

I figuren till respektive delström visas grafiskt hur nära de uppmätta värdena stämmer överens med de modellerade värdena. Kvaliteterna på x-axlarna är sorterade först efter blekningsgrad

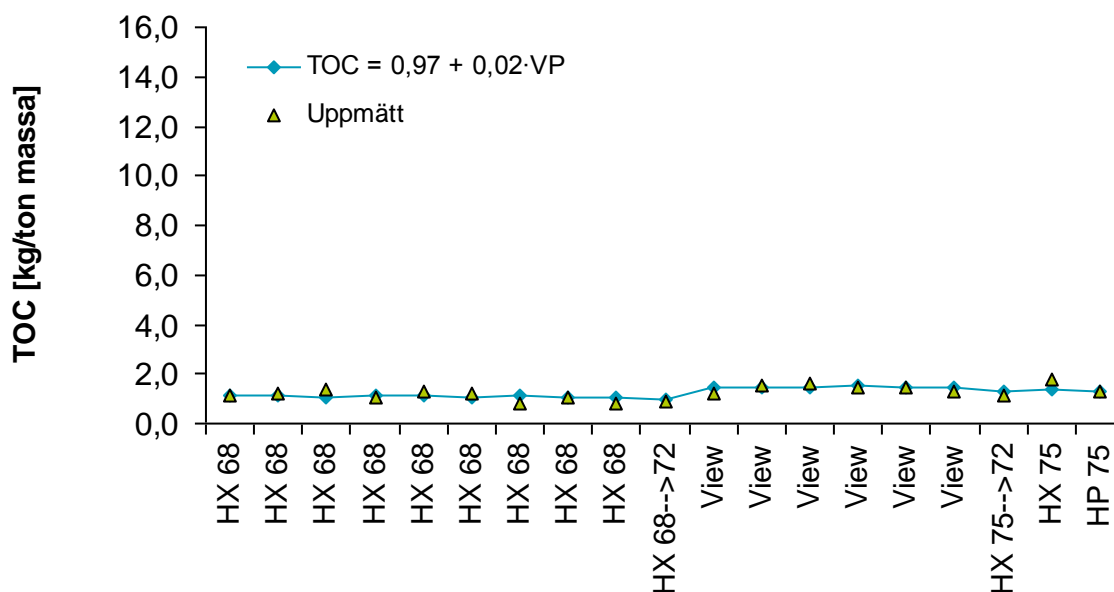
(med den ljusaste, mest högblekta kvaliteten längst till höger) och därefter (inom respektive kvalitet) sorterade efter tidpunkt för provtagning.

4.4.1 TMP 3 KF

För TMP 3 KF undersöktes tre ansatser, se tabell 8. Hypotesen H_0 kunde förkastas både då VP och F_3 testades och egentligen är den sista ansatsen där båda dessa variabler ingår den bästa ansatsen enligt samtliga bedömningskriterier, sånär som på att variansfelet hos k är avsevärt större i den sista ansatsen. Dock är det inte så stor skillnad i Q_{RES} och r^2 mellan de två sista ansatserna och i avvägningen mellan att göra en enkel ”ingenjörsmässig” modell och att göra en modell med hög prediktionskraft valdes därför ansatsen där VP ingår men inte F_3 , nämligen $TOC = 0,97 + 0,02 \cdot VP$.

Tabell 8. Utvärdering av regressionen för klarfiltratet från TMP 3.

Ansats	(n=19)	k	a	b	r^2	Q_{RES}	F-test
TOC = k		1,24 (0,003)			0,00	1,19	
TOC = k + a·VP		0,97 (0,008)	0,02 (<0,001)		0,44	0,67	Ja
TOC = k + a·VP + b· F_3		1,89 (0,543)	0,01 (<0,001)	-0,01 (<0,001)	0,49	0,61	Ja



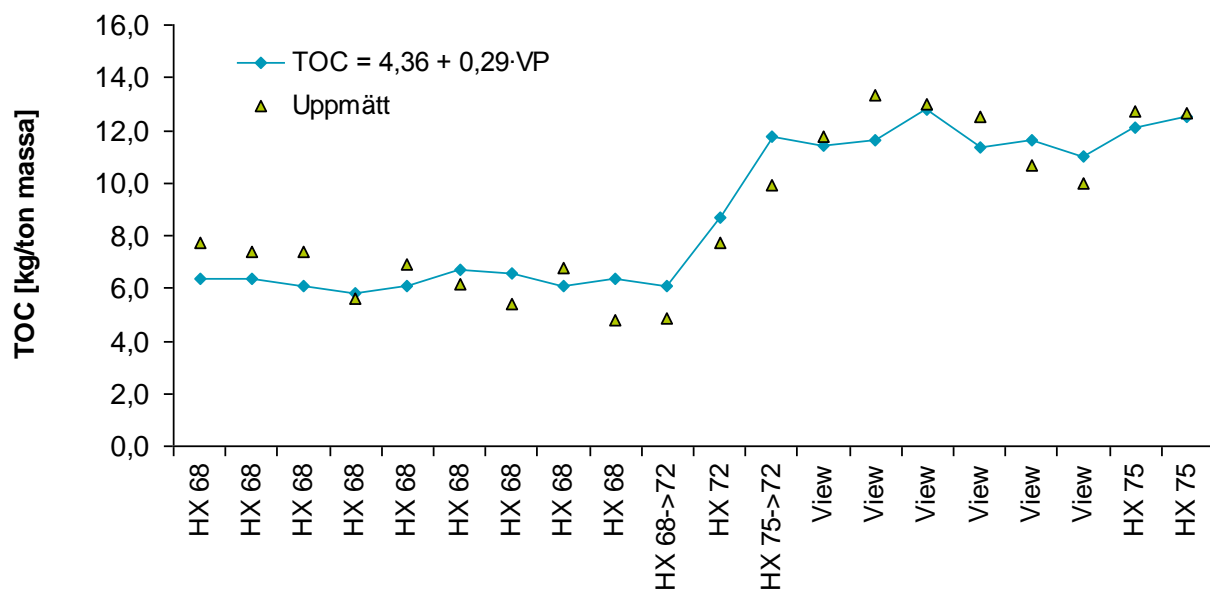
Figur 15. Utvärdering av modellen för delflödet TMP 3 KF. Vid två av provtillfällena skedde övergångar mellan olika papperskvaliteter – i det ena fallet från HX 68 till HX 72 och i det andra fallet från HX 75 till HX 72.

4.4.2 PF 2

Av de fem delströmmarna som undersöktes i detta arbete var pressfiltrat 2 från blekeriet på linje 11 det flöde som visade det tydligaste sambandet mellan mängden tillsatt väteperoxid och mängden utlöst organiskt material. Sett till r^2 -värde, Q_{RES} och F-test är den tredje ansatsen där freeness ingår den bästa, men enligt liknande resonemang som för TMP 3 KF valdes ändå ansatsen $TOC = 4,36 + 0,29 \cdot VP$. Dels är det en avvägning mellan enkelhet och hög prediktionskraft, där inkludandet av freeness i modellen bara förbättrar r^2 -värdet och Q_{RES} marginellt, dels talar det stora variansfelet hos parametern k i tredje ansatsen (13,56) för att välja den mittersta ansatsen i stället.

