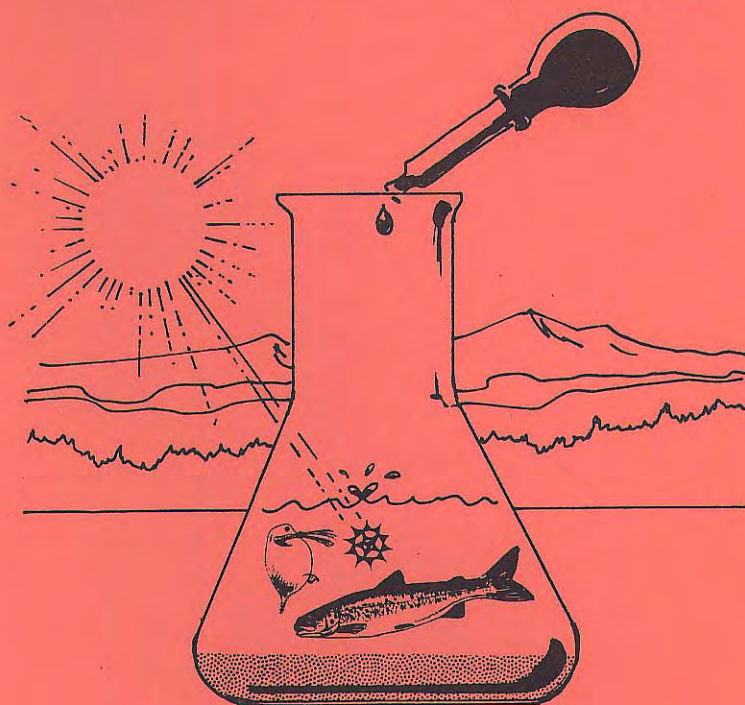




O-90114

KARAKTERISERING AV AVLOPPSVATTEN FRÅN
Berol Nobel, Neste Oxo og Sekab
Örnsköldsvik
Kompletterande undersökningar



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen
Postboks 69, Korsvoll	Televeien 1	Rute 866	Breiviken 5
0808 Oslo 8	4890 Grimstad	2312 Ottestad	5035 Bergen - Sandviken
Telefon (47 2) 23 52 80	Telefon (47 41) 43 033	Telefon (47 65) 76 752	Telefon (47 5) 95 17 00
Telefax (47 2) 39 41 89	Telefax (47 41) 44 513	Telefax (47 65) 78 402	Telefax (47 5) 25 78 90

Prosjektnr.:
O-90114
Undernummer:
Løpenummer:
2580
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel:	Dato:
Karakterisering av avloppsvatten från Berol Nobel, Neste Oxo og SEKAB, Örnsköldsvik. - Kompletterande undersökningar	31.05.91
Forfatter (e):	Faggruppe:
Torsten Källqvist	Analyse
	Geografisk område:
	Sverige
	Antall sider (inkl. bilag):
	79

Oppdragsgiver:	Oppdragsg. ref. (evt. NTNF-nr.):
Berol Nobel AB, Neste Oxo AB, SEKAB	

Ekstrakt:

En karakterisering av avloppsvatten från BEROL Nobel, Neste Oxo och SEKAB i Örnsköldsvik enligt Statens Naturvårdsverks "STORK"-program utfördes under 1990. Efter genomgång av resultatet beslutades att vissa kompletteringar skulle göras. Dessa har sammanställts i denna rapport. Bl. a. har innehållet av potentiellt bioackumulerbart material i Berol Nobels och Neste Oxos avloppsvatten undersökts. Resultaten visar lägre värden än före nedbrytning, men innehållet motsvarar utsläpp av 0.5 och 4 kg/dygn potentiellt bioackumulerbara ämnen respektive för de två industrierna.

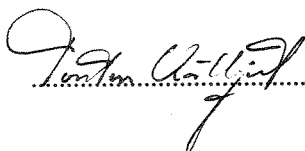
4 emneord, norske

1. Industriavløpsvann
2. Kjemisk industri
3. Økotoksikologi
4. Biologisk nedbrytbarhet

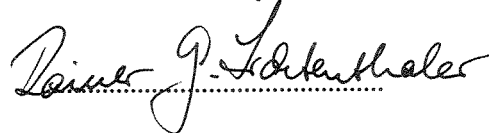
4 emneord, engelske

1. Industrial waste water
2. Chemical industry
3. Ecotoxicology
4. Biological degradation

Prosjektleder


.....

For administrasjonen


.....

ISBN 82-577-1906-4

Norsk Institutt for Vannforskning NIVA

O-90114

Karakterisering av avloppsvatten från
Berol Nobel, Neste Oxo og SEKAB, Örnsköldsvik

Kompletterande undersökningar

Prosjektleder: Torsten Källqvist, NIVA

Medarbetare: Berit Holestøl, SI

FORORD

NIVA och Senter for Industrieforskning, (SI), utförde 1990 en karakterisering av avloppsvatten från Berol Nobel AB Division Kolloidkemi, Neste Oxo AB och SEKAB i Örnsköldsvik. Resultaten är redovisade i NIVA-rapporterna:

O-90114: Karakterisering av avloppsvatten från Berol Nobel AB, Örnsköldsvik. NIVA - rapport nr. 2519.

O-90114: Karakterisering av avloppsvatten från Neste Oxo AB, Örnsköldsvik. NIVA - rapport nr. 2517.

O-90114: Karakterisering av avloppsvatten från SEKAB, Örnsköldsvik, NIVA -rapport nr. 2532.

Vid genomgång av resultaten från karakteriseringarna på Statens Naturvårdsverk 15.2.91, framkom önskemål om en del kompletteringar av undersökningen. Kompletteringarna har tagits fram av respektive företag och genom vissa supplerande tester och analyser. Kompletteringarna har sammanställts i denna rapport.

Oslo maj 1991

Torsten Källqvist

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. Berol Nobel	7
1.1. Rättelser till huvudrapporten	7
1.2. Kommentarer till huvudrapporten	7
1.3. Kompletteringar	8
Bioackumuleringspotential	8
Anaerob nedbrytning	8
4. Referanser	14

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

2. Neste Oxo AB	10
2.1. Rättelser till huvudrapporten	10
2.2. Kommentarer till huvudrapporten	10
2.3. Kompletteringar	10
Provtagning	10
Provbehandling	10
Bioackumuleringspotential	11
Anaerob nedbrytning	11
4. Referanser	14

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

3. SEKAB	13
3.1. Rättelser till huvudrapporten	13
4. Referanser	14

BILAGOR

BILAGA 1, Bioackumulerbarhetstest efter nedbrytning, Berol Nobel

BILAGA 2, Labstudie av den anaeroba reningen vid MoDo Cellkraft AB (ANOX)

BILAGA 3, Bioackumulerbarhetstest efter nedbrytning, Neste Oxo

BILAGA 4, Undersökning av anaerob nedbrytbarhet, Neste Oxo (ANOX)

1. Berol Nobel

1.1 Rättelser till huvudrapporten

Följande rättelser skal göras:

Sid. 7. I tabelltexten till tabell 2 skall det stå totalt organiskt kol.

Sid. 8: I tabelltexten till tabell 3 skall det stå 35 dygns nedbrytbarhetstest

Sid 21: (Appendix 2). P_{OW} för fraktion II och III är ombytta.

1.2 Kommentarer till huvudrapporten

De dygnsvisa flödesvariationerna beror på att cellulosaderivat-tillverkningen sker i en satsvis process med många kvalitetsbyten. Flödesmängden per dygn beror på hur många satser som tillverkats, och vid kvalitetsbyten tillverkas färre satser än normalt. Den tillverkade kvaliteten påverkar också mängden processavloppsvatten. Fig. 1. visar normalfördelning av dygnsflöden uppmätt över ett år. Medelvärde är 162.9 m³/dygn och standardavvikelsen 51.8 m³/d.

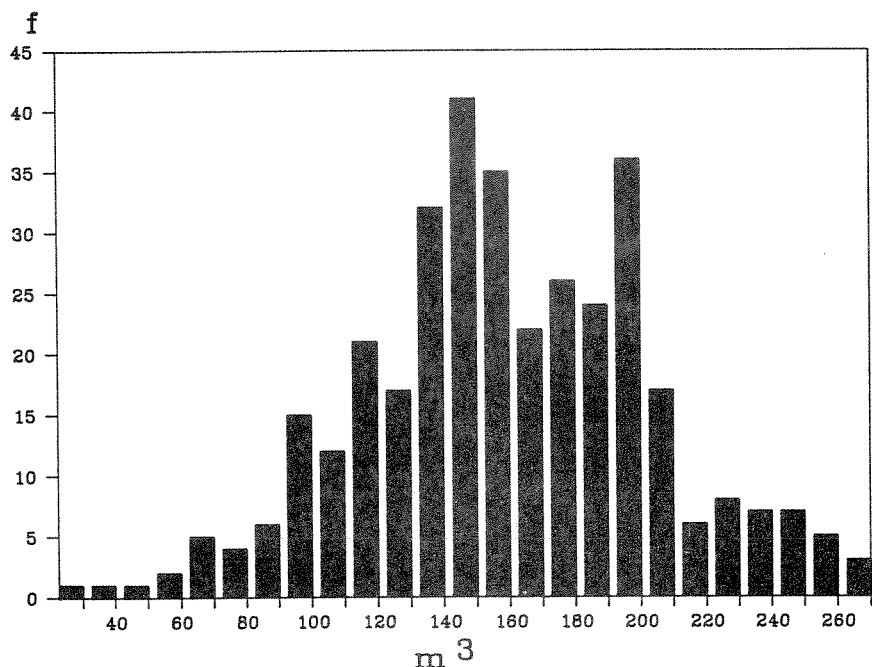


Fig. 1. Normalfördelning av dygnsflöden av avloppsvatten från Berol Nobel, uppmätt över ett år.

I tabell 3 i huvudrapporten är koncentrationen av EOX angivet som <0.08 mg/l, medan detektionsgränsen för EOCl och EOBr i appendix 9 är angivet som 10-20 resp. 1-2 µg/l. Anledningen till denna oöverensstämmelse är att blindproverna av extraktionsmedlet hexan visade låga men varierande halter av EOX. Koncentrationerna i avloppsvattenextrakten var inte högre än i blindprovet och därför har denna koncentration angivits som högsta värde.

Vid undersökningen av bioackumuleringspotential analyserades också applikationszonen på tunn-skittsplattan. I denna återfanns inga organiska komponenter från avloppsvattnet. (sid. 9).

Vid toxicitetstesten med *Nitocra spinipes* efter nedbrytning kunde LC_{50} -värdet inte bestämmas. Vid den högsta testade koncentrationen (2 %) var dödligheten 8%.

1.3. Kompletteringar

Bioackumuleringspotensial

På grund av den höga halten av potentiellt bioackumulerbara substanser beslutades att också avloppsvattnet efter nedbrytning (35 dygns nedbrytbarhetstest) skulle analyseras. Resultaten av bägge testerna redovisas i tabell 1. Eftersom avloppsvattnet vid nedbrytbarhetstesten späddes 50 ggr. har koncentrationerna i de olika fraktionerna efter nedbrytning multiplicerats med 50 för att motsvara koncentrationerna i icke utspätt avloppsvatten.

Tabell 1. Resultat av tunn-skittskromatografisk analys av potentiellt nedbrytbara substanser i avloppsvatten från Berol Nobel, före och efter nedbrytning (mg/l).

Extrakt	Före TLC-fraktionering	Fraktion 1, applikationszon	Fraktion 2, $\log P_{ow} > 5$	Fraktion 3, $\log P_{ow} 3-5$
Före nedbr. Surt	15.3	i.p.	2.5	12.1
Före nedbr. Basiskt	1.1	i.p.	i.p.	i.p.
Efter nedbr. Surt+basiskt	55	i.p.	2.5	0.5

Avloppsvattenextraktet efter nedbrytning innehöll mer organiska substanser än före nedbrytning. Detta kan förklaras med att kromatograferbara ämnen bildats vid nedbrytningen. Innehållet av potentiellt bioackumulerbara substanser var emellertid lågt efter nedbrytning. I fraktion 3, med $\log P_{ow} 3-5$ var det en markert reduksjon vid nedbrytning, medan innehållet i fraktion 2 med $\log P_{ow} > 5$ var oförändrat. Värdena efter nedbrytning är emellertid mer osäkra än före, p.g.a. den företagna korrigeringen för utspädning. GC-kromatogram av de olika fraktionerna visas i bilaga 1. Det totala utsläppet av bioackumulerbara ämnen minskade därmed från 2.2 kg/dygn före nedbrytning till 0.47 kg/dygn efter nedbrytning.

Anaerob nedbrytning

Eftersom avloppsvattnet från Berol Nobel genomgår anaerob rening, har frågan om anaerob nedbrytning av de organiska komponenterna i avloppsvattnet rests. En undersökning av hur olika delströmmar påverkar den anaeroba nedbrytningsprocessen har utförts av ANOX AB (Welanders och Svensson 1990). Vid undersökningen testades avloppsvattnen från de kemiska fabrikererna Berol, Neste Oxo och Sekab tillsammans med avloppsvatten från MoDo Cellkraft AB i blandningsförhållanden som är realistiska för reningsanläggningen. Resultaten ger ingen information om hur enskilda komponenter i

avloppsvatten från Berol bryts ned i den anaeroba processen, men COD reduktionen för blandningarna var genomgående 70-75% och i rapporten konkluderas det att: "De delströmmar som normalt behandlas i den anaeroba reningen vid MoDo har alla en mycket god anaerob nedbrytbarhet och de bör inte orsaka några problem i anläggningen." ANOXs rapport (utan bilagor) återfinns i bilaga 2 .

2. Neste Oxo

2.1. Rättelser till huvudrapporten

Følgande rättelser skal göras:

Sid. 5. Under pkt. 1.3. Provbekhandling: Dygnsproverna surgjordes med H_2SO_4

Sid. 8: I tabelltexten till tabell 2 skall det stå totalt organiskt kol, och H_2SO_4 i stället för HCl.

Sid 22. (Appendix 2): P_{ow} för fraktion II och III är ombytta.

2.2. Kommentarer till huvudrapporten

Vid undersökningen av bioackumuleringspotential analyserades också applikationszonen på tunn-skiktspattan. I denna återfanns inga organiska komponenter från avloppsvattnet. (sid. 9).

I tabell 3 i huvudrapporten är koncentrationen av AOX angivet som <3 mg/l, medan detektionsgrän-sen är satt till 1 μ g/l. Anledningen till denna oöverensstämmelse är att blindproverna av extraktions-medlet hexan visade varierande halter av AOX. Koncentrationerna i avloppsvattenextrakten var inte högre än i blindprovet och därför har denna koncentration angivits som högsta värde.

2.3. Kompletteringar

Provtagning

Flødet av avloppsvatten mättes med en magnetisk flødesmätare. Provet togs ut med en flødesstyrd kolyprovtagare. Flødet registrerades med ett summerande räkneverk som avlästes dagligen.

Provbekhandling

På grund av avloppsvattnets höga halt av organiskt material surgjordes och dekanterades det efter provtagning. Surgøringen genomfördes med koncentrerad svavelsyra till pH ca. 2. Innan höll vattnet ett pH på ca. 13. Efter omkring 1 timme dekanterades provet varvid man förväntade att ca 50% av de organiska föreningarna skulle avskiljas. I tabell 2 framgår de COD-halter som uppmättes på avloppsvattnet före surgøringen.

Tabell 2. COD före surgøring i dygnsprover från Neste Oxo

Datum	11/6	12/6	13/6	14/6	15/6	16/6	17/6
COD före surgøring	55.9	59.7	67.9	60.6	57.7	57.7	57.7

Med de i tabell 1, sid. 5 i huvudrapporten använda blandningsförhållandena skulle veckoblandprovet innehålla 59.5 g/l COD före dekantering. Enligt tabell 3, sid. 5, innehöll provet 38 g/l COD efter dekantering vilket ger en avskiljningsgrad på 36%. I samma tabell anges pH-värdet på det surgjorda vattnet till 1.3. Under provtagningsveckan uppmättes pH-nivåer mellan 12.7 och 13.1.

Ledningsförmågan på de surgjorda dygnsproverna varierade mellan 4300 och 7920 mS/m medan veckoblandprovet uppmättes till 3300 mS/m. Ett normalt värde på Neste Oxos avloppsvatten till bioreningen är ca. 8000 mS/m. Anledningen till förändringen i pH är troligtvis den fasuppdelning som skedde efter surgöring och frysning. När provet tinades hadde ett ytskikt av fettsyror bildats, detta bör ha medfört en sänkning av pH-värdet i vattenfasen. Vid neutralisering återgick fettsyrorna i lösning.