Tabell 9. Utvärdering av regressionen för pressfiltrat 2 från blekeriet på linje 11.

Ansats	(n=20)	k	a	b	r^2	Q_{RES}	F-test
TOC = k		8,87 (0,449)			0,00	170,8	
TOC = k + a·VP		4,36 (0,237)	0,29 (0,001)		0,87	22,7	Ja
TOC = k + a·VP + b·F ₃		10,38 (13,56)	0,25 (0,001)	-0,08 (0,002)	0,89	19,6	Ja



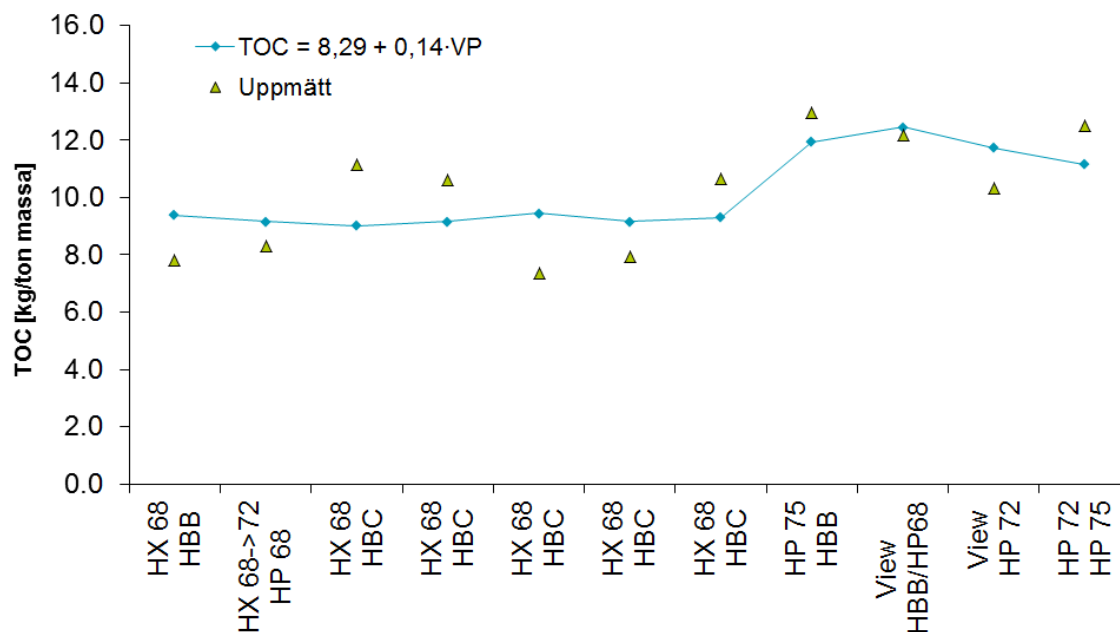
Figur 16. Utvärdering av modellen för delflödet PF 2.

4.4.3 TMP 2/3 FR

För den största delströmmen – TMP 2/3 FR – fanns elva datapunkter som ansågs tillräckligt tillförlitliga för regression. Fyra olika ansatser gjordes, se tabell 10. Enligt F-testet gjorde VP nytta i modellen men inte de andra två variablerna. Resultatet visar också att variansfelen i den andra ansatsen (med endast VP som förklarande variabel) är små i förhållande till parametrarna a och k, samt att variansfelet för k blir mycket stort i de följande två ansatserna – flera gånger större än parametern k själv. Därför valdes ansatsen $TOC = 8,29 + 0,14 \cdot VP$. Valet av denna ansats stöds också av att residualssumman halverats i jämförelse med den första, översta ansatsen, medan den knappt ändras alls när F_3 och H inkluderas i regressionen.

Tabell 10. Utvärdering av regressionen för den största delströmmen som studerades – TMP 2/3 FR.

Ansats	(n=11)	k	a	b	c	r ²	Q _{RES}	F-test
TOC = k		10,17 (0,370)				0,00	40,65	
TOC = k + a·VP		8,29 (0,711)	0,14 (0,003)			0,45	22,47	Ja
TOC = k + a·VP + b·F ₃		9,42 (53,76)	0,14 (0,006)	-0,01 (0,008)		0,45	22,40	Nej
TOC = k + a·VP + b·F ₃ + c·H		6,67 (64,75)	0,16 (0,007)	0,01 (0,009)	0,09 (0,010)	0,50	20,13	Nej



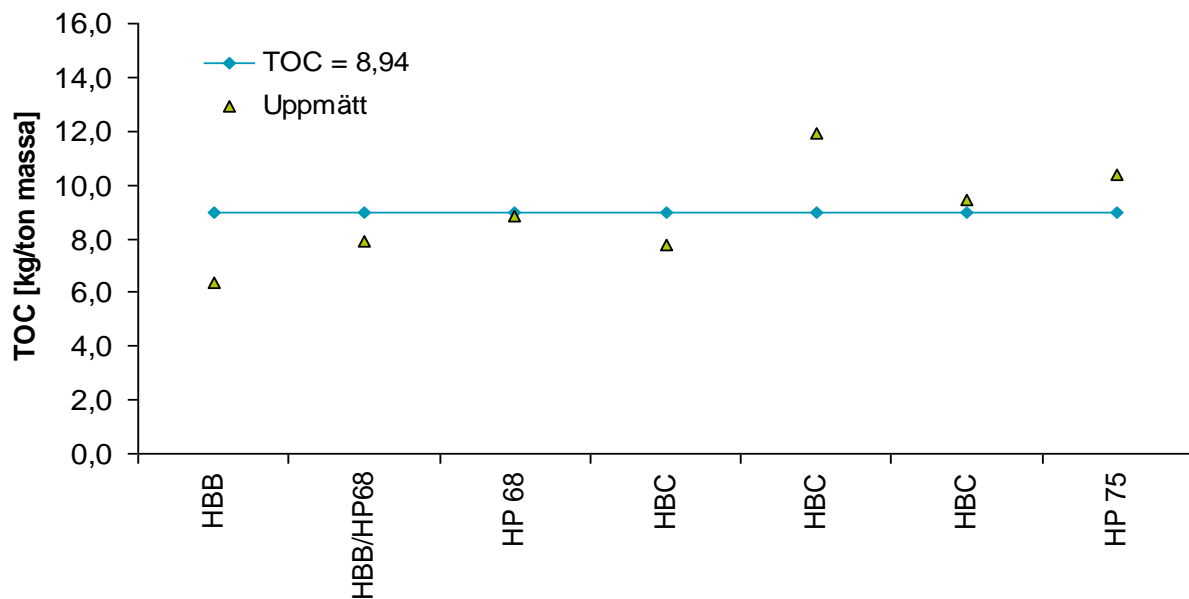
Figur 17. Utvärdering av modellen för delflödet TMP 2/3 FR.

4.4.4 TMP 1/2 KF

För delströmmen TMP 1/2 KF fanns inga data på TOC eller COD att tillgå från huvudlab, vilket starkt begränsade antalet användbara datapunkter till endast sju stycken. Som tabell 11 visar valdes den första ansatsen där TOC-mängden i avloppet inte tilläts bero på blekningsgrad, utan antogs vara konstant 8,94 kg TOC/ton massa. Ett av de främsta motiven till detta val var utfallet i F-testet som talar sitt tydliga språk. I övrigt är ju variansfelen för de skattade parametrarna relativt låga och det går att utläsa en avsevärd förbättring både med avseende på r^2 och Q_{RES} när den andra ansatsen där H ingår väljs istället för den första ansatsen som bara utgör medelvärdet. Dock bör inga förhastade slutsatser dras utifrån dessa observationer då den tillgängliga datamängden är så begränsad. Resultaten från regressionen av TMP 1 FR (där betydligt fler datapunkter fanns att tillgå) pekar också på att tillsatsen av hydrosulfit inte överensstämmer särskilt väl med mängden organiskt material i avloppet.

Tabell 11. Utvärdering av regressionen för klarfiltratet från TMP 1 och 2.

Ansats	(n=7)	k	c	r^2	Q_{RES}	F-test
TOC = k		8,94 (0,484)		0,00	20,35	
TOC = k + c·H		5,97 (1,813)	0,24 (0,010)	0,53	9,48	Nej



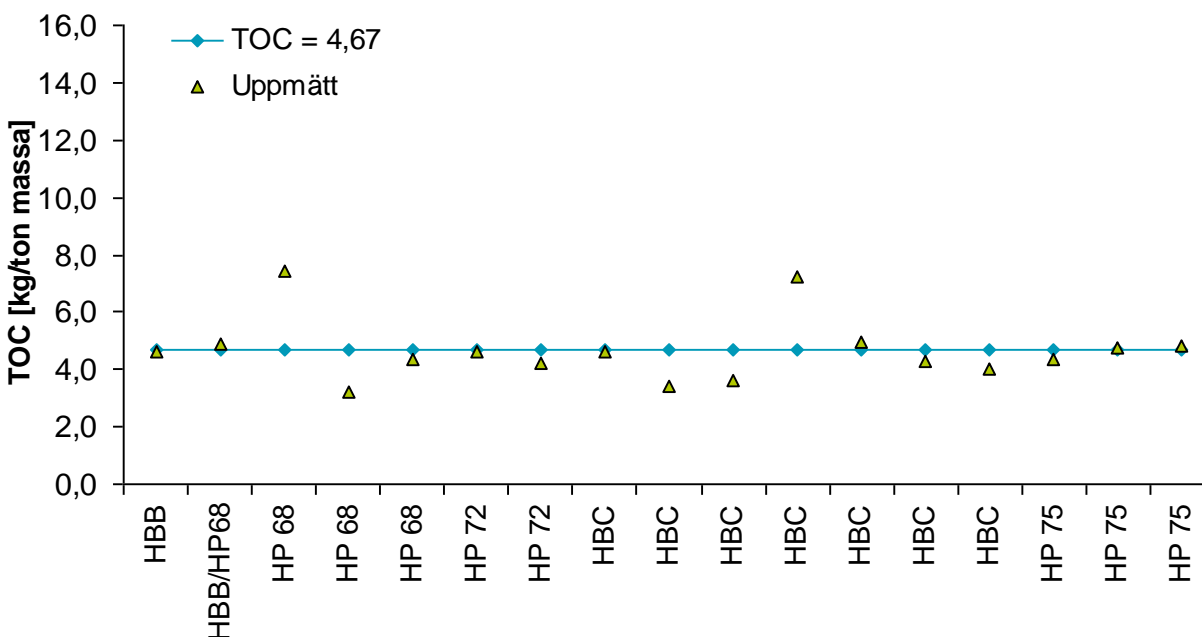
Figur 18. Utvärdering av modellen för delflödet TMP 1/2 KF. Etiketten ”HBB/HP 68” står för att produktionen under provtagningstillfället ändrades från HBB till HP 68.

4.4.5 TMP 1 FR

Av alla regressioner som utfördes i detta arbete var regressionen för TMP 1 FR den som gav lägst r^2 -värde. Här talade så gott som samtliga använda bedömningskriterier för att välja den första ansatsen, $TOC = 4,67$ kg/ton massa. Varken r^2 -värdet eller Q_{RES} förändrades nämnvärt då H_1 inkluderades i regressionen och F-testet antydde också att H_1 inte borde tas med. Variansfelen ansågs dock genomgående relativt låga. En blick på figur 19, där ett försök gjorts att sortera värdena med stigande blekningsgrad längs x-axeln, ger mer näring åt slutsatsen att hydro-sulfittillsatsen inte påverkar mängden organiskt material som hamnar i avloppet. Här är nämligen de två högsta TOC-värdena i avloppet (båda cirka 8 kg TOC/ton massa) uppmätta vid helt olika blekningsgrader (HP 68 respektive HBC) och ingen tydlig stigande eller avtagande trend går heller att utläsa vid ändrad blekningsgrad.

Tabell 12. Utvärdering av regressionen för det fiberrika avloppet från TMP 1.

Ansats	(n=17)	k	c	r^2	Q_{RES}	F-test
$TOC = k$		4,67 (0,073)		0,00	19,90	
$TOC = k + c \cdot H_1$		4,16 (0,612)	0,04 (0,003)	0,03	19,28	Nej



Figur 19. Utvärdering av modellen för delflödet TMP 1 FR.

4.4.6 Uppskattat totalt flöde av organiskt material

Vid uppskattning av det totala flödet till reningsanläggningen adderades bidragen från TOC 2/3 FR, TMP 1 FR och TMP 3 KF (se figur 10). Vidare antogs sliperiet, pappersmaskinerna och avbarkningsanläggningen ge ett bidrag på 8 ton COD/dygn vilket motsvarar 2,8 ton TOC/dygn (under antagandet att COD/TOC = 2,9, enligt avsnitt 4.3). Produktionen antogs vara 380, 240 respektive 830 ton per dygn för TMP 1, TMP 2 respektive TMP 3.