Bioackumuleringspotential

På grund av den höga halten av potentiellt bioackumulerbara substanser beslutades att också avloppsvattnet efter nedbrytning (35 dygns nedbrytbarhetstest) skulle analyseras. Resultaten av bägge testerna redovisas i tabell 3. Eftersom avloppsvattnet vid nedbrytbarhetstesten späddes 100 ggr. har koncentrationerna i de olika fraktionerna efter nedbrytning multiplicerats med 100 för att motsvara koncentrationerna i icke utspädd avloppsvatten.

Tabell 3. Resultat av tunnskikt-kromatografisk analys av potentiellt nedbrytbara substanser i avloppsvatten från Neste Oxo, före och efter nedbrytning (mg/l).

Extrakt	Före TLC-fraktionering	Fraktion 1, applikationszon	Fraktion 2, log P _{ow} >5	Fraktion 3, log P _{ow} 3-5
Före nedbr. Surt	2926	i.p.	204	990
Före nedbr. Basiskt	12	i.p.	i.p.	i.p.
Efter nedbr. Surt+basiskt	570	i.p.	5	370

Innehållet av potentiellt bioackumulerbara substanser reducerades vid nedbrytningen. Reduktionen var störst i den mest lipofila fraktionen (fraktion 2) som minskade med 98%. I fraktion 3, med log P_{ow} 3-5 var minskningen 63%. Värdena efter nedbrytning är emellertid mer osäkra än före, p.g.a. den företagna korrigeringen för utspädning. GC-kromatogram av de olika fraktionerna visas i bilaga 3. Det totala utsläppet av bioackumulerbara ämnen minskade därmed från 12.4 kg/dygn före nedbrytning till 3.9 kg/dygn efter nedbrytning.

Anaerob nedbrytning

Eftersom avloppsvattnet från Neste Oxo AB genomgår anaerob rening, har frågan om anaerob nedbrytning av de organiska komponenterna i avloppsvattnet rests. En undersökning av vilken effekt den anaeroba reningen har på Nestes avloppsvatten har utförts av ANOX AB (Welanders och Svensson 1991). Vid undersökningen testades avloppsvattnet från Neste separat i en anaerob reningsanläggning driven under samma betingelser som MoDo:s fullstora anläggning. ANOXs rapport återfinns i bilaga 4.

Avloppsvattnet från Neste Oxo togs ut under normal drift den 25/7-90. COD-halten var ca. 62 g/l. Reduktionen av COD och BOD kan enligt ANOX undersökning förväntas vara 50 respektive 90%. Ättiksyrahalten ut från systemet var låg under hela försöket vilket visar att den anaeroba behandlingen kunde arbeta ostört vid aktuellt blandningsförhållande, 2% inblandning. Under normal drift är inblandningen 0.1-0.2%.

Vid analys av potentiellt bioackumulerbara ämnen före och efter nedbrytning fann VVL att alla toppar som återfanns i zonen med $\log P_{ow}$ mellan 3-5 även fanns i zonen med $\log Pow < 3$. Dessa skulle då enligt VVL:s antagande släpa efter och inte kunna anses vara ämnen som är potentiellt bioackumulerbara. Det konkluderas därför att avloppsvattnet inte innehåller potentiellt bioackumulerbara ämnen. Detta, liksom de redovisade kromatogrammen, avviker starkt från vad som funnits vid denna undersökning (Se tabell 2 och bilagorna 3 och 4, samt appendix 2 i huvudrapporten).

3. SEKAB

3.1. Rättelser till huvudrapporten

Følgande rättelse skal göras:

Sid. 7: I tabelltexten till tabell 2 skall det stå totalt organiskt kol

3.2. Kommentarer till huvudrapporten

Vid genomgången diskuterades om avloppsvattnets innehåll av ättiksyra, som uppges vara 7-10 g/l, kan vara orsaken till de observerade gifteffekterna. Vid EC₅₀-värdet för effekter på algen *Selenastrum capricornutum*, som var 0.67%, skulle altså ättiksyrekoncentrationen vara 47-67 mg/l. Eftersom testen utfördes vid neutalt pH-värde förelåg ättiksyran som acetat. En giftighetstest med natriumacetat visade ingen växthämning på *Selenastrum* vid koncentrationer upp till 320 mg/l. Andra ämnen bör därför vara orsak till gifteffekten på alger i avloppsvattnet.

4. Referanser

Welander, T och P. Svensson 1990: Labstudie av den anaeroba reningen vid MoDo Cellkraft AB, Domsjö Fabriker. ANOX AB, Lund, 26 s.+bilagor.

Welander, T, och P. Svensson 1991: Undersökning av anaerob nedbrytbarhet hos processavloppsvatten från Neste Oxo AB. ANOX AB, Lund, 6 s. +bilagor.

BILAGA 1

Bioackumuleringstest av avloppsvatten från Berol Nobel efter nedbrytning



**SENTER FOR
INDUSTRIFORSKNING**
Center for Industrial Research

Berol Nobel
Ørnskøldsvik

Att.: T. Källqvist, NIVA

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING	
J. nr.	1303/91
Sak nr.	
Mottatt:	2.5.91

Rapport

Deres ref.

Vår ref.
BHO/kmh

Direkte innvalg
+47 2 45 28 24

Dato
29.04.1991

Oppdragets tittel

Bestemmelse av potensielt bioakkumulerbart materiale i en vannprøve etter nedbryting

Oppdrag nr
11440-013
910206-102

Den 6.2.91 ble det mottatt fra NIVA en prøve med avløpsvann etter nedbrytning. Potensielt bioakkumulerbart materiale skulle bestemmes med tynnsjikt-kromatografi og gasskromatografisk analyse med flammeionisasjonsdetektor (FID).

Analysemetode (se vedlegg).

Det bemerkes at surt og basisk ekstrakt er slått sammen før tynnsjikt-kromatografi.

Resultater

GC-kromatogrammene etter TLC viser noen få topper i det bioakkumulerbare området, dvs. $P_{ow} > 10^3$. Verdiene er lave og usikkerheten blir stor ved multiplisering med fortynningsfaktoren 50 som prøven er blitt fortynnet med ved nedbrytningstesten.

Ekstrakt	Før TLC fraksjonering	Fraksjon 1 applikasjonsone	Fraksjon 2 $P_{ow} > 10^5$	Fraksjon 3 $P_{ow} 10^3-10^5$
Surt, bas.	1.1×50 = 55 mg/l	i.p.	0.05×50 = 2.5 mg/l	0.01×50 = 0.5 mg/l