Då flödena av TOC i de olika delströmmarna utifrån tidigare angivna parametrar erhöles i enheten kg/dygn dividerades summan av flödena med 1000 för att få ton/dygn, innan bidraget från sliperiet, pappersmaskinerna och avbarkningsanläggningen adderades (se ekvation 33).

$$TOC_{TOT,ton/d} = \frac{TOC_{2/3\ FR} \cdot P_{TMP\ 2/3} + TOC_{1\ FR} \cdot P_{TMP\ 1} + TOC_{3\ KF} \cdot P_{TMP\ 3}}{1000} + 2,8 \quad (33)$$

där

$$TOC_{2/3\ FR} \text{ (kg/ton massa)} = 8,29 + 0,14 \cdot VP$$

$$TOC_{1\ FR} \text{ (kg/ton massa)} = 4,67$$

$$TOC_{3\ KF} \text{ (kg/ton massa)} = 0,97 + 0,02 \cdot VP$$

$$P_{TMP\ 2/3} \text{ (ton massa/dygn)} = 1450 = P_{TMP\ 1} + P_{TMP\ 2} + P_{TMP\ 3}$$

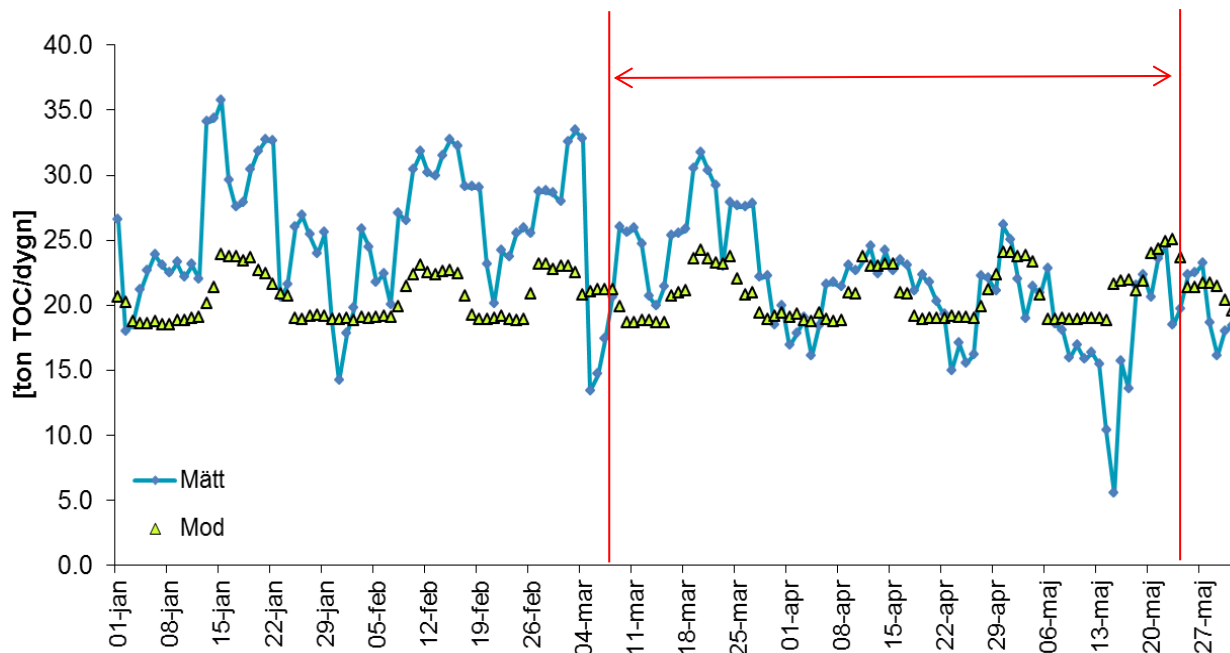
$$P_{TMP\ 1} \text{ (ton massa/dygn)} = 380$$

$$P_{TMP\ 3} \text{ (ton massa/dygn)} = 830$$

Efter några uträkningar kunde (33) kortare skrivas om till

$$TOC_{TOT,ton/d} = 17,40 + 0,22 \cdot VP \quad (34)$$

där VP är doseringen av väteperoxid på linje 11 uttryckt i kg/ton massa. En jämförelse av hur väl den modellerade totala belastningen stämmer överens med observerade värden visas i figur 20.



Figur 20. Jämförelse mellan modellerad och uppmätt total belastning in till reningsanläggningen. Data till modellen kommer från tidsintervallet som ramas in av de två röda linjerna.

5. Diskussion

Det finns väldigt många kar, tankar, maskiner, torn, rör och ledningar i produktionslinjerna på Hallsta pappersbruk. Att ha en detaljerad, fullständig överblick över samtliga processer som försiggår är därför svårt. Förutom att de variabler som studerades (blekkemikalier och freeness) kunde variera några procent under en dag då prover togs på en viss papperskvalitet varierade även en mängd andra variabler såsom produktionstakt (ton papper/timme), temperaturer, flöden, vattenbalanser och andra storheter som inte dokumenterades här. Hur stor påverkan dessa variationer har på utlösningen av organiskt material i avloppsvattnet är inte känt men troligtvis är det en inte helt försumbar påverkan när man som i detta arbete försöker modellera TOC-flödena från TMP-fabrikerna. Vattenbalansen mellan pappersmaskin och massafabrik tros kunna vara av större betydelse. Variationer i vattenbalansen uppkommer ibland både till följd av att själva produktionen i fabriken varierar och på grund av att olika skiftlag styr vissa processer på lite olika sätt. Genom att vattenflödet på så sätt varierar i de rör och kar som omfattades av provtagningen kan variationerna i de uppmätta halterna TOC och COD både ha speglat variationer i själva blekningen och variationer i vattenbalansen.

Att COD/TOC-kvoterna blev högre på linje 12 än på linje 11 var intressant och skulle kunna bero på att man kan förvänta sig fler icke-organiska och icke fullständigt oxiderade svavelföreningar i avloppet från linje 12 där blekning med hydrosulfit sker än i avloppet från linje 11. Då dessa föreningar är både icke-organiska och ofullständigt oxiderade ger de nämligen ett bidrag till COD men inte till TOC.

Att regressionen för flödet från PF 2 gav ett markant bättre r^2 -värde än övriga regressioner skulle kunna vara kopplat till det faktum att detta flöde provtogs direkt i anslutning till blekeriet, till skillnad från övriga flöden som provtogs i eller i direkt anslutning till själva TMP-fabrikerna. Kanske har det även betydelse att blekningen på linje 11 är mer tydligt fokuserad till en position – blekeriet – än blekningen på linje 12 som är mer utspridd över linjen.

Under arbetets gång testades även lut som förklarande variabel eftersom det enligt teorin egentligen främst är den som orsakar att organiskt material löses ut i avloppet. En av orsakerna till att väteperoxiden ändå valdes som förklarande variabel är att data på mängden tillsatt väteperoxid fanns tillgängligt i brukets informationssystem i en enhet som relaterade till produktionen - kg/ton - medan luttillsatsen redovisades i liter/minut. Dessutom bestod den totala luttillsatsen av två olika tillsatser, varav den ena skedde i kombination med vattenglas (natriumsilikat). Detta gjorde att det krävdes ett ordentligt merarbete för att få fram lämpliga data på luttillsatsen vilket dessutom ökar risken för fel. Dels ökar risken för fel i beräkningarna, dels måste man förlita sig på fler givare i och med att luttillsatsen skedde via två flöden. Till exempel visade det sig att en mätare för ett av lutflödena tycktes visa för låga värden. Ett av de främsta skälen till att väteperoxiden till slut valdes som förklarande variabel är att när en regression för PF 2 gjordes med väteperoxid istället för lut ledde det till en modell som var aningen bättre enligt samtliga bedömningskriterier – högre r^2 -värde (0,87 jämfört med 0,80), lägre residual-kvadratsumma (22,7 istället för 33,3) samt lägre variansfel vid samtliga parameterskattningar för alla ansatser.

Ett av de första problemen som dök upp i detta examensarbete var de omdragningar av avloppet som gjordes i slutet av februari och i början av mars vilket försvårade modellarbetet i och med tidsuppdeleningen i ett ”före” och ett ”efter”. Dels skedde en omdragning av avloppet från BL 11 den 22 februari så att vattnet från PF 2 leddes ut i det fiberrika avloppet från TMP 2 och 3. Dels gjordes en temporär omdragning av avloppet från ”midjan” (bleksteget) på linje 12 under perioden 23 februari till någon gång efter den 3 mars. Under denna period går det att urskilja en flödesminskning i TMP 1/2 KF från cirka 3 m³/min till mellan 2 och 2,5 m³/min samtidigt som flödet i TMP 1 FR många gånger låg på 5 m³/min (att jämföra med drygt 2 m³/min under resten av tiden). Detta gjorde att dataurvalet begränsades något.

Vid sidan av de värden på TOC och COD som erhöles vid egna analyser på huvudlab hämtades data från informationssystemet WinMOPS som ibland var lite missvisande. Till exempel är det känt att sensorn för flödesmätning vid TMP 2/3 FR inte klarade flöden större än 6,9 m³/min, trots att flödet ibland verkar ha överstigit denna gräns under kortare perioder (i storleksordningen ett dygn eller mindre). Vidare tycks samma mätare (som beräknar vattenflödet utifrån vattenståndet) ibland ge missvisande värden på grund av att flis ibland faller ner i avloppskanalen i sådana mängder att de påverkar mätningarna genom att vattenståndet ändras utan att flödet gör det. Det framkom också (som nämndes tidigare) att en av mätarna för luttillsatsen visade för lågt. Enligt anställda på bruket är det inte helt ovanligt att givare ger felaktiga värden på nivåer av olika slag.

Kring millennieskiftet gjordes en uppskattning av hur mycket COD-belastningen förväntades öka till följd av ökad blekning. Då användes ett nyckeltal för projektering som säger att blekningen genererar 1,3 kg COD extra för varje kg lut som tillsätts. Hur relaterar det till de resultat som kom fram i detta examensarbete? Enligt regressionen för PF 2 kunde den förväntade halten TOC uttryckt som kg/ton massa beräknas som $TOC = 4,36 + 0,29 \cdot VP$, där även VP anges i kg/ton massa. Parametern a som här alltså skattades till 0,29 kan i och med det tolkas på så sätt att när man ökar doseringen av väteperoxid med ett kg/ton massa ökar mängden utlöst TOC i delströmmen med 0,29 kg/ton massa, vilket under antagandet att förhållandet $COD/TOC = 2,85$ enligt resultatet i kapitel 4.3, samt att kvoten mellan väteperoxid och lut är 0,7 (vilket inte är ett orimligt antagande för perioden 2010-2012), leder till insikten att påståendet $a = 0,29$ innebär att COD-genereringen ökar med 1,2 kg/ton massa då doseringen av lut ökar med 1 kg/ton massa, vilket överensstämmer väl med nyckeltalet för projektering på 1,3 kg COD/ton massa.

Modellen för den totala belastningen av organiskt material som presenteras i ekvation 34 har på det stora hela fångat upp variationerna i de uppmätta värdena. Dessutom har den någorlunda väl fångat upp nivån i y-led på belastningen för det tidsintervall (9 mars – 24 maj) som ligger till grund för modellen. Man kan notera att vid ett flertal tillfällen observerades lägre värden i verkligheten än vad modellen klarar av att förutsäga, alltså värden under 17,4 ton TOC/dygn. Samtliga dessa tillfällen (30/1, 5/3, 31/3, 4/4, 21/4 och 15/5) sammanfaller med längre stopp på linje 11 (minst 10 timmars stopp) vilket alltså förklarar den låga halten organiskt material i avloppsvattnet. För perioden före 9 mars stämmer nivåerna i y-led sämre mellan verkligheten och modellen. Man kan notera att topparna i den cykliska variationen hos de uppmätta värdena minskar markant från april. Denna typ av minskning har skett de senaste våarna också och tycks vara kopplad till någon årstidsbunden variation, kanske i vedkvaliteten. En möjlig fortsättning på arbetet med modellerna skulle därför kunna vara att utöka dem till att gälla för ett helt år, varvid någon årstidsfaktor skulle kunna adderas, kanske en sinusfunktion av något slag? För detta krävs mer mätningar så att säkrare slutsatser kan dras!

6. Slutsatser

COD/TOC-kvoterna i de undersökta strömmarna varierade mellan 2,7 och 3,1. Kvoterna var högre på linje 12 än på linje 11, troligtvis till följd av icke-organiska svavelföreningar som hydrosulfitblekningen ger upphov till och som bidrar till COD men inte TOC.

Den ökade raffineringen som äger rum vid produktion av produkten View tycks inte ge någon markant ökning av vare sig COD- eller TOC-flöden i avloppet. Vidare ansågs varken freeness på färdig massa från TMP 3 eller tillsatsen av hydrosulfit (ditionit) på linje 12 bidra till att öka prediktionskraften i de regressioner som gjordes.

Starkast samband mellan blekningsgrad och TOC-mängd i avloppet observerades i PF 2. Utifrån data från perioden februari-april 2012 valdes ansatsen $TOC = 4,36 + 0,29 \cdot VP$ till att representera detta flöde. Den fysikaliska tolkningen av detta samband är att när doseringen av väteperoxid i blekeriet på linje 11 ökar med ett kg per ton massa, ökar flödet av organiskt material i PF 2 med 0,29 kg TOC per ton massa, vilket stämmer väl överens med det nyckeltal för projektering av blekerier som säger att 1,3 kg COD löses ut per ton massa då lutdoseringen ökar med ett kg per ton massa.