i.p. ikke påvist

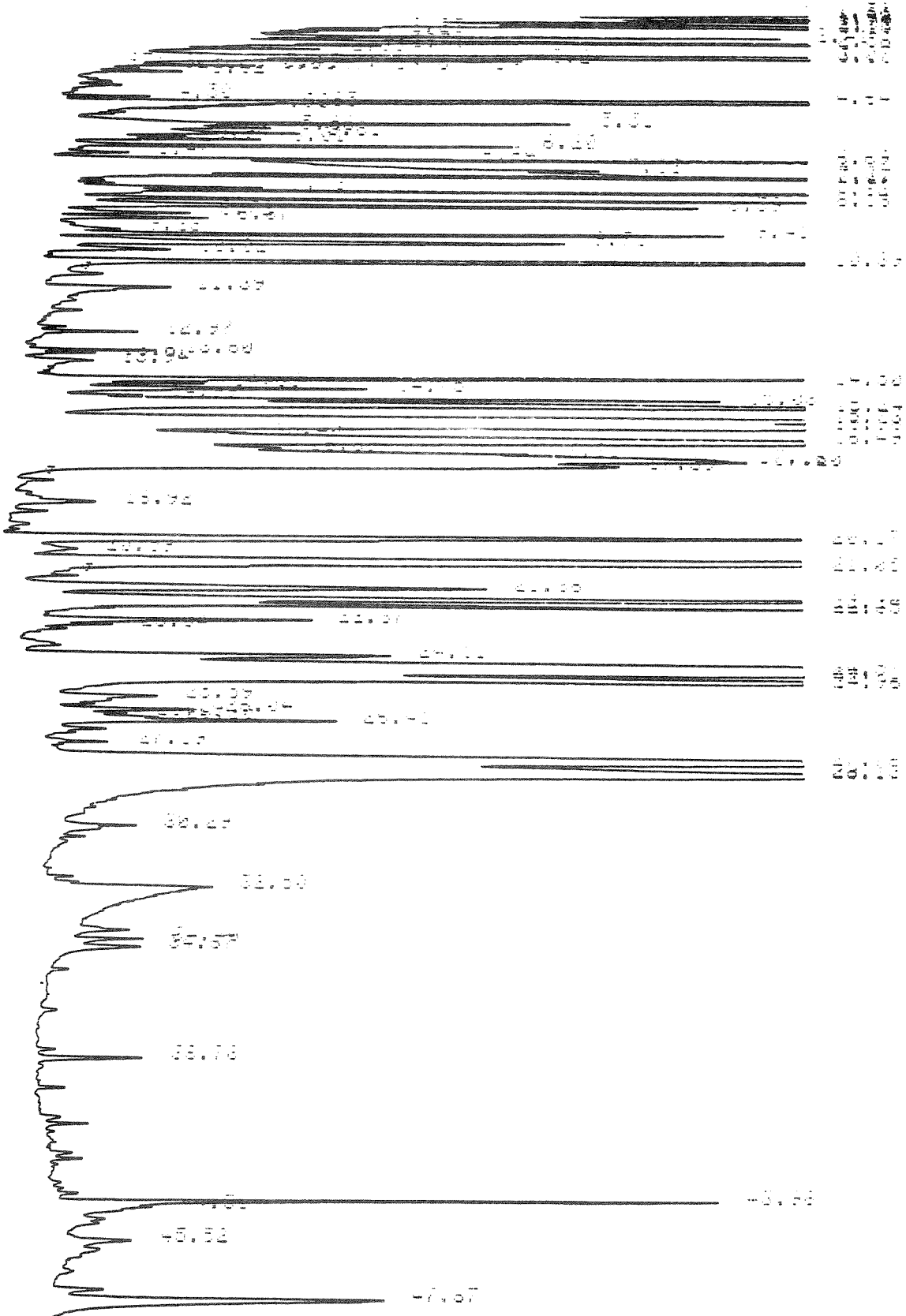
xx fortynningsfaktor

Med vennlig hilsen
SENTER FOR INDUSTRIFORSKNING

Arne Lund Kvernheim
Arne Lund Kvernheim

Berit Holestøl
Berit Holestøl

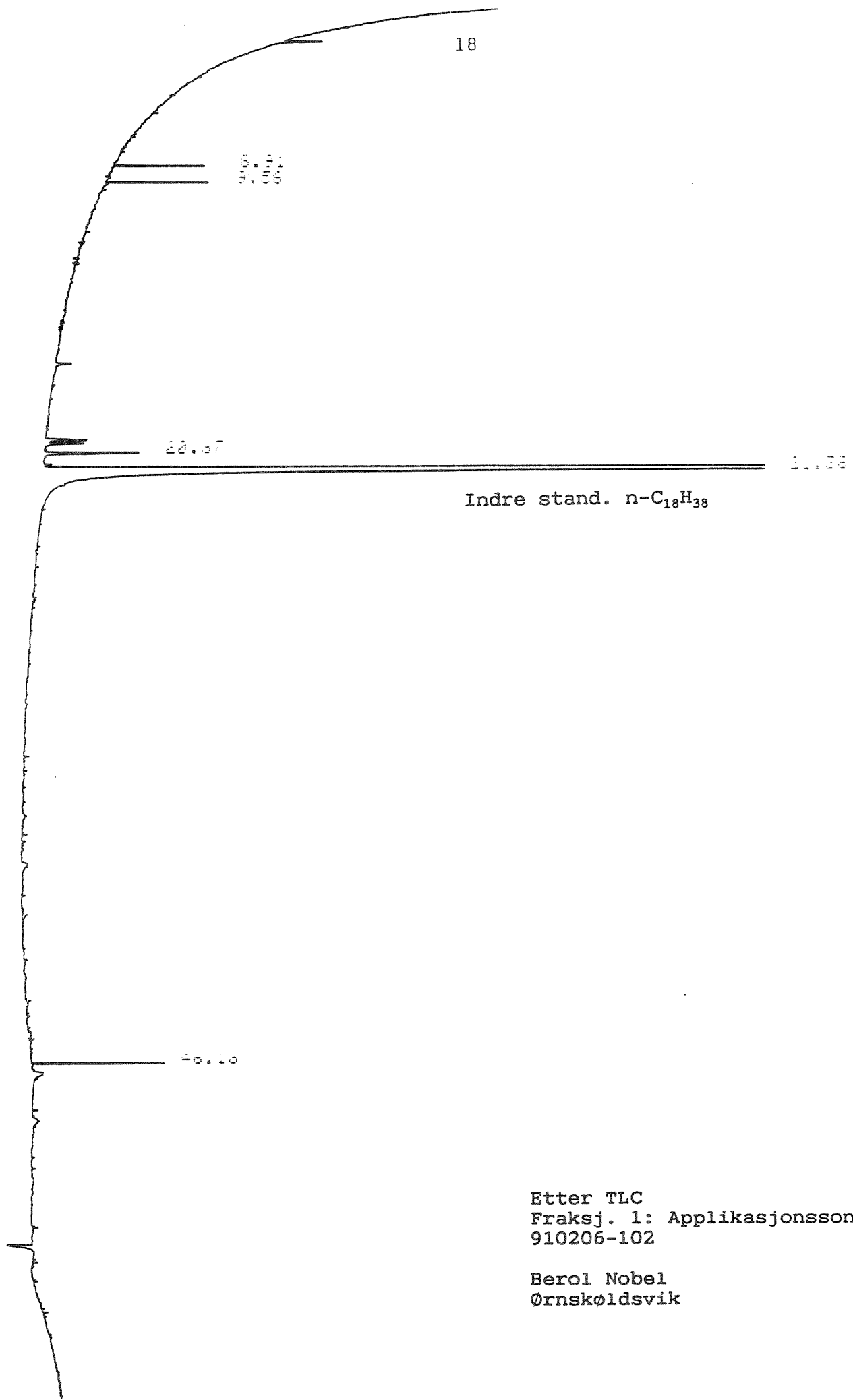
Vedlegg



139

Før TLC
Etter nedbrytning
910206-102

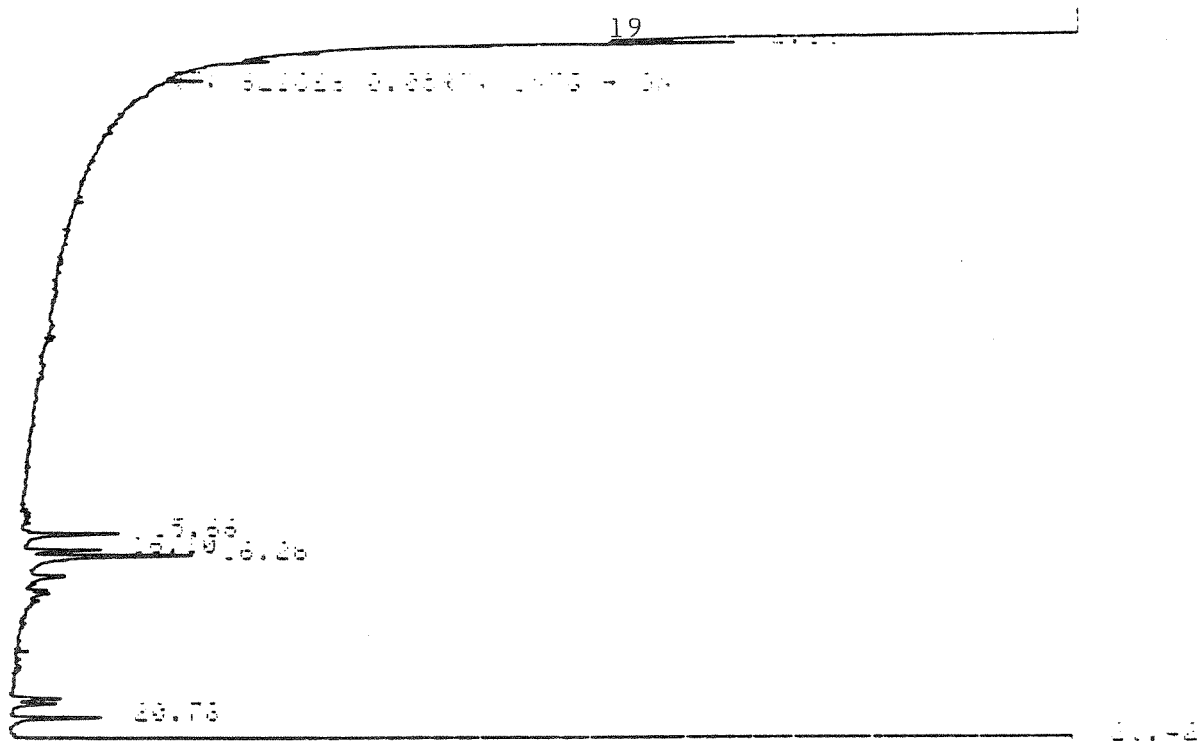
Berol Nobel
Ørnskøldsvik



Etter TLC
Fraksj. 1: Applikasjonsone
910206-102

Berol Nobel
Ørnskøldsvik

19

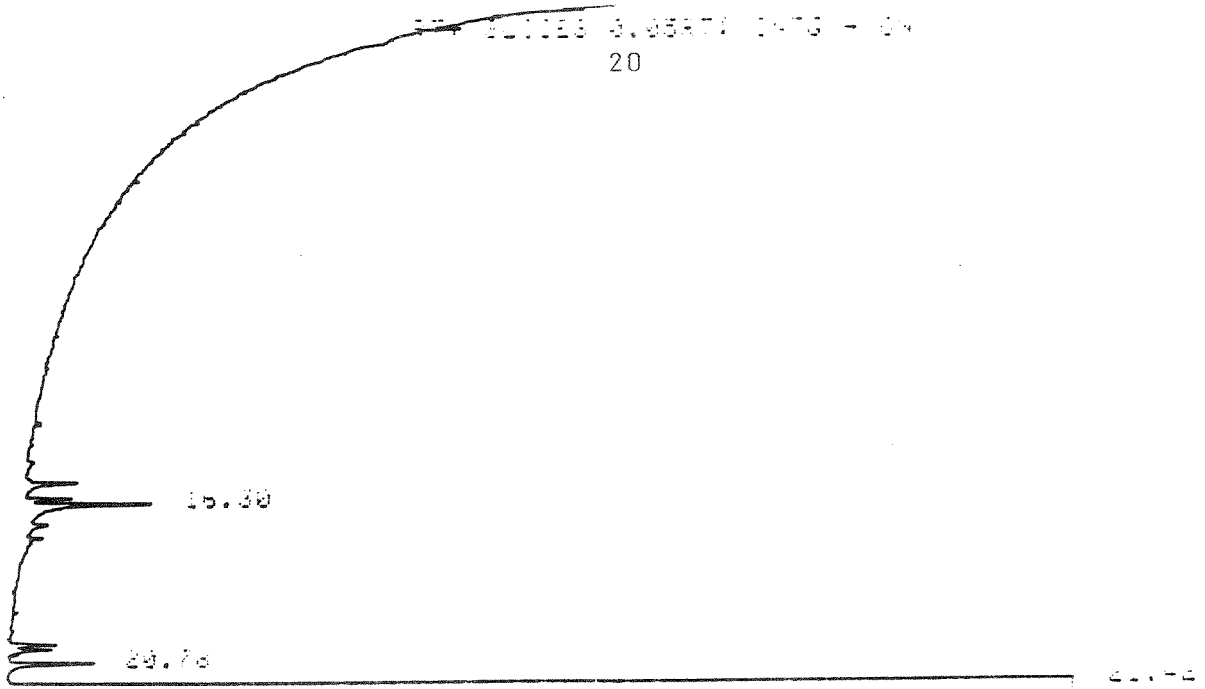


Indre stand. n-C₁₈H₃₈

Etter TLC
Fraksjon 2: P_{ow} > 10⁵
Etter nedbrytning
910206-102

Berol Nobel
Ørnskøldsvik

133



Indre stand. n-C₁₈H₃₈

Etter TLC
Fraksjon 3: P_{ow} 10³-10⁵
Etter nedbrytning
910206-102

Berol Nobel
Ørnskøldsvik

Vedlegg

METODE FOR BESTEMMELSE AV POTENSIELT BIOAKKUMULERBARE SUBSTANSER.

Surt ekstrakt

Vannprøven ble først ekstrahert 2 ganger med heksan ved pH ca.2 (justert med svovelsyre). Eventuell emulsjon ble fjernet ved utsalting med natriumklorid. Ekstraktene ble kombinert, vasket med vann pH ca.2 og tørket med natriumsulfat. Ekstraktet ble oppkonsentrert til lite volum, (1-5ml.) analysert gasskromatisk og viderefraksjonert på tynnsjikt (TLC) i tre fraksjoner.

I Fraksjon: Applikasjonssone

II " : $10^5 > P_{ow} > 10^3$

III " : $P_{ow} > 10^5$

Basisk ekstrakt

Den sure vannprøven ble gjort basisk med natriumhydroksyd-pastiller til pH ca.11 og ekstrahert 2 ganger med heksan. Heksanekstraktet ble vasket med vann pH ca.11 og forøvrig ble den samme fremgangsmåten fulgt som for det sure ekstraktet.

Lipofile eller potensielt bioakkumulerbare organiske forbindelser ble bestemt ved tynnsjiktskromatografi av heksanekstrakter av vannprøvene. Metoden er en tillempling av en metode utarbeidet av Lars Renberg et al.¹ Substanser med en fordelingskonstant oktanol/vann $P_{ow} > 10^3$ ble regnet som potensielt bioakkumulerbare. Fraksjonene ble utskrapet og ekstrahert med aceton/hexan (1:1) 3 ganger. De samlede Aceton/hexan-ekstraktene ble ristet med vann pH ca.2 for surt ekstrakt, med vann pH ca.11 for basisk ekstrakt og vann/acetonfasen ble skilt fra. Heksanekstraktet ble vasket med vann (surt for surt ekstrakt, basisk for basisk ekstrakt) og tørket med natriumsulfat.

Den potensielt bioakkumulerbare mengden i hvert ekstrakt ble bestemt ved gasskromatografisk analyse med flammejonisasjonsdetektor (FID). Arealet av de enkelte toppene relatert til en ytre standard $C_{18}H_{38}$ ga et mål for mengden organiske kromatograferbare forbindelser. Med kromatograferbare forbindelser menes i dette tilfelle organiske substanser med en molekylvekt opp til ca.500, som kan analyseres gasskromatografisk. Ved beregningen ble det antatt at de potensielt bioakkumulerbare forbindelsene har lik respons med den utvalgte ytre standarden. Vår erfaring er at responsen med FID-detektor for ulike organiske forbindelser kan variere med opptil 50%. Dette betyr at metoden må betraktes som semikvantitativ. Blindprøve ble opparbeidet og kjørt parallelt med prøveekstraktet.

Testbetingelser ved GC-analysen:

Kapillærkolonne, fused silica, DB5,
1.30 m indre diameter.=0,24 mm

Program:

Starttemp.60°C, Henstand 2 min.

Oppvarmingshastighet 5°C

Sluttemp.280°C, Henstand 8 min.

Attn. før TLC 2⁵

Attn. etter TLC 2³

Ytre standard n-C₁₈H₃₈=106,9µg/ml før TLC

Indre standard " " etter TLC

1) Lars Renberg et al., Chemosphere, Vol. 9, 1980, s.683-691.

BILAGA 2

Labstudie av den anaeroba reningen vid MoDo Cellkraft AB

(ANOX)

ANOX AB

Labstudie av den anaeroba reningen vid
MoDo Cellkraft AB, Domsjö Fabriker

Lund 1990-04-22

Thomas Welander
Pernilla Svensson

Bakgrund och syfte

Den anaeroba avloppsreningsprocessen vid MoDo Cellkraft AB, Domsjö fabriker, behandlar såväl olika delströmmar från MoDo:s egen produktion som avloppsvatten från närliggande kemiska fabriker. Processen fungerar normalt bra, men ibland uppstår problem i form av flytslam och därmed följande slamflykt. I denna laboratorieundersökning har inverkan av olika delströmmar och potentiella störsubstanter på processen studerats, med syfte att identifiera vad som är orsaken till störningarna.

Utförande

Försöken utfördes i fyra st parallella kontaktprocesser i labbskala i vilka driften av reningsprocessen vid MoDo simulerades, figur 1. Principen för uppbyggnad och drift av labbuppställningen redovisas i figur 2.

Uppstart. Reaktorerna ympades med slam från MoDo:s anaeroba reninganläggning till en SS-halt på ca 10 g/l och startades upp på rent sulfitlutkondensat vilket utgör huvudelen av avloppsvattnet som behandlas i den fullstora processen. En hydraulisk belastning på ca 0.3 m³/m³d ställdes in (motsvarande en uppehållstid på ca 3.3 d). Under hela försöket tillsattes närsalter till avloppsvattnet i form av NH₄Cl och Na₂HPO₄ till ett COD:N:P-förhållande på 400:5:1.

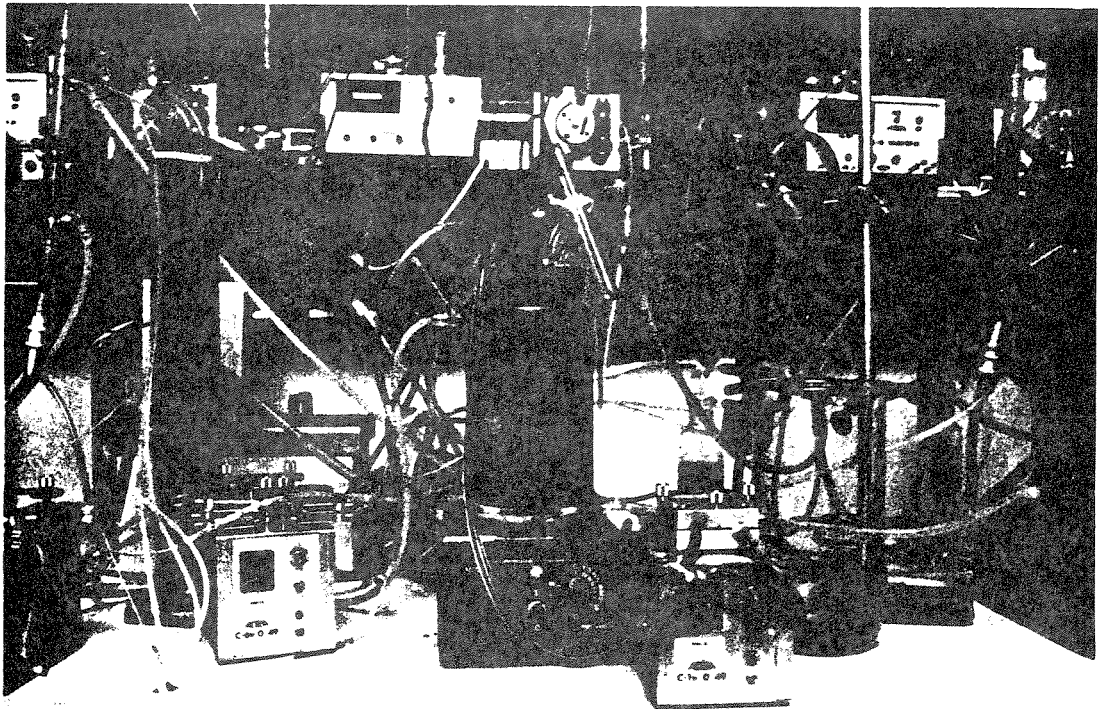
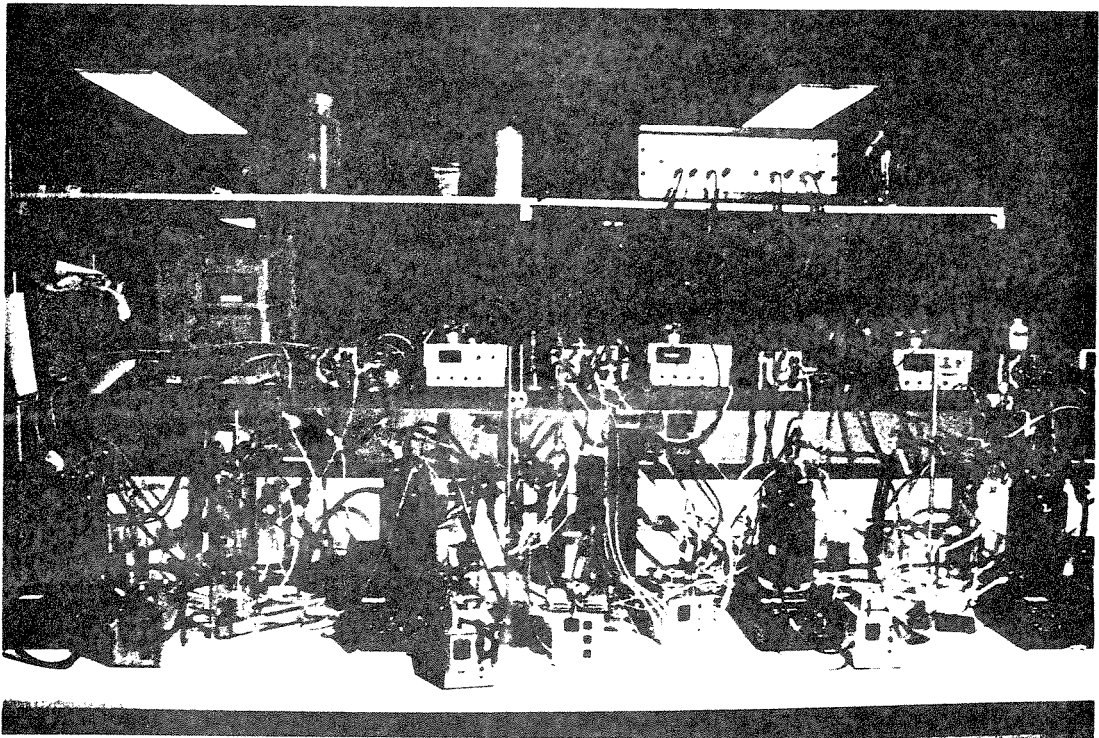
Uppföljning. Behandlingen i reaktorerna följdes upp genom kontinuerlig mätning av flöde och gasproduktion, samt regelbundna analyser av metanol (gaskromatograf, GC), ättiksyra (GC) och löst COD (GF/A-filtrerad och bestämd enl. Dr. Lange) i utgående vatten. Även gassammansättningen analyserades regelbundet (GC) och slamhalten (SS och VSS enl. Svensk Standard) i reaktorerna bestämdes med jämna mellanrum. Förutom dessa analyser följdes försöken också genom noggranna visuella observationer vad avser bl.a. tendenser till skumbildning och flytslam etc. Slammet i reaktorerna mikroskoperades också vid ett antal tillfällen.

Ett antal olika satser av kondensat användes i försöken. COD-analyser på dessa och angivning av under vilka perioder i försöket som de användes redovisas i tabell 1.