För övriga delströmmar kunde inga tydliga samband påvisas mellan mängd utlöst organiskt material och blekningsgrad. Den totala belastningen till reningsanläggningen kan utifrån de resonemang som tillämpats i detta arbete beskrivas av sambandet $TOC_{TOT,ton/d} = 17,40 + 0,22 \cdot VP$. Detta samband lämnar lite att önska när det gäller de absoluta nivåerna, men lyckas fånga variationerna i belastningen väl.

Referenser

- Ali, M., Sreekrishnan, T.R., 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research* 5 (2001) s. 175-196
- Andersson, K., 2010. *Lignin in Wastewater Generated by Mechanical Pulping: Chemical Characterisation and Removal by Adsorption*. Kopieringen Mittuniversitetet. ISSN 1652-8948
- Blixt, A., 2006. *Kemisk karaktärisering samt nedbrytning av process- och avloppsvatten vid SCA Ortvikens Pappersbruk*. Geotryckeriet, Uppsala universitet. Examensarbete inom civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik. ISSN 1401-5765
- Carlsson, B., 2012. *Linear regression*. Kurskompendium i kursen Empirisk modellering vid Uppsala universitet, Institutionen för informationsteknologi
- Enqvist, E., 2007. *Grundläggande regressionsanalys*. Kurskompendium vid Matematiska institutionen, Linköpings universitet
- Heikkurinen, A., Leskelä, L., n.d. The character and properties of mechanical pulps. In: J. Sundholm, ed. 1998. *Mechanical pulping*. Fapet Oy, ISBN 952-5216-05-5
- Leiviskä, T., Rämö, J., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Kuokkanen, T. 2009. Size fractionation of wood extractives, lignin and trace elements in pulp and paper mill wastewater before and after biological treatment. *Water Research* 43 (2009) s. 3199-3206
- Lindberg, L., Spieker, K., 1994. The influence of lipophilic extractives on the function of the Hallsta Paper Mill waste water treatment plant. MoDo Research and Development. Report no 4575
- Lindholm, C-A. n.d. Bleaching. In: J. Sundholm, ed. 1998. *Mechanical pulping*. Fapet Oy, ISBN 952-5216-05-5
- Ramberg, A., 2005. *Utvärdering av avloppsvattenreningen vid Hallsta Pappersbruk*. Institutionen för informationsteknologi, Uppsala universitet. Examensarbete inom civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik. ISSN 1401-5765
- Holmen, 2009. PPT-Presentation *Holmen Paper Hallsta*. 2009. Tillgänglig på: <http://hallsta.holmen.net/Main.aspx?ID=47d07888-d9c7-4511-9788-72f38be577ad> [hämtad 27 januari 2012]
- Persson, K.-E., 2000, *Pappersteknik*. Kursmaterial på Hallsta pappersbruk
- Rintala, J., Puhaka, J., 1993. Anaerobic Treatment in Pulp- and Paper-Mill Waste Management: A Review. *Bioresource Technology* 47 (1994) s. 1-18
- Tienveri, T., Huusari, E., Sundholm, J., Vuorio, P., Kortelainen, J., Nystedt, H., Artamo, A., n.d. Thermomechanical Pulping. In: J. Sundholm, ed. 1998. *Mechanical pulping*. Fapet Oy, ISBN 952-5216-05-5
- Truong, X.-B., Ramberg, A., 2010. Slutrapport Anaerob nedbrytning av avloppsvatten med BIOPAQ IC-pilotreaktor i Hallstavik. PMT-nr 028/10
- Willför, S.M., Smeds, A.I., Holmbom, B.R., 2005, Chromatographic analysis of lignans. *Journal of Chromatography A*, 1112 (2006) s. 64-77
- Wännström, S., 1993. Variationer i extraktivämnessammansättning i granved och förändringar vid TMP-framställning och peroxidblekning – en översikt. PM från projektet ”Materialutlösning – bakvattenkemi”, MoDo

Personliga meddelanden:

Söderlindh, Åke, 2012. Tekniker på Huvudlab, Hallsta pappersbruk

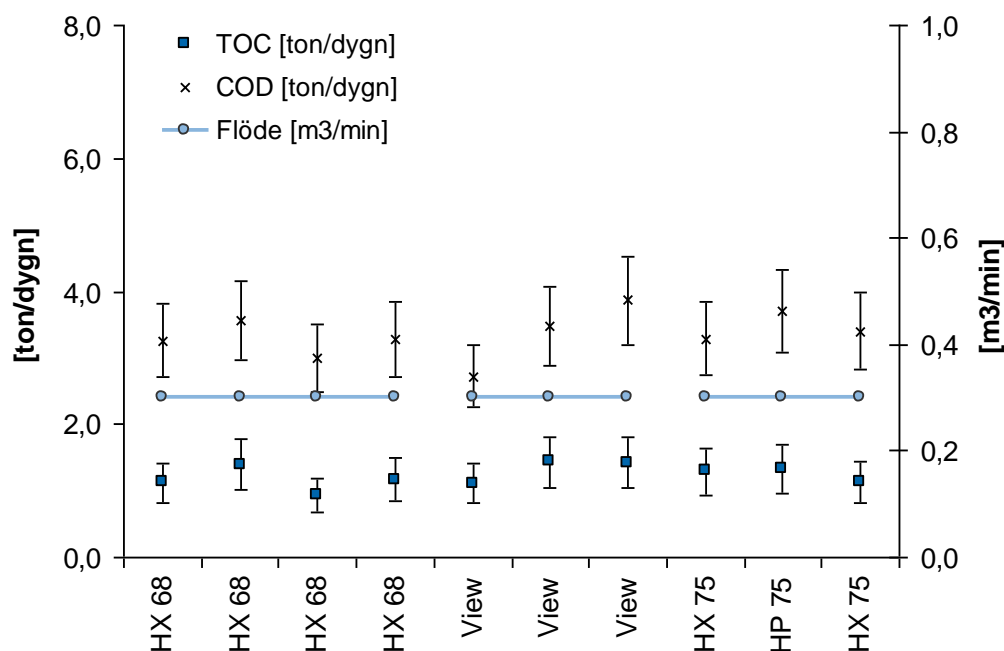
Bilaga A

Tabell A1. Redovisning av ”taggar”/signaler som användes i WinMOPS.

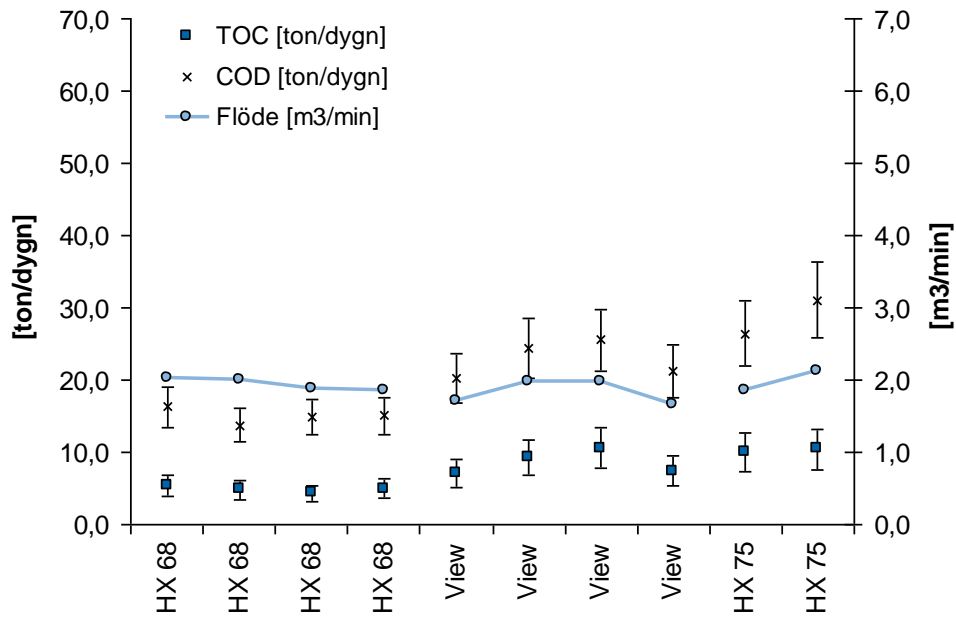
Undersökt storhet	WinMOPS-signal
Uppmätt TOC-halt [g/m³]	
TMP 3 KF	43SFTOCH-MDE
PF 2	71BPS2FTOCH-MDE
TMP 2/3 FR	42FRTOCH-MDE
TMP 1 FR	41FRTOCH-MDE
(TMP 1/2 KF)	(fanns ej)
Flöden [m³/min]	
TMP 3 KF	(antogs konstant 0,3 m ³ /min)
PF 2	71FI1054-CV
TMP 2/3 FR	42F2627-CV
TMP 1 FR	41F299-CV
TMP 1/2 KF	42F2620-CV
Sliperi	45F0203-CV
Produktion [ton/h]	
TMP 1	41X190
TMP 2	42X2468
TMP 3	43575PROD-CV
BL 11	71F1007
Produktkoder	
Kvalitet PM 11	MQE::RM-11-grade
Kvalitet PM 12	MQE::RM-12-grade
Kemikalietillsatser	
Väteperoxid [kg/ton]	71F1105A
Lut [l/min]	71F1116
Vattenglas [l/min]	71F1117
Hydrosulfit, linje 12 [kg/adt]	HYDROTOT-CV
Hydrosulfit, TMP 1 [kg/adt]	HYDROTMP1-CV
Freeness, TMP 3 [ml]	43QI3575A

Bilaga B

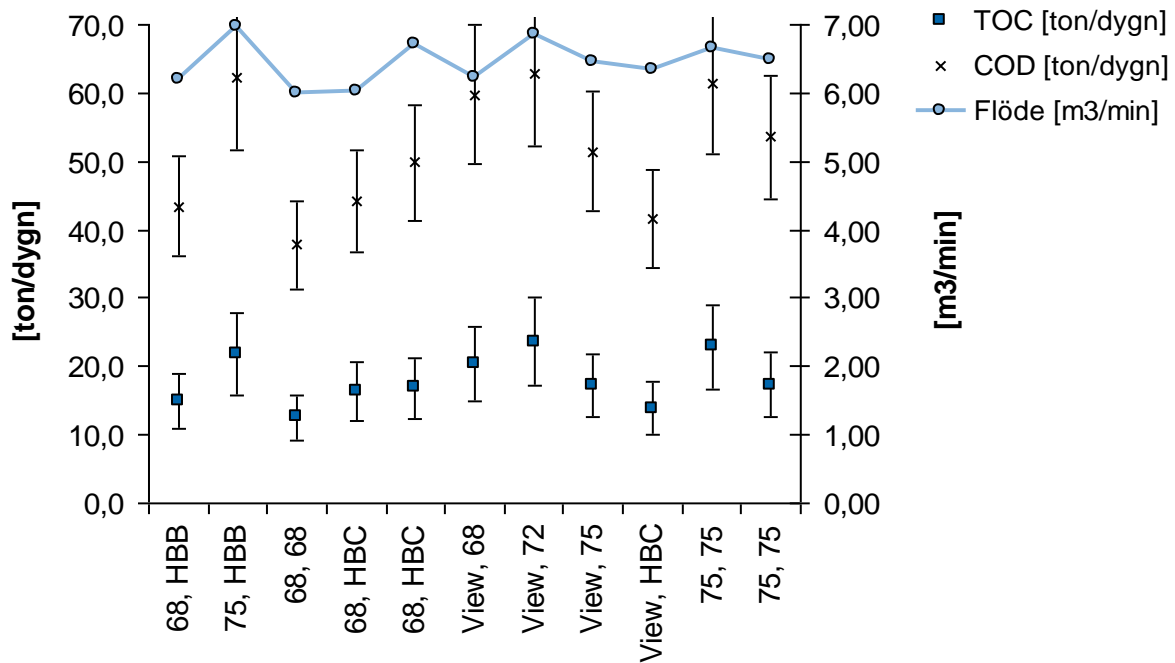
I denna bilaga redovisas registrerade vattenflöden samt uppmätta TOC- och COD-koncentrationer i de olika delströmmarna. I figurerna är mätningarna sorterade efter den papperskvalitet som tillverkades på bruket vid provtagningstillfället, där ”68” och ”75” står för papperskvaliteter med ljusheter på 68 respektive 75 % ISO, (se även tabell 1). Y-felstaplarna (”morrhåren”) på de uppmätta halterna anger mätosäkerheten (se kapitel 3.4). Värdena är sorterade från vänster till höger efter stigande ljushet på papperskvaliteterna, och inom respektive kvalitet är de ordnade efter tidpunkt för provtagning.