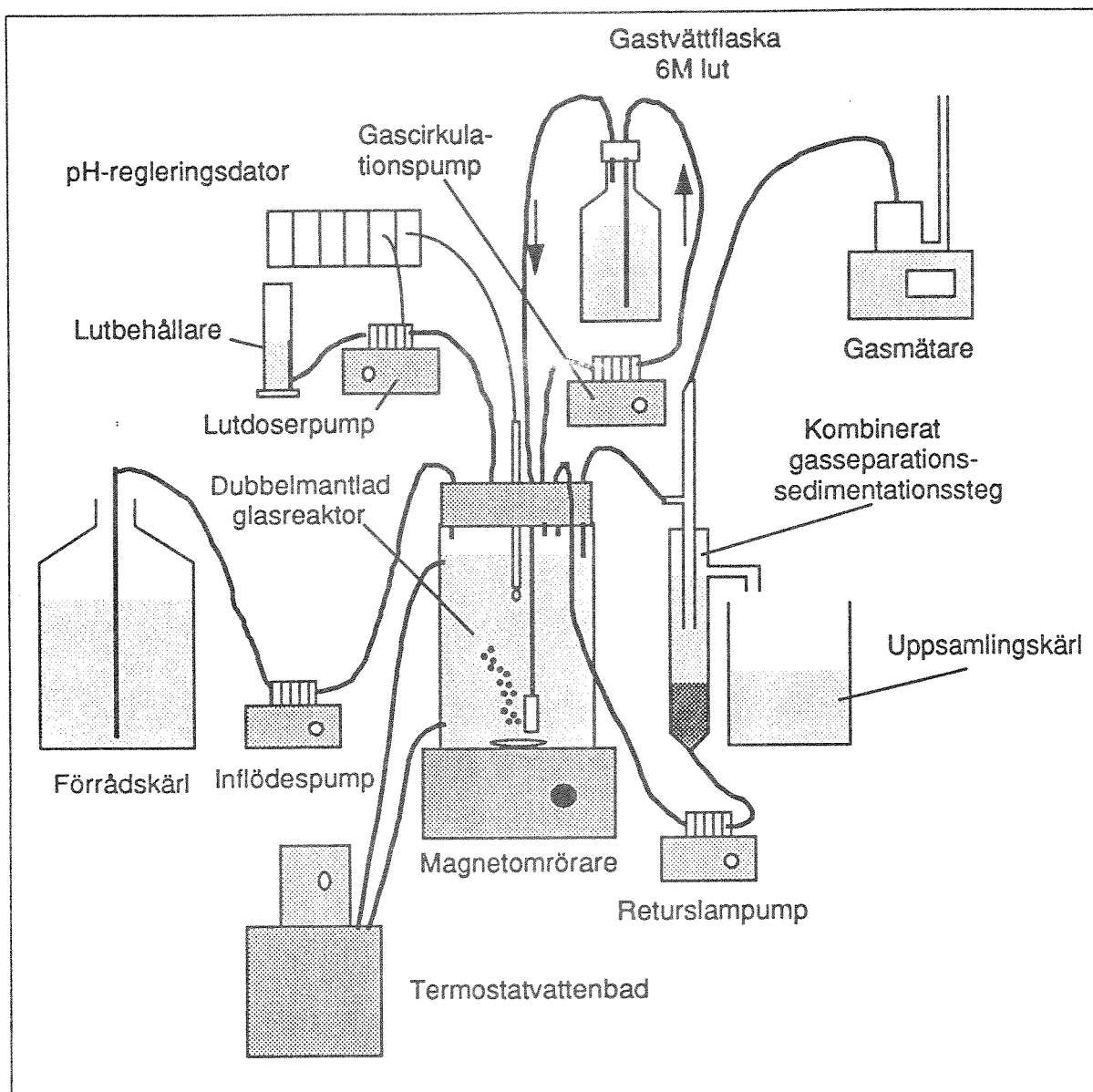
Tabell 1. COD-värden och tidsperiod för användning för olika satser av kondensat

Sats (nr)	COD* (g/l)	Försöksperiod (dag-dag)
1	7.1	1-60
2	7.7	61-133
3	7.0	134-164
4	9.5	165-176
5	6.9	177-213

*total och löst COD var lika för samtliga kondensatsatser.



Figur 1. Övre bilden visar försökupställningen med de fyra anaeroba reaktorerna. Den undre bilden visar en av reaktorerna på närmare håll.



Figur 2. Kontaktprocess i labskala använd i de kontinuerliga försöken. Avloppsvattnet pumpades från ett förrådskärl till den dubbelmantlade glasreaktor, varifrån det fick gå vidare till ett kombinerat gasseparations/sedimentationssteg tillsammans med i reaktorn bildad biogas. I separationssteget avskiljdes först gasen som fick gå ut via en gasmätare. Slammet i utgående vatten fick därefter sedimentera för återföring till reaktorn via en returslampump, medan klarfasen fick bräddas ut till ett uppsamlingskärl. Temperaturen i reaktorn hölls konstant vid 37°C genom cirkulation av tempererat vatten från ett termostatvattenbad genom den yttre manteln på reaktorn och pH upprätthölls vid 7.0 genom kontinuerlig pH-mätning och automatisk titrering med 1M NaOH m.h.a. en dator och en lutdoserpump. För att undvika att bildat svavelväte skulle förgifta processen cirkulerades gasfasen i reaktorn kontinuerligt genom en gastvättflaska innehållande 6M NaOH i vilken huvuddelen av den bildade sulfiden absorberades.

Inblandning av delströmmar. När stabila driftsförhållanden uppnåtts blandades olika delströmmar in i kondensatet. De avloppsvatten som studerades i försöken redovisas i tabell 2 tillsammans med COD-värden för dessa. De olika avloppen toxicitetstestades också genom mikrottoxundersökning, bilaga 1.

Avloppsvatten	tot COD (g/l)	löst COD (g/l)
CTMP-avlopp	11.7	9.6
CTMP-permeat	6.3	6.0
Lutspill C8	1.8	1.7
Berol-avlopp	55.7	53.5
Sekab-avlopp	17.4	17.1
Neste-avlopp	35.3	34.0

Reaktorerna matades med olika blandningar av dessa avloppsvatten enligt tabell 3. För att möjliggöra utvärdering av både korttids- och långtidseffekter av de olika delströmmarna fick dessa försök fortgå under en relativt lång tidsperiod.

Reaktor (nr)	Avloppsvattenblandning	Starttidpunkt (Försöksdygn)
1	Referens, endast kondensat hela försöket	
2	85% Kondensat, 8% Lutspill, 2.6% Berol-avlopp, 3.5% Sekab-avlopp och 0.9% Neste-avlopp	73
3	76.5% Kondensat, 10% CTMP-avlopp, 7.2% Lutspill, 2.4% Berol-avlopp, 3.1% Sekab-avlopp, 0.8% Neste-avlopp	73
	63.7% Kondensat, 25% CTMP-avlopp, 6.0% Lutspill, 2.0% Berol-avlopp, 2.6% Sekab-avlopp, 0.7% Neste-avlopp	85
4	63.7% Kondensat, 25% CTMP-permeat, 6.0% Lutspill, 2.0% Berol-avlopp, 2.6% Sekab-avlopp, 0.7% Neste-avlopp	89

Stötbelastningar. Efter försöken med olika avloppsblandningar genomfördes tester med tillförsel av olika tänkbara störsubstanser/vätskor under kort tid. Dessa försök utfördes på reaktor 1, 2 och 4 eftersom reaktor 3 förolyckats i samband med ett avsiktligt driftsstopp dag 177-184. Reaktorena kördes på de olika avloppsblandningar de gått på tidigare under försöket varefter stötbelastningar med de olika komponenterna enligt nedan genomfördes.

Tabell 4. Olika komponenter som använts i stötbelastningsförsök med angivande av tillsatt mängd, reaktor till vilken stötbelastningen gjorts, samt tidpunkt och längd för stötbelastningen

Komponent	Tillsatsmängd (per 1000 ml avlopp)	Belastnings- periodens längd (h)	Reaktor (nr)	Tidpunkt för stötbelastning (försöksdygn)
Butanol	1.4 ml	24	2	205/206
	10 ml	4	2	206
Epa-vatten	7 ml	24	2	193/194
Etylacetat	1.4 ml	24	3	205/205
Produkt EBS451FQ	0.15 g	24	1	193/194
	1.5 g	4	1	194
Produkt 80000 TS	0.15 g	24	2	210/211
	1.5 g	4	2	211
Tjocklut	1.5 g	24	2	202/203
	10 g	4	2	203
Ättiksyra	1.5 ml	24	3	196/197
	10 ml	4	3	197
CD Tvättvatten 23/1	100 ml	24	1	198, 211
Glykolvatten CD 021/ 024	100 ml	24	2	198/199
Miljövatten 29/1	100 ml	24	3	198/199
Miljövatten 30/1	100 ml	24	3	202/203

Resultat

Uppstartningsfas. Trots att färskt slam från MoDo:s anläggning användes som ymp var aktiviteten låg i början av försöket, vilket tog sig uttryck i en låg gasproduktion, figur 5, 11, 17, 23. Ättiksyraomvandlingen till metan tycktes vara hastighetsbegränsande eftersom höga ättiksyrahalter förelåg i utgående vatten, figur 6, 12, 17, 23. Däremot kunde ingen metanol detekteras under uppstarten och inte heller under resten av försöket vilket visar att metanolomvandlingen gick betydligt snabbare, vilket är som förväntat. Gasproduktionen tilltog successivt under uppstarten och efter ca 50 dygn var uppstarten fullbordad. Ättiksyrahaltererna hade då sjunkit till låga värden och utgående COD-halter hade stabiliserat sig på en minimal nivå, figur 7, 13, 18, 24. COD-reduktionen i reaktorerna låg i detta läge på ca 60% och steg till ca 70% efter byte av kondensatsats dag 61.

Reaktorerna tappade relativt mycket slam under uppstarten, men mot slutet av perioden (fr.o.m. ca dag50) stabiliserades slamhalterna i reaktorerna, med undantag för reaktor 1, på en nivå på 4-5 g SS/l och slamhalterna låg sedan inom detta intervall under hela försöket. Slamhalten i reaktor 1 var lägre, ca 3 g/l, fram till ca dag 100, varefter den stabiliserades på samma nivå som för övriga reaktorer. Efter det att denna nivå nåtts utgjorde VSS nära nog exakt 90% av SS vid alla mätningar som gjordes. Mikroskoperingar visade att flockstrukturen hos slammet i reaktorerna var snarlik den i det ursprungliga ympmaterialet och att även mikrofloras sammansättning var utseendemässigt mycket likartad med ympens, bilaga 2: figur A, B. Slammets innehåll av oorganiska fällningar tycktes dock vara väsentligt lägre i labreaktorerna än i ympmaterialet från den fullstora anläggningen, vilket också återspeglas i den höga andelen VSS i slammet.

Sammansättningen hos den bildade biogasen var relativt konstant under hela försöket. Metanhalten låg på 91-94% och övrig gas utgjordes av 2-6% CO₂, 3-5% N₂ och <0.6% H₂S. De låga H₂S och CO₂-nivåerna visar att gastvättningssystemet fungerade bra.

Inblandning av delströmmar. Ingen av de testade avloppsvattenblandningarna visade upp någon form av störning på reningen. Inblandning av de kemiska avloppsvattnen, CTMP-avlopp och CTMP-permeat gav en ökad gasproduktion, figur 11, 17, 23, vilket givetvis har sin förklaring i den ökade tillförseln av organiskt material som framförallt de kemiska avloppen bidrog med. Att dessa hade en mycket god nedbrytbarhet framgår tydligt av att COD ut från reaktor 2 var lägre än för reaktor 1 trots att inblandningen av kemiska vatten i kondensatet gav en betydande ökning av ingående COD. Genomsnittliga COD-reduktioner (beräknade utifrån total COD in och löst COD ut) och metanutbyten för de fyra reaktorerna under perioden dag 90-130 redovisas i tabell 5. Ur dessa värden och COD-belastning och ingående COD kan nedbrytbarheten för rent CTMP-avlopp och CTMP-permeat beräknas. Denna beräkning visar att ca 71% av COD i CTMP-avloppet och 52% av COD i permeatet avskiljdes i behandlingen. Detta antyder att nedbrytbarheten hos den COD som tas bort i ultrafiltreringen i själva verket skulle vara mycket god. I själva verket ligger förklaringen snarare i att beräkningarna gjorts utifrån löst COD ut ur reningen. En stor andel av den COD som kan avskiljas med ultrafiltrering utgörs av dispergerade extraktivämnen som passerar en

anaerob reningsprocess men går att filtrera bort med ett vanligt glasfiberfilter efter behandlingen. Reaktor 3 visade i överensstämmelse med detta upp ett betydligt mycket grumligare utgående vatten än övriga reaktorer. Att COD-bestämningen utfördes på filtrerade prover är också en av anledningarna till att de beräknade metanutbytena är väsentligt lägre än det teoretiska värdet 0.35 Nm³/kg COD reducerad. Ett annat bidrag till detta är den COD som avskiljdes genom svavelreduktionen och absorptionen av H₂S i tvättflaskorna.

Mikroskopering av slammet i de olika reaktorerna visade att flockstrukturen och mikrofloras utseende inte förändrats nämnvärt av belastningen med de olika avloppsblandningarna. En skillnad var dock att betydande mängder med fiber kunde iaktas i reaktor 3 till vilken CTMP-avlopp tillförts, bilaga 2: figur C, D, E, F.

Reaktor (nr)	COD-reduktion (%)	Metanutbyte (Nm ³ /kg COD red)
1	70	0.22
2	75	0.21
3	73	0.23
4	73	0.23

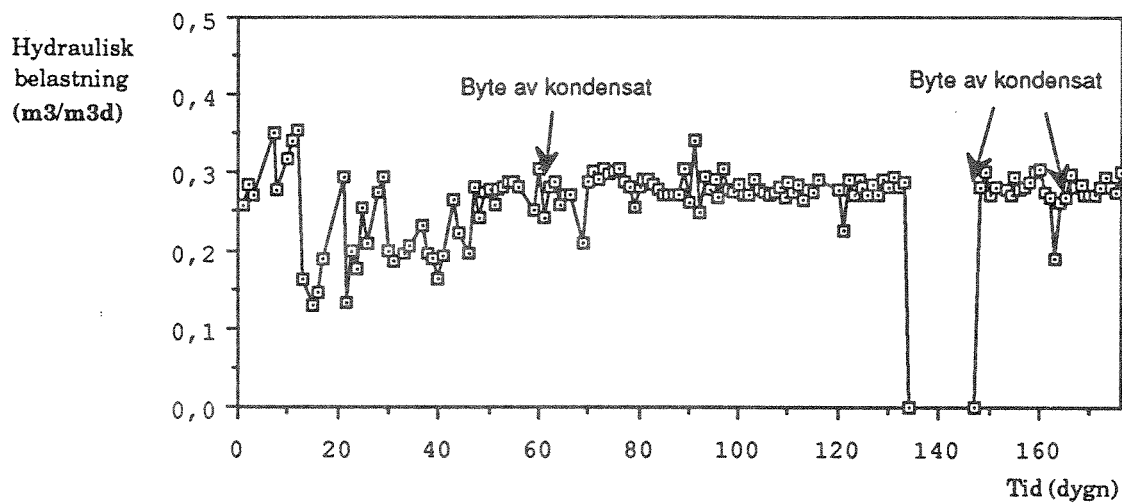
Sammanfattningsvis kan konstateras att ingen av de studerade avloppsblandningarna gav upphov till den typ av problem som ibland uppstår i den fullstora processen och att samtliga delavlopp uppvisade en god nedbrytbarhet. Blandningen inkluderande CTMP-avloppet gav dock ett grumligare och mer susprikt utlopp än övriga blandningar.

Stötbelastningar. Effekter av de olika stötbelastningarna på driftresultaten framgår av figur 27-38. Som framgår av dessa kurvor gav flera av de testade komponenterna effekt på reningen i form av ökad gasproduktion, vilket helt enkelt beror på den ökade tillförseln av organiskt material till processerna. Ingen stötbelastning gav dock någon inhibering av processerna. Två av de testade komponenterna gav däremot upphov till fenomen liknande de som beskrivits för den fullstora anläggningen. CD Tvättvatten 23/1 och produkt 80000TS gav en tydlig skumbildning som medförde flytslamproblem både i reaktorerna och i sedimentationsstegen. CD Tvättvatten matades till reaktor 1 under dygn 198. Trots att reaktorn efter detta dygn kördes vidare på normal avloppsblandning kvarblev skummet i ca en veckas tid. När skummet försvunnit upprepades stötbelastningen under dygn 211 varvid ny skumbildning kunde konstateras. Produkt 80000 TS gav upphov till en likartad skumbildning. Mikroskoperingar före och efter den

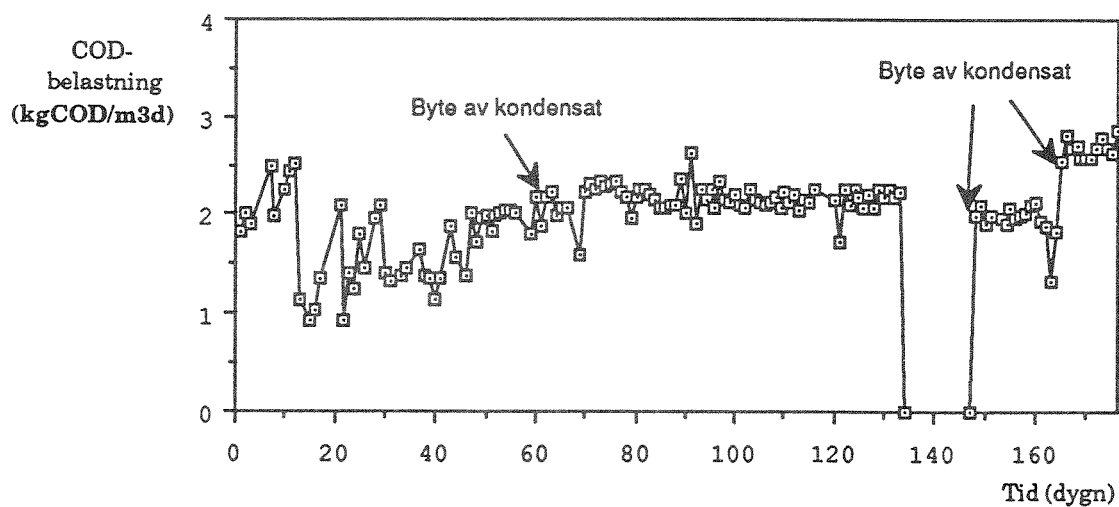
första stöbelastningen med CD Tvättvatten 23/1 antydde också att flockstorleken i reaktorn minskat, vilket kan tyda på att komponenter i tvättvattnet delvis löst upp flockarna, bilaga 2: figur G,H.