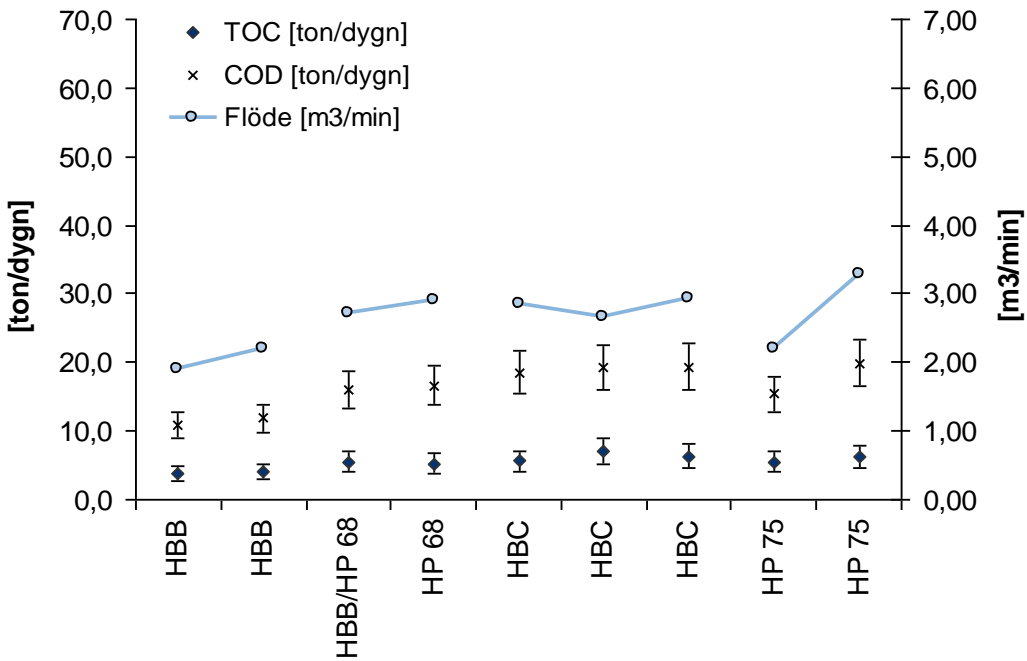
Figur B1. Vattenflöde och halter av TOC respektive COD i TMP 3 KF. Observera att skalan på vänstra y-axeln skiljer sig från övriga figurer som presenteras nedan!



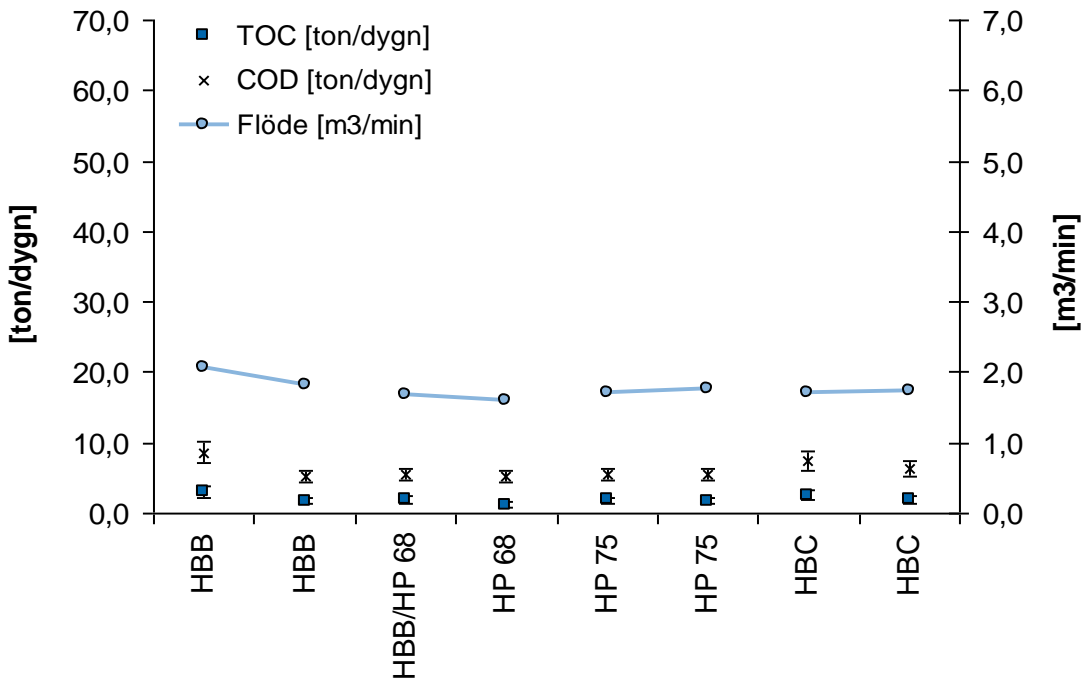
Figur B2. Vattenflöde och halter av TOC respektive COD uppmätta i PF 2.



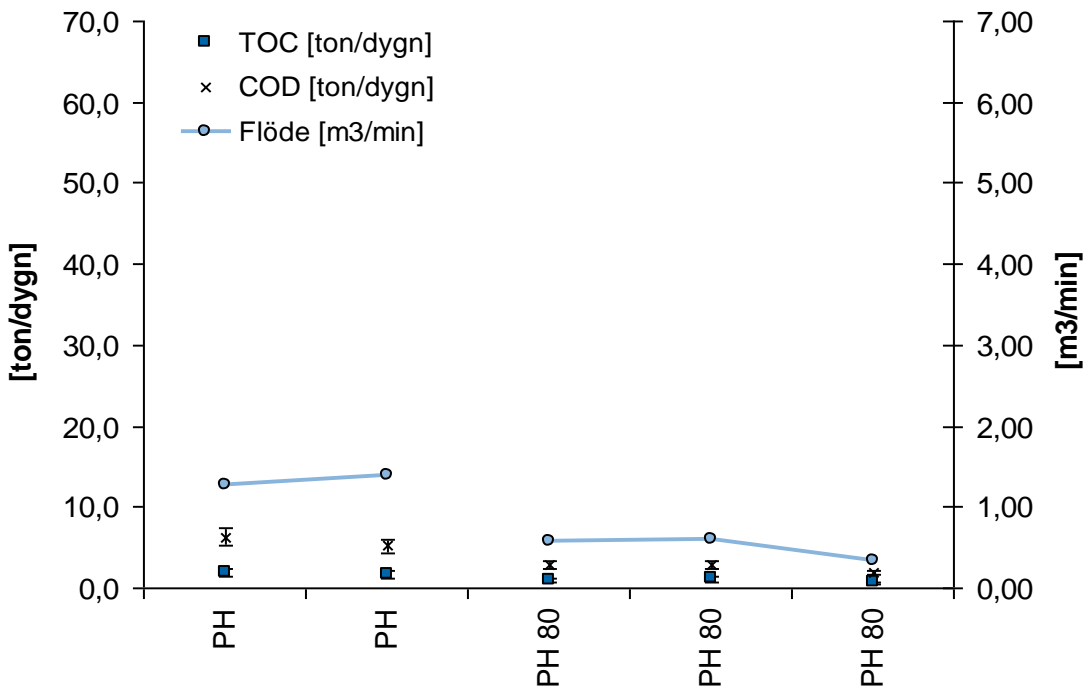
Figur B3. Vattenflöde och halter av TOC respektive COD i TMP 2/3 FR.



Figur B4. Vattenflöde och halter av TOC respektive COD i TMP 1/2 KF. ”HBB/HP 68” står för att produktionen under provtagningstillfället ändrades från HBB till HP 68.



Figur B5. Vattenflöde och halter av TOC respektive COD i TMP 1 FR. ”HBB/HP 68” står (även här) för att produktionen under provtagningstillfället ändrades från HBB till HP 68.



Figur B6. Vattenflöde och halter av TOC respektive COD från sliperiet.