Slutsatser

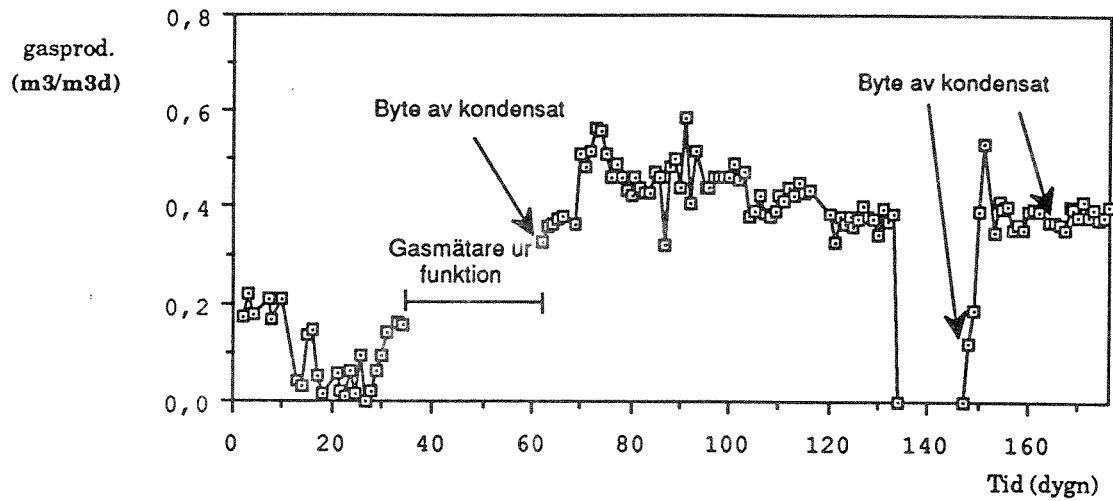
De delströmmar som normalt behandlas i den anaeroba reningen vid MoDo har alla en mycket god anaerob nedbrytbarhet och de bör inte orsaka några problem i anläggningen. De problem som tidvis uppkommer kan med stor sannolikhet härledas till tillfälliga stöbelastningar av substanser med skumstabiliserande egenskaper från kemisk industri. Dessa stötar ger upphov till skumbildning och flytslambildning. I denna undersökning har CD Tvättvatten och Produkt 80000 TS visat sig ge sådana effekter.



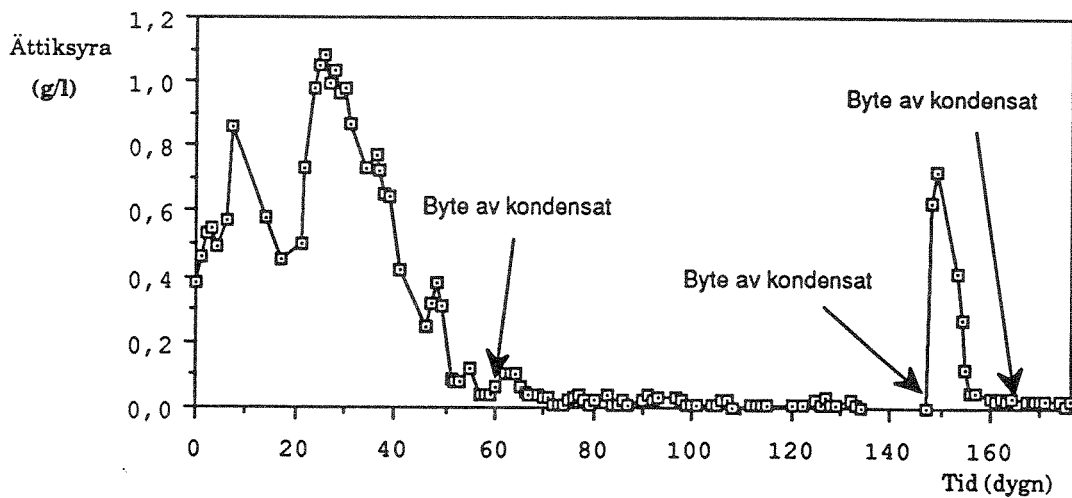
Figur 3. Hydraulisk belastning plottad mot tiden för reaktor 1.



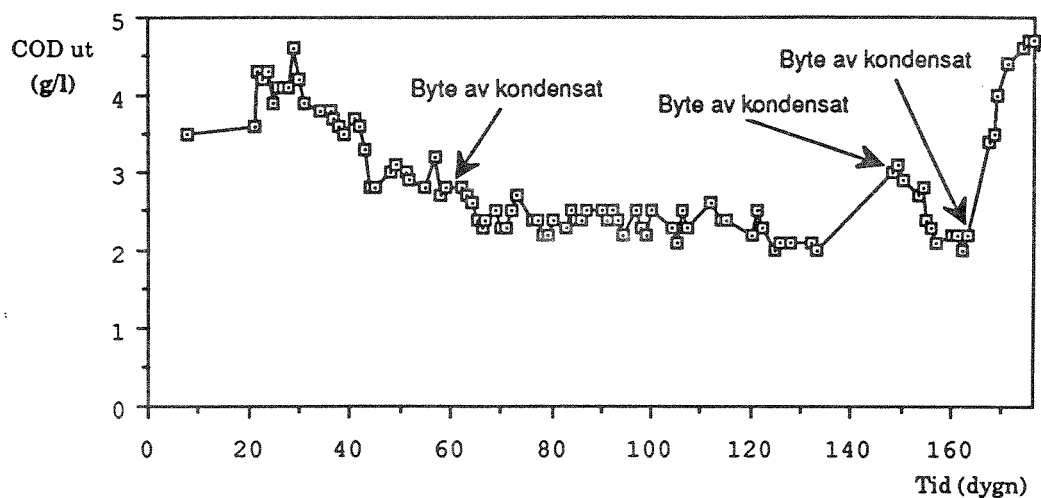
Figur 4. COD-belastning plottad mot tiden för reaktor 1.



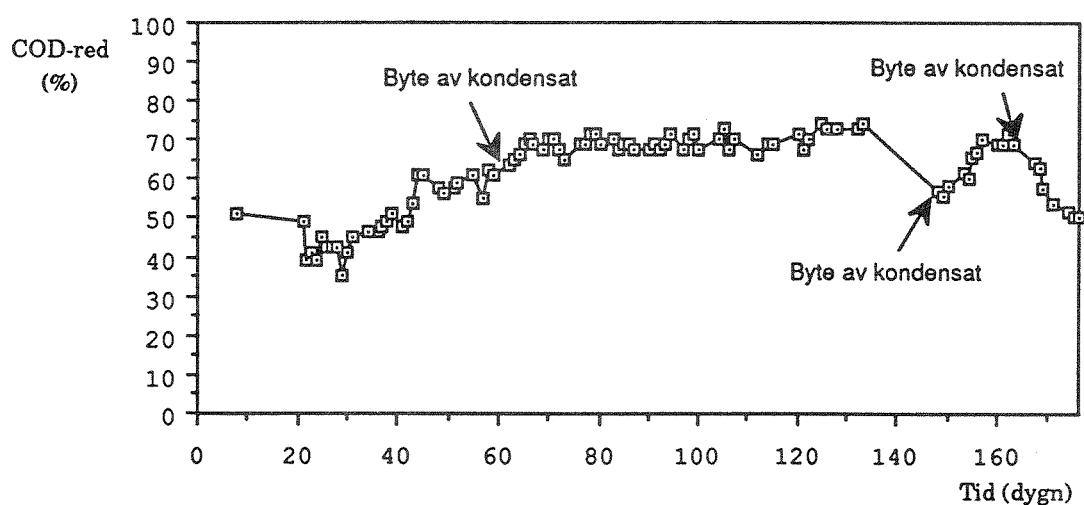
Figur 5. Gasproduktion plottad mot tiden för reaktor 1.



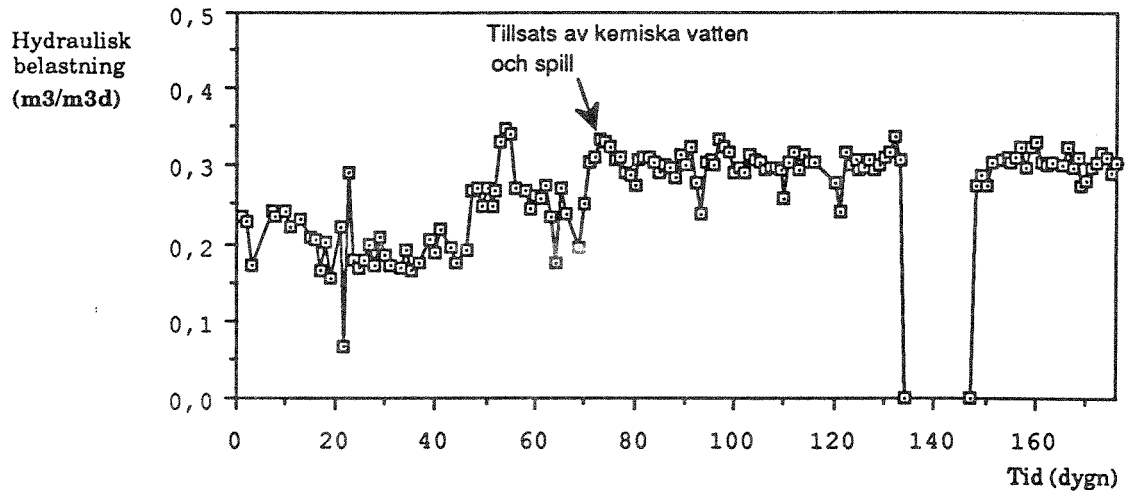
Figur 6. Ättiksyrahalt ut från reaktor 1 plottad mot tiden.



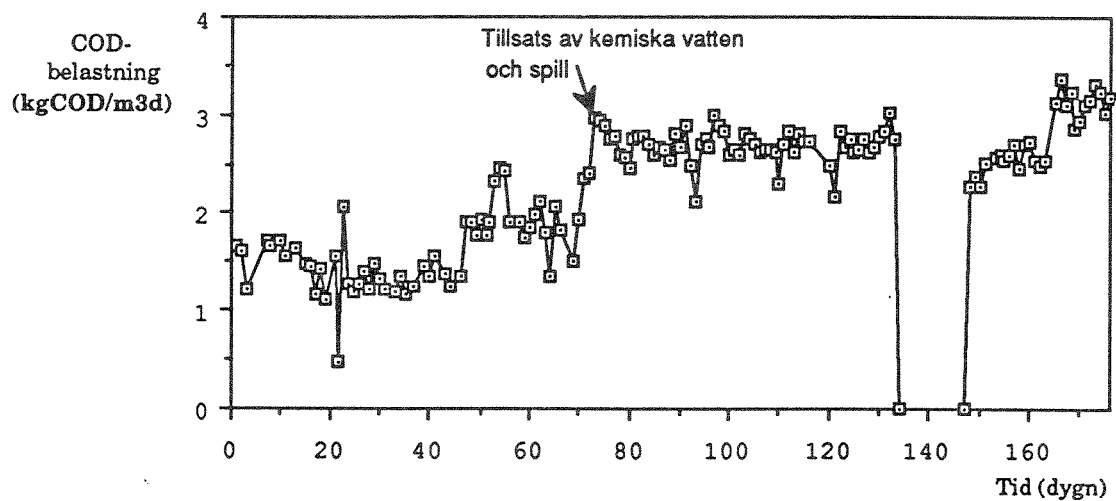
Figur 7. Löst COD-halt ut från reaktor 1 plottad mot tiden.



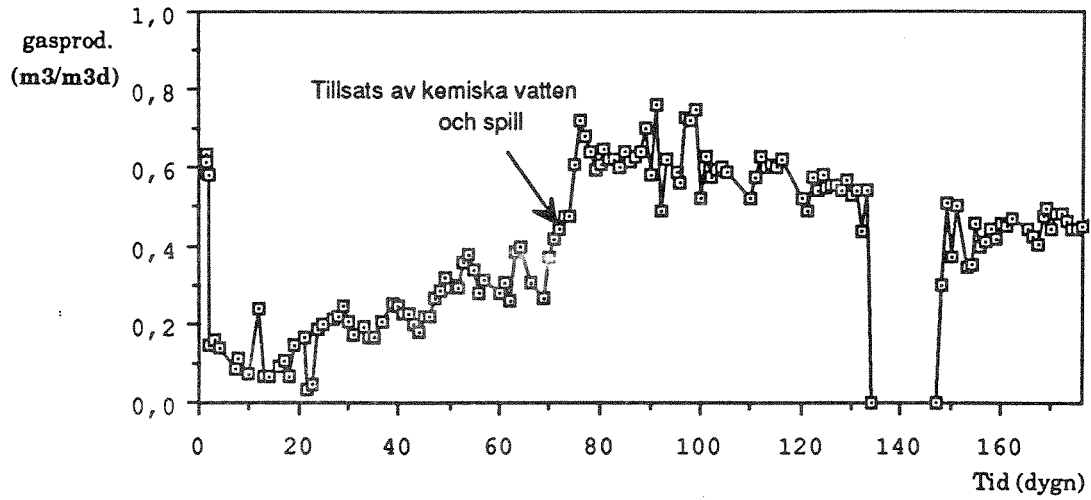
Figur 8. COD-reduktion (tot in/löst ut) i reaktor 1 plottad mot tiden.



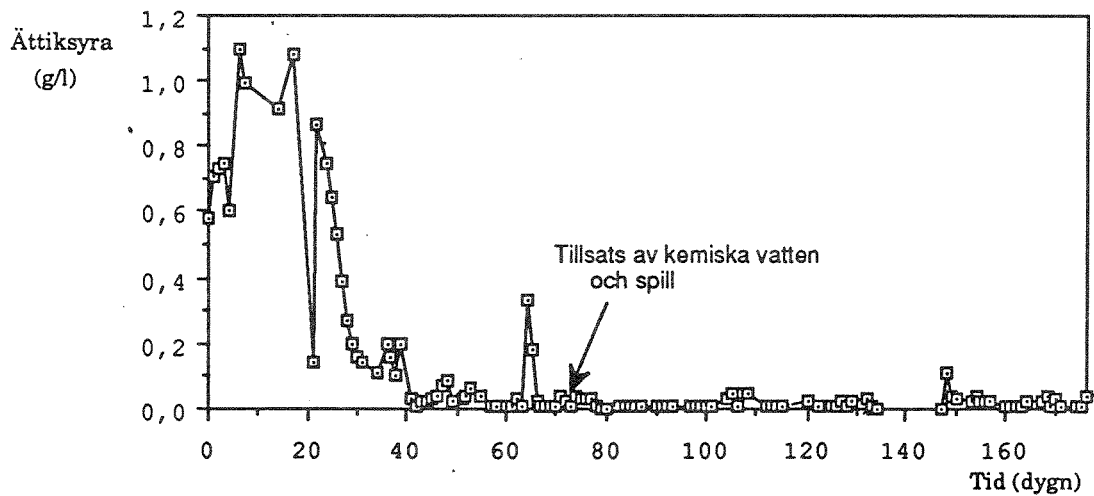
Figur 9. Hydraulisk belastning plottad mot tiden för reaktor 2.



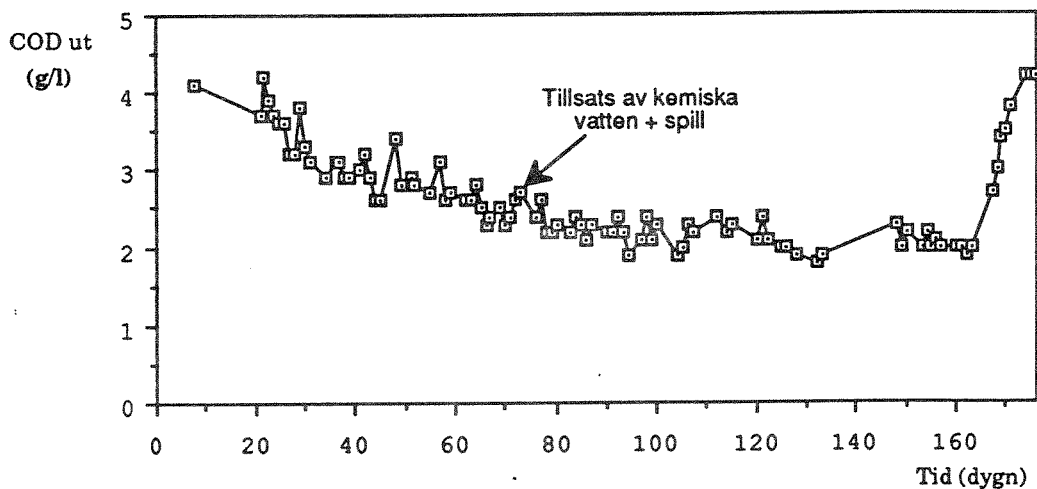
Figur 10. COD-belastning plottad mot tiden för reaktor 2.



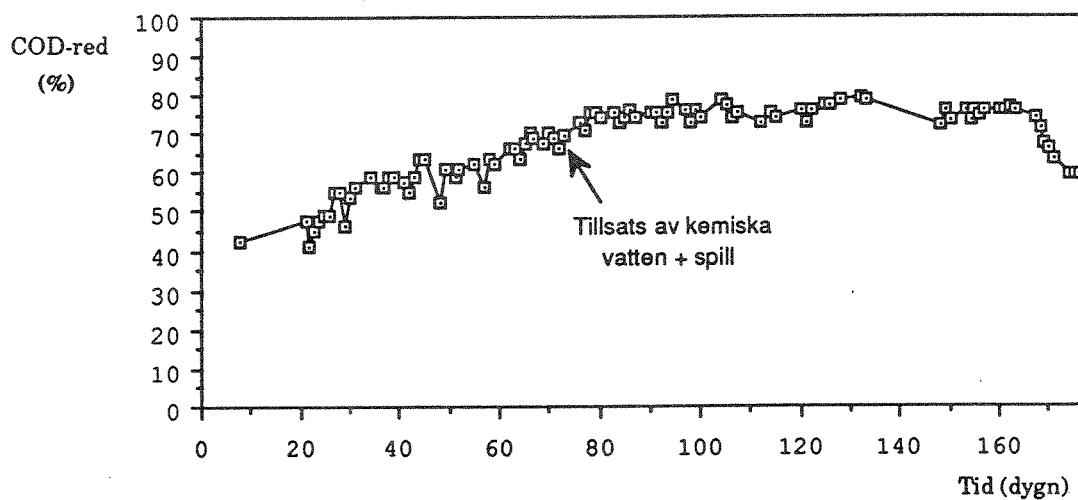
Figur 11. Gasproduktion plottad mot tiden för reaktor 2.



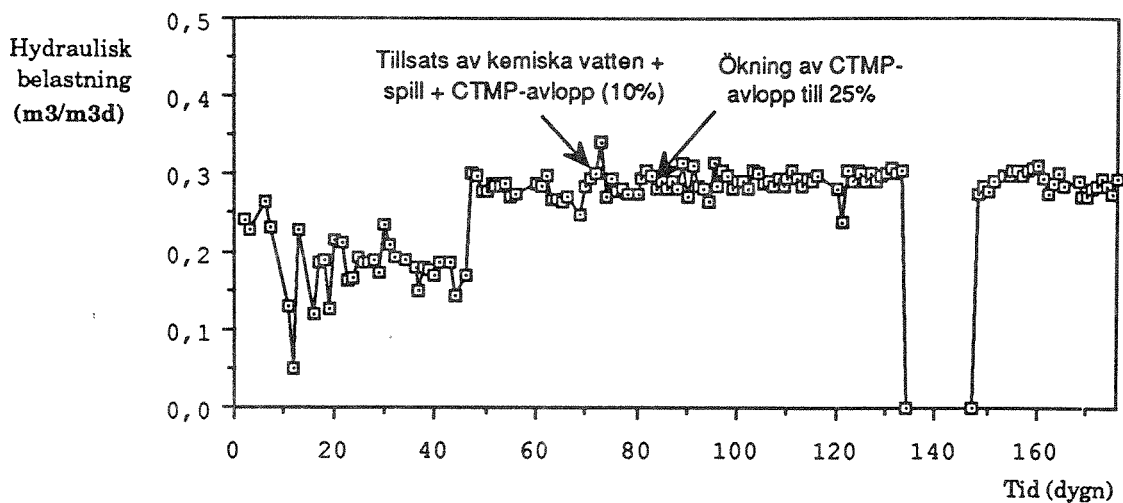
Figur 12. Ättiksyrahalt ut från reaktor 2 plottad mot tiden.



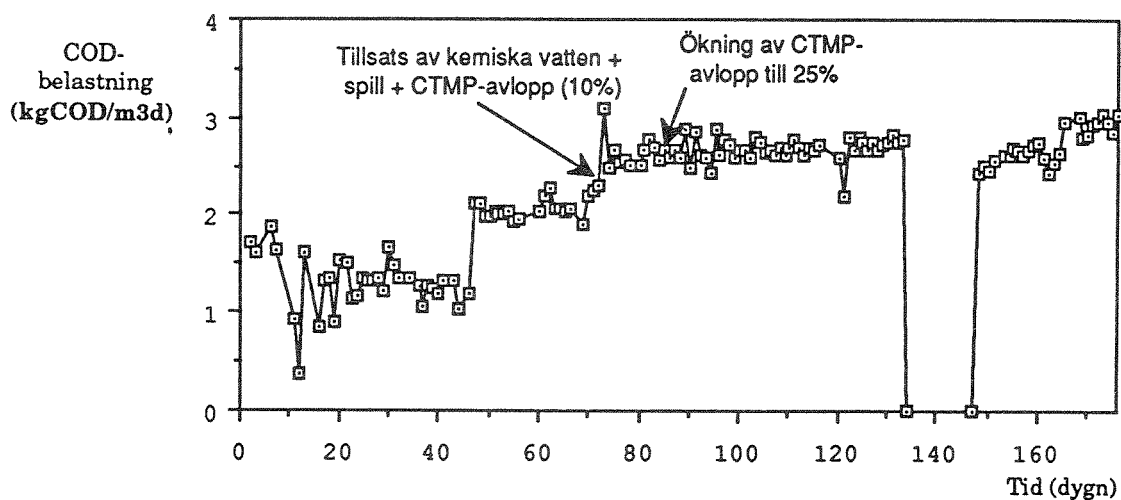
Figur 13. Löst COD-halt ut från reaktor 2 plottad mot tiden.



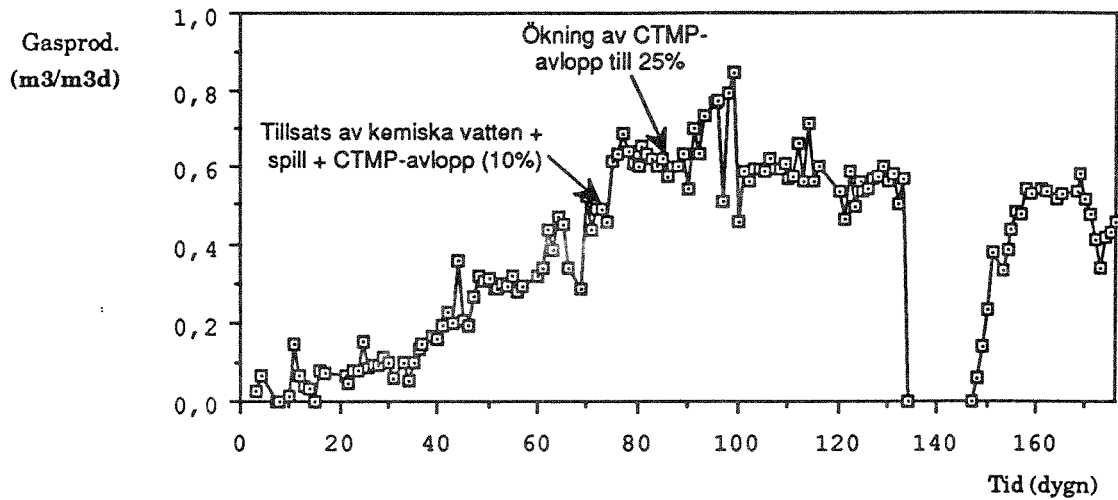
Figur 14. COD-reduktion (tot in/löst ut) i reaktor 2 plottad mot tiden.



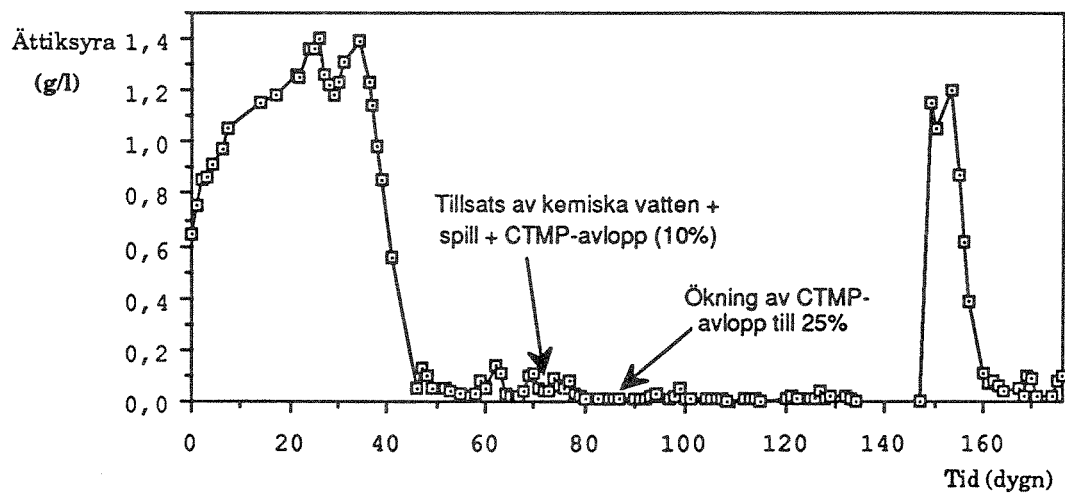
Figur 15. Hydraulisk belastning plottad mot tiden för reaktor 3.



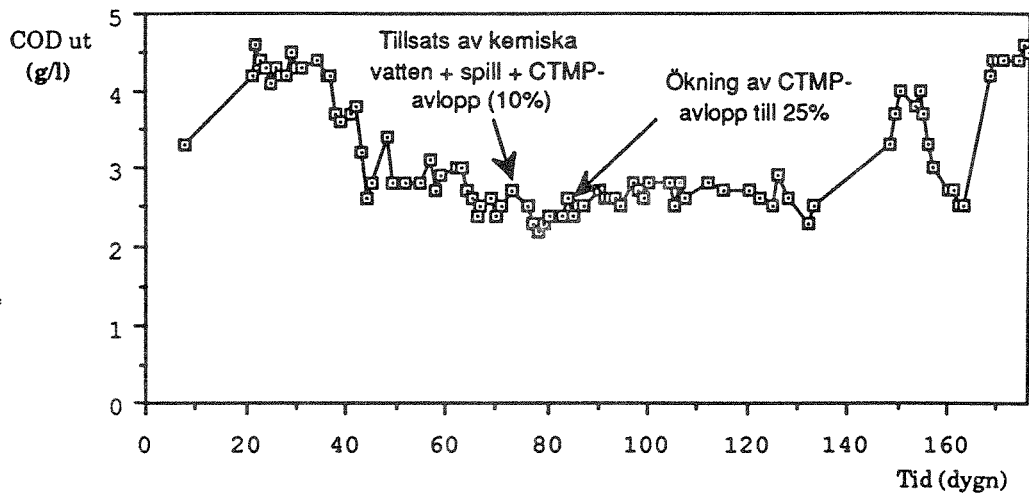
Figur 16. COD-belastning plottad mot tiden för reaktor 3.



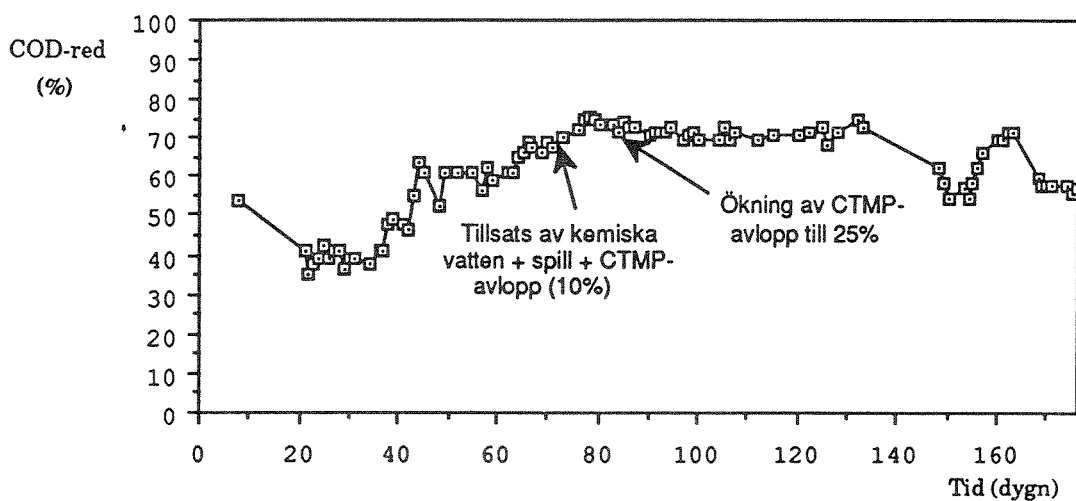
Figur 17. Gasproduktion plottad mot tiden för reaktor 3.



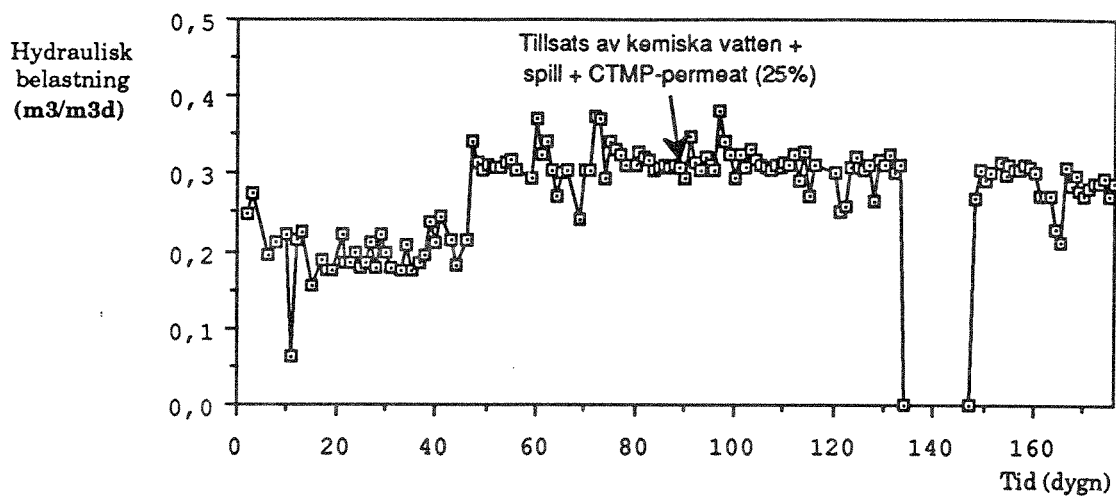
Figur 18. Ättiksyrahalt ut från reaktor 3 plottad mot tiden.



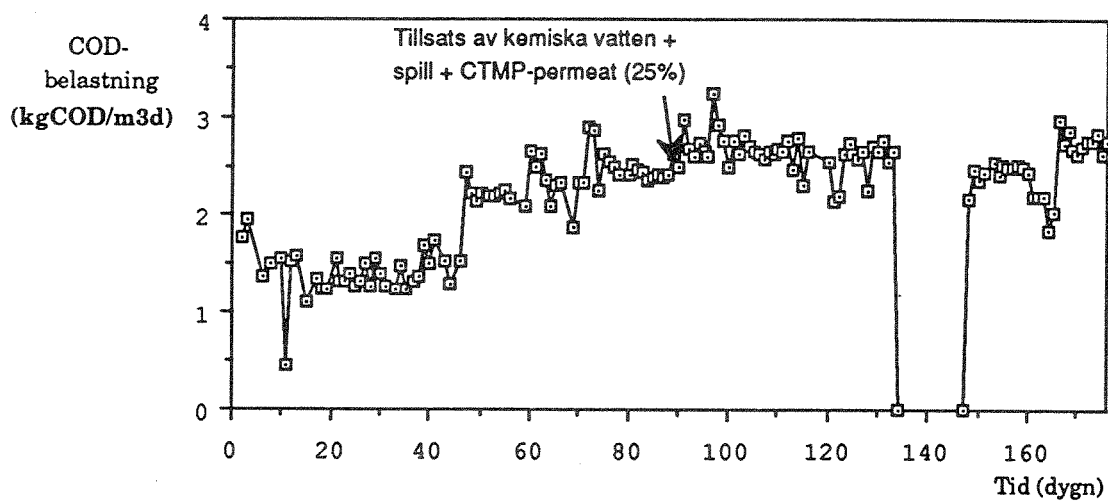
Figur 19. Löst COD-halt ut från reaktor 3 plottad mot tiden.



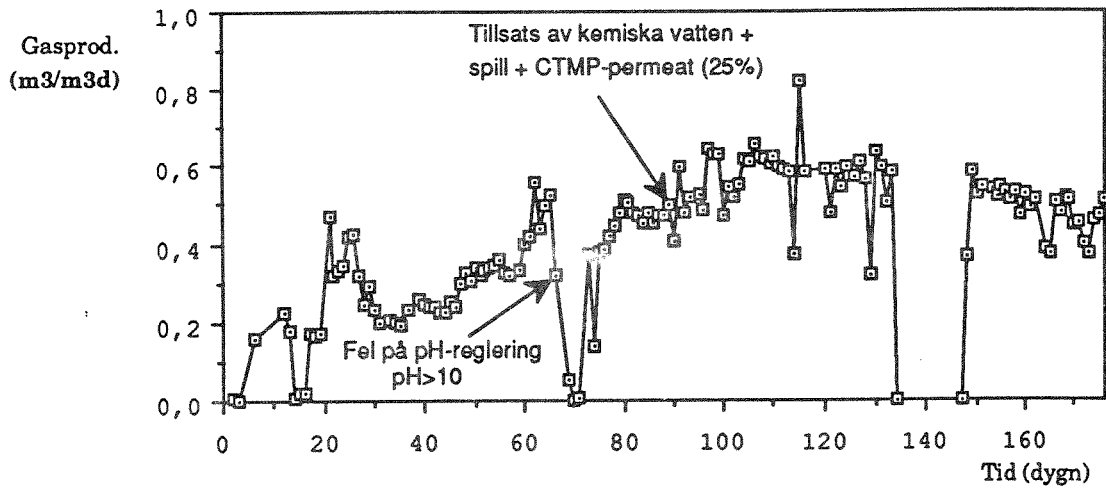
Figur 20. COD-reduktion (tot in/löst ut) i reaktor 3 plottad mot tiden.



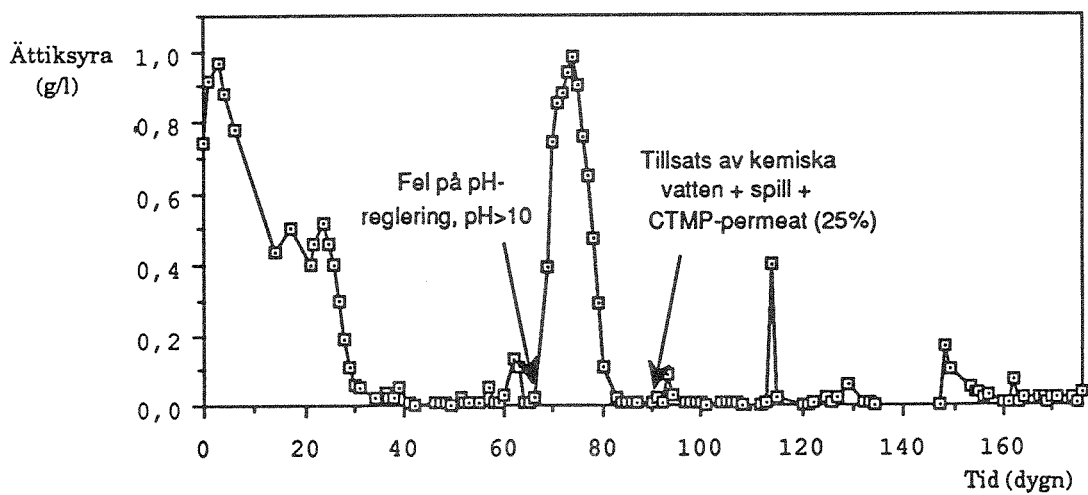
Figur 21. Hydraulisk belastning plottad mot tiden för reaktor 4.



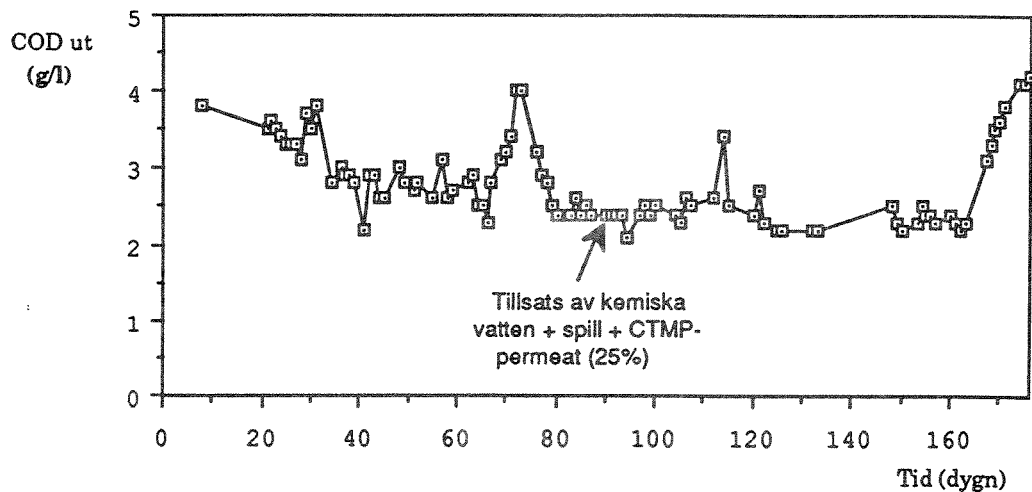
Figur 22. COD-belastning plottad mot tiden för reaktor 4.



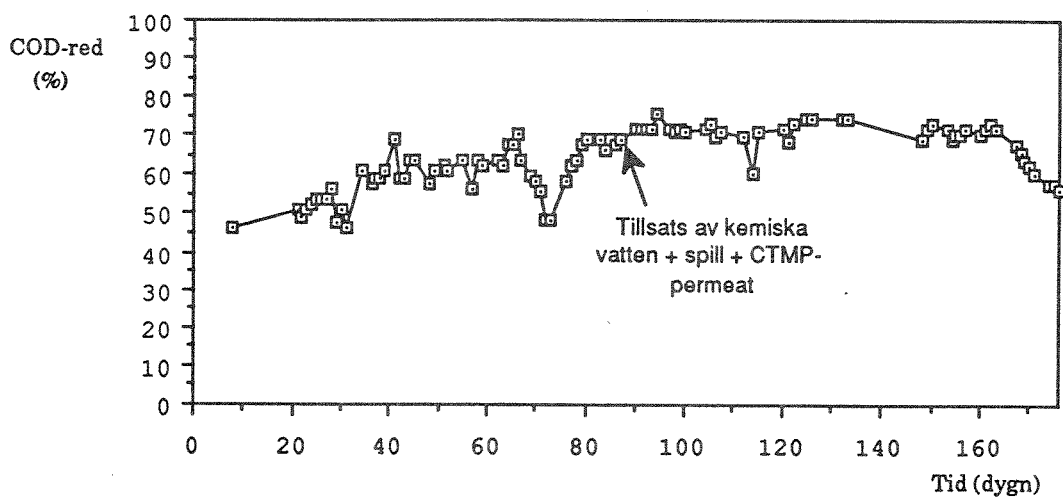
Figur 23. Gasproduktion plottad mot tiden för reaktor 4.



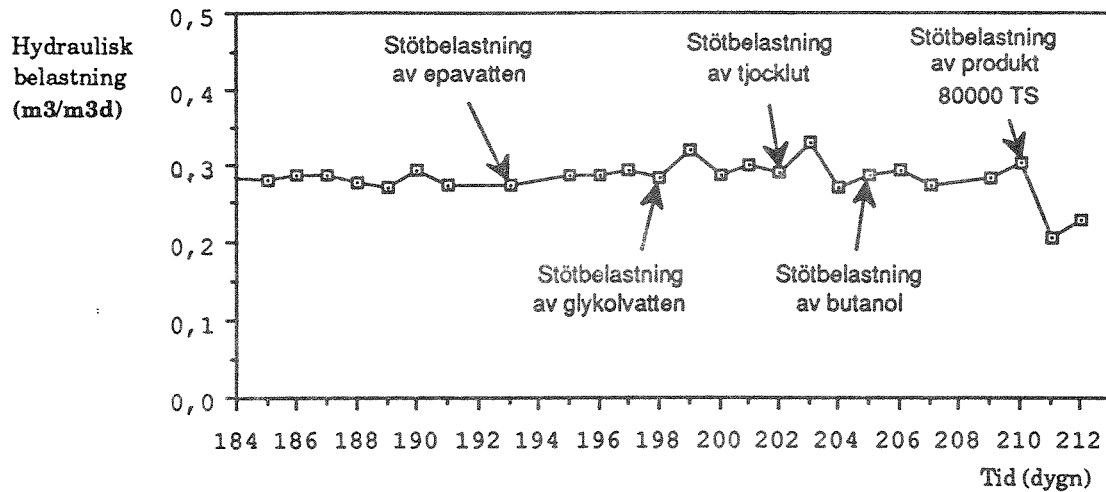
Figur 24. Ättiksyrahalt ut från reaktor 4 plottad mot tiden.



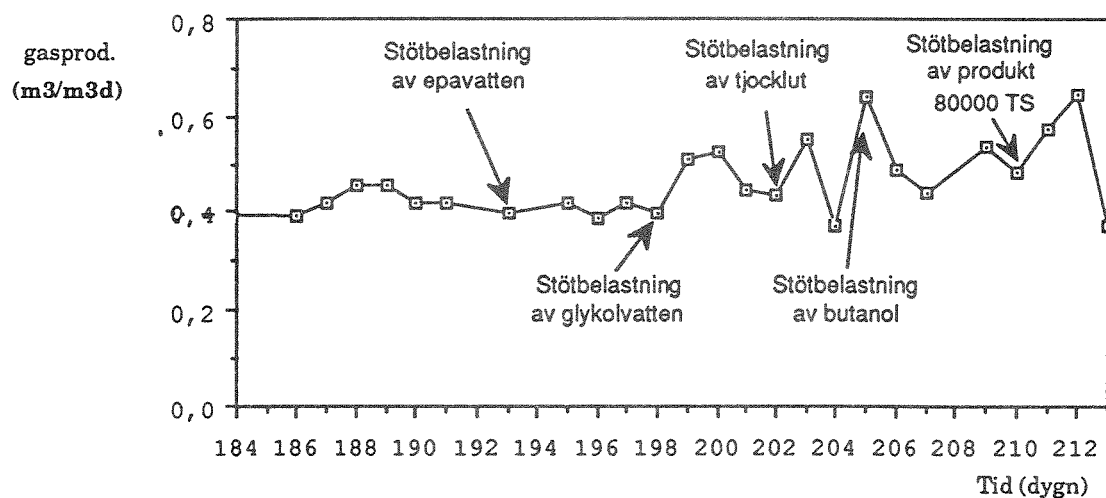
Figur 25. Löst COD-halt ut från reaktor 4 plottad mot tiden.



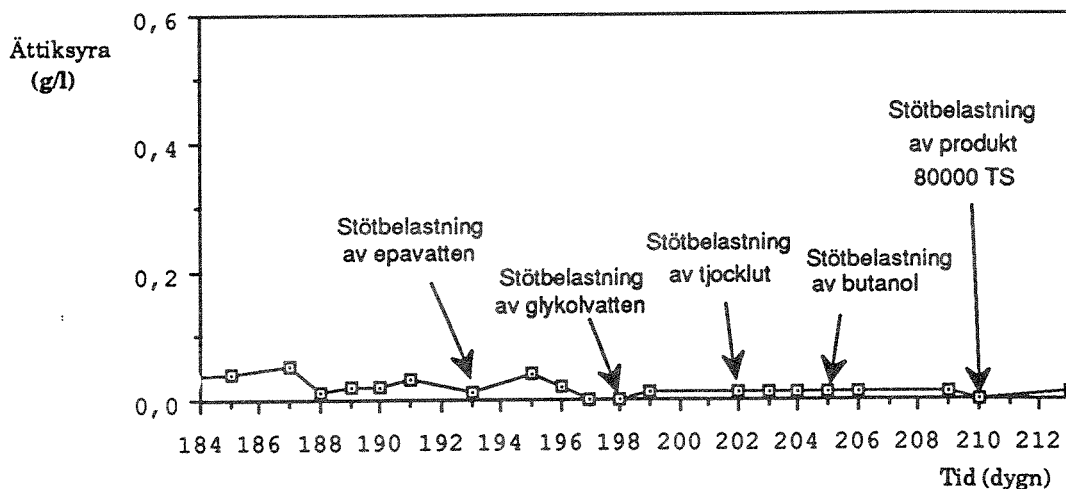
Figur 26. COD-reduktion (tot in/löst ut) i reaktor 4 plottad mot tiden.



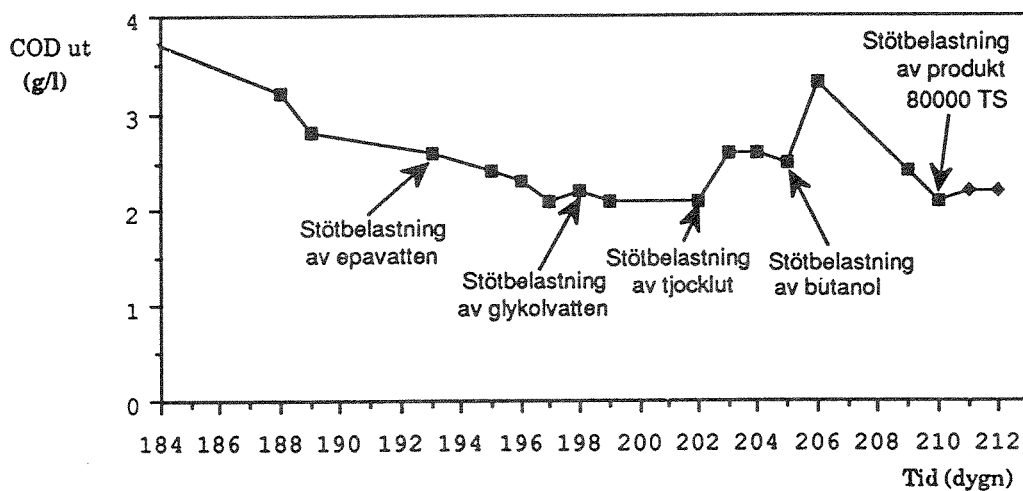
Figur 27. Hydraulisk belastning plottad mot tiden för reaktor 1 under försöksperiod med stötblastningar av olika komponenter.



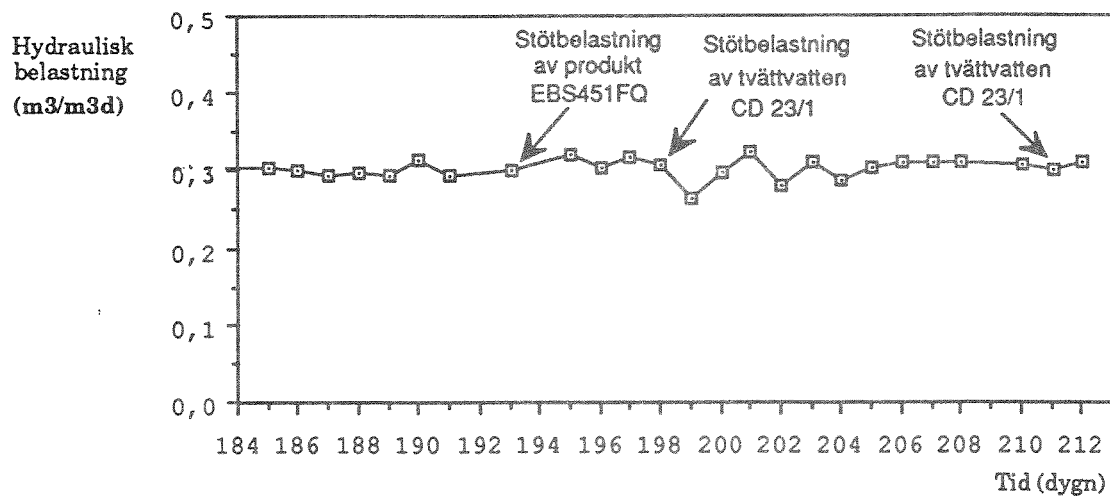
Figur 28. Gasproduktion plottad mot tiden för reaktor 1 under försöksperiod med stötblastningar av olika komponenter.



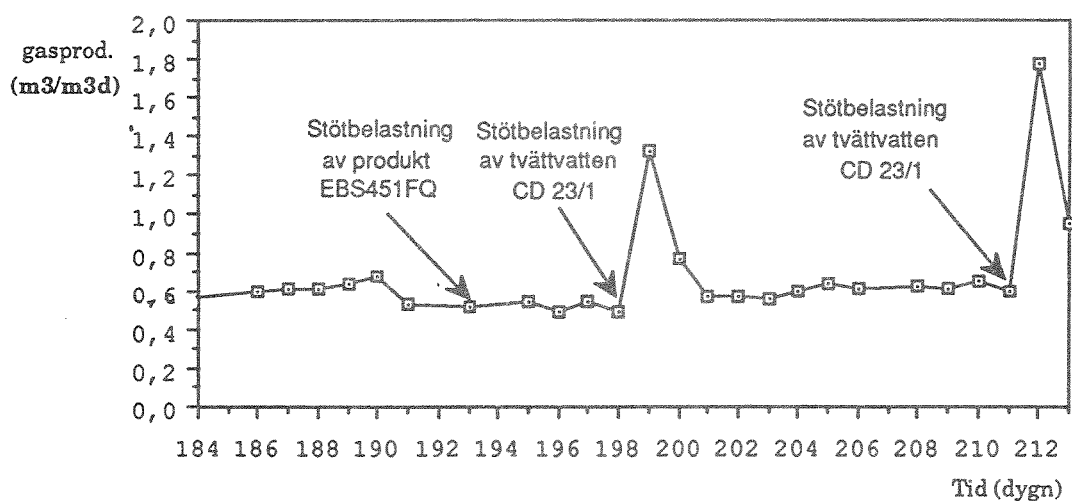
Figur 29. Ättiksyrahalt ut från reaktor 1 plottad mot tiden under försöksperiod med stöbelastningar av olika komponenter.



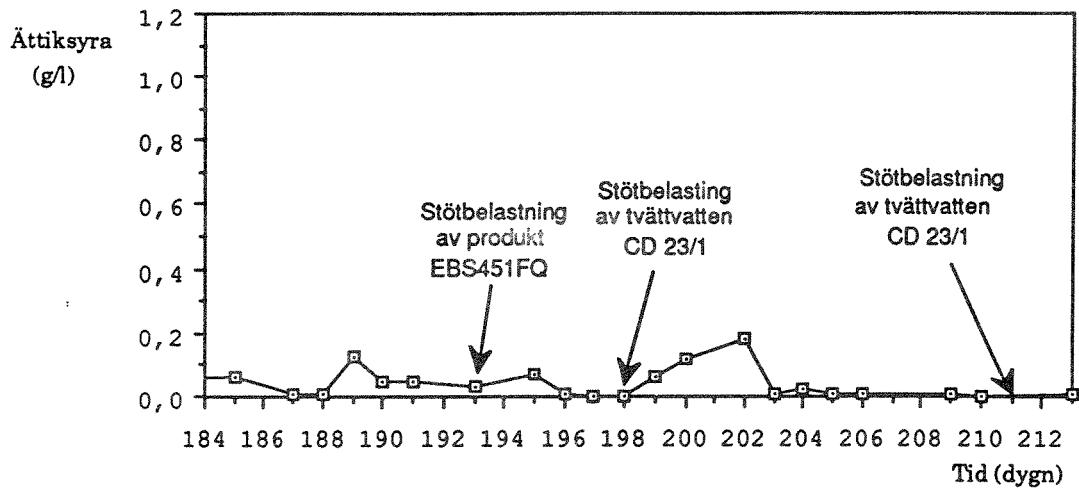
Figur 30. Löst COD-halt ut från reaktor 1 plottad mot tiden under försöksperiod med stöbelastningar av olika komponenter.



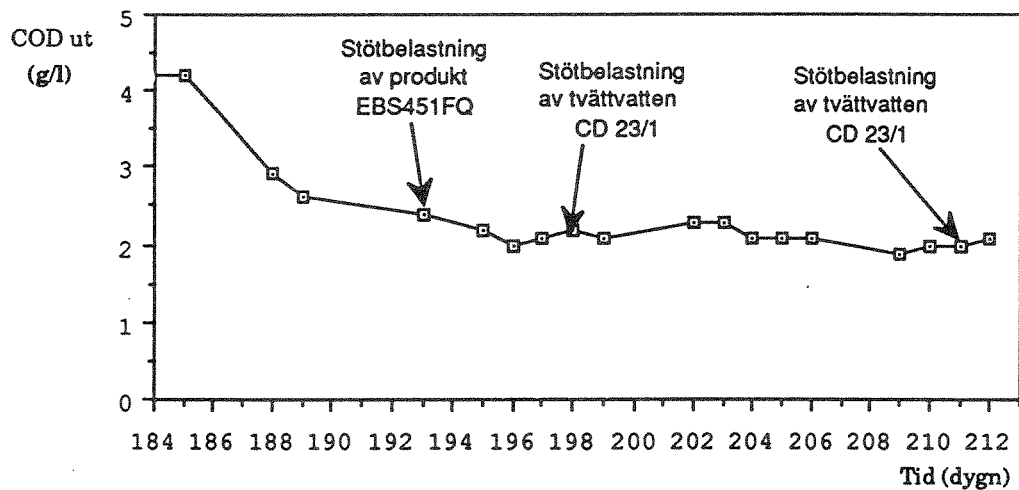
Figur 31. Hydraulisk belastning plottad mot tiden för reaktor 2 under försöksperiod med stötblastningar av olika komponenter.



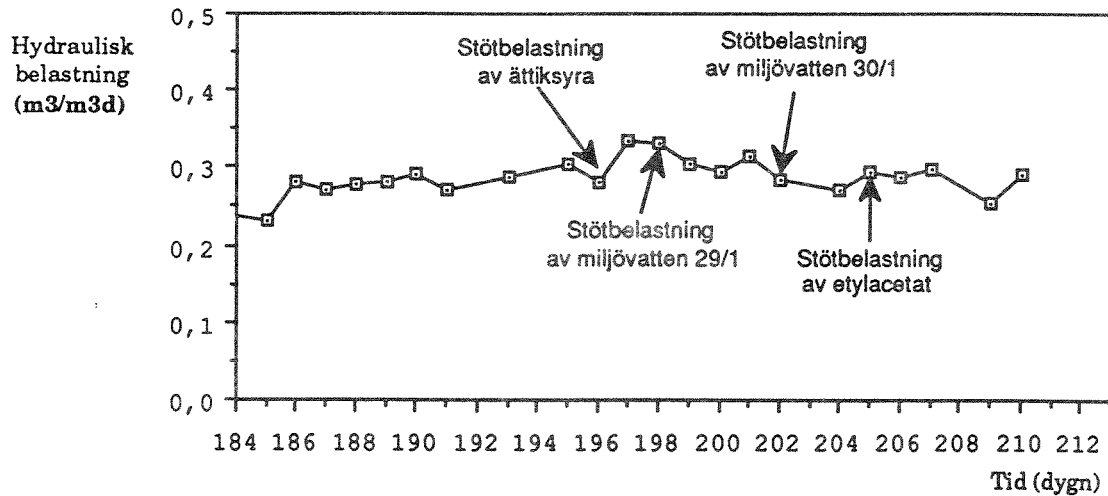
Figur 32. Gasproduktion plottad mot tiden för reaktor 2 under försöksperiod med stötblastningar av olika komponenter.



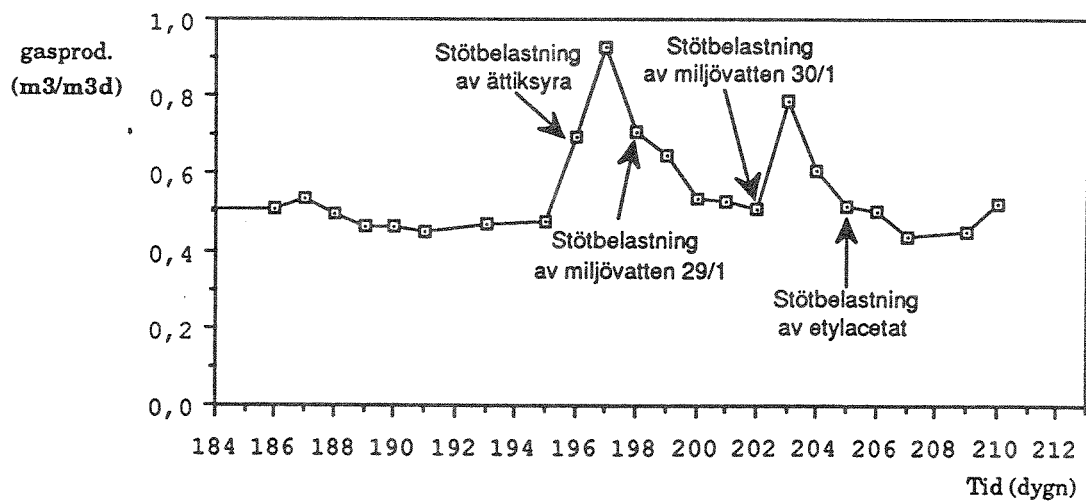
Figur 33. Ättiksyrahalt ut från reaktor 2 plottad mot tiden under försöksperiod med stöbelastningar av olika komponenter.



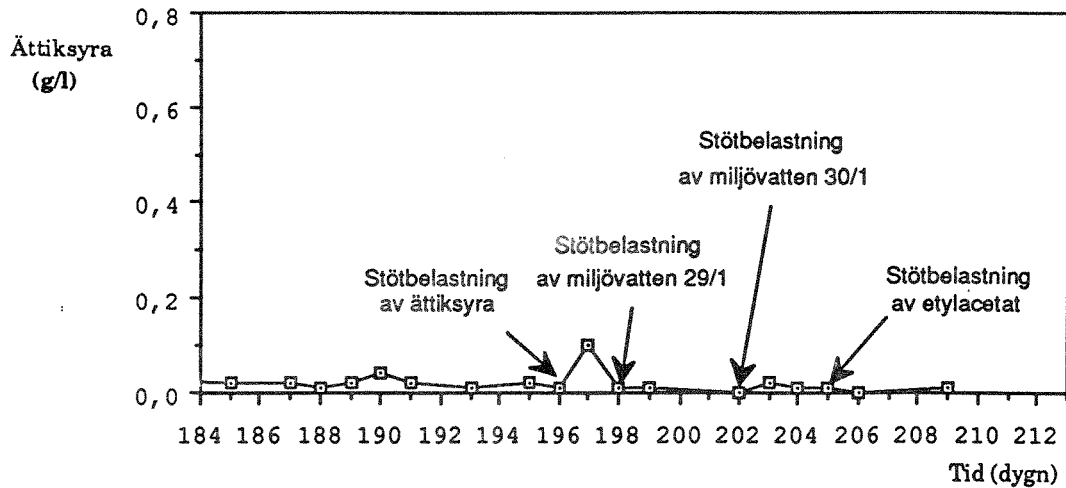
Figur 34. Löst COD-halt ut från reaktor 2 plottad mot tiden under försöksperiod med stöbelastningar av olika komponenter.



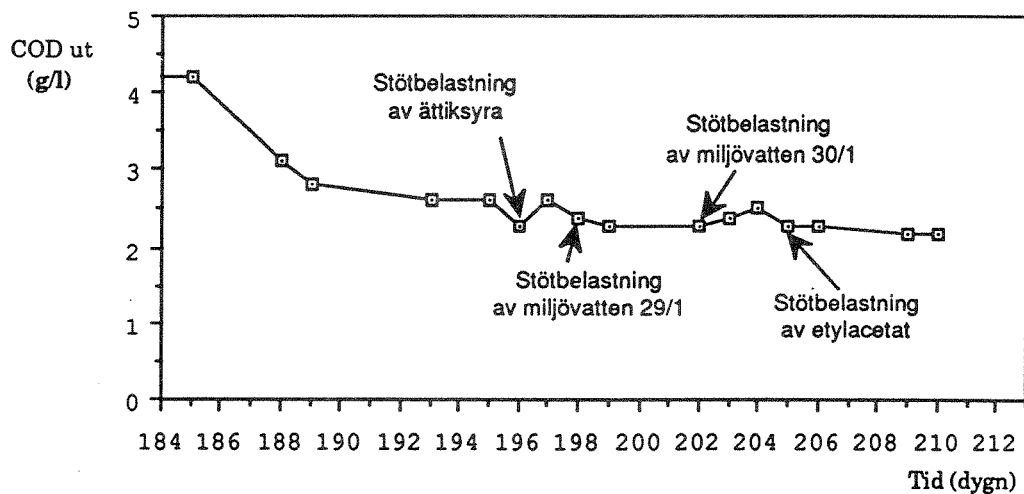
Figur 35. Hydraulisk belastning plottad mot tiden för reaktor 4 under försöksperiod med stöbelastningar av olika komponenter.



Figur 36. Gasproduktion plottad mot tiden för reaktor 4 under försöksperiod med stöbelastningar av olika komponenter.



Figur 37. Ättiksyrahalt ut från reaktor 4 plottad mot tiden under försöksperiod med stötbelastningar av olika komponenter.



Figur 38. Löst COD-halt ut från reaktor 4 plottad mot tiden under försöksperiod med stötbelastningar av olika komponenter.



Date
25 oktober 1989

Reference
KjB/NFQ-4/Nolk

Your date

Your reference

Nobel Chemicals

Nobel Industries Sweden

ANOX AB
 Thomas Welander
 Ideon
 223 70 LUND

Microtoxundersökning av 7 st vattenprover. Proverna inkom
 89.10.12.

Prov- märkning	EC10 5 min	EC20 5 min	EC50 5 min	EC10 15 min	EC20 15 min	EC50 15 min
CTMP-avlopp 1	<0,01 %	0,01 %	0,28 %	<0,01 %	0,01 %	0,23 %
CTMP-permeat 2	1,3	2,8	11	1,0	2,3	9,0
Lutspill 3	1,1	3,7	27	1,1	3,5	23
Berol-avlopp 4	0,33	0,88	4,8	0,47	1,1	5,0
Sekab-avlopp 5	0,53	1,1	36	0,37	0,73	2,4
Neste-avlopp 6	0,21	0,45	1,7	0,20	0,45	1,9
Kondensat 7	0,23	0,48	1,7	0,09	0,27	1,9

Med vänlig hälsning,

NOBEL CHEMICALS AB
 Division Finkemikalier
 Miljöanalys

Birgitta Kjellin
 Birgitta Kjellin

BILAGA 3

Bioackumuleringstest av avloppsvatten från Neste Oxo efter nedbrytning

Neste Oxo AB
Box 286
S 89126 Ørnskøldsvik

RAPPORT

Deres ref.
Roger Mattebo

Deres henv. av

SI's saksbehandler
Berit Holestøl

Dato
22.03.91

Oppdragets tittel
BESTEMMELSE AV POTENSIELT BIOAKKUMULERBART
MATERIALE I EN VANNPRØVE ETTER NEDBRYTING.

Oppdrag nr

114401-013
191003

Den 6.02.91 ble det mottatt fra NIVA en prøve med avløpsvann etter nedbryting. Potensielt bioakkumulerbart materiale skulle bestemmes ved tynnsjiktskromatografi og gasskromatografisk analyse med flammejonisjonsdetektor (FID).

Analysemetode (se vedlegg)

Resultat:

Ekstrakt	Før TLC fraksjonering	Fraksj.I Applikasjonssone	Fraksj.II $\log P_{ow} > 10^5$	Fraksj.III $\log P_{ow} > 10^3 - 10^5$
Surt,bas.	5,7mg./L	i.p.*	0,05mg,L	3,7mg./L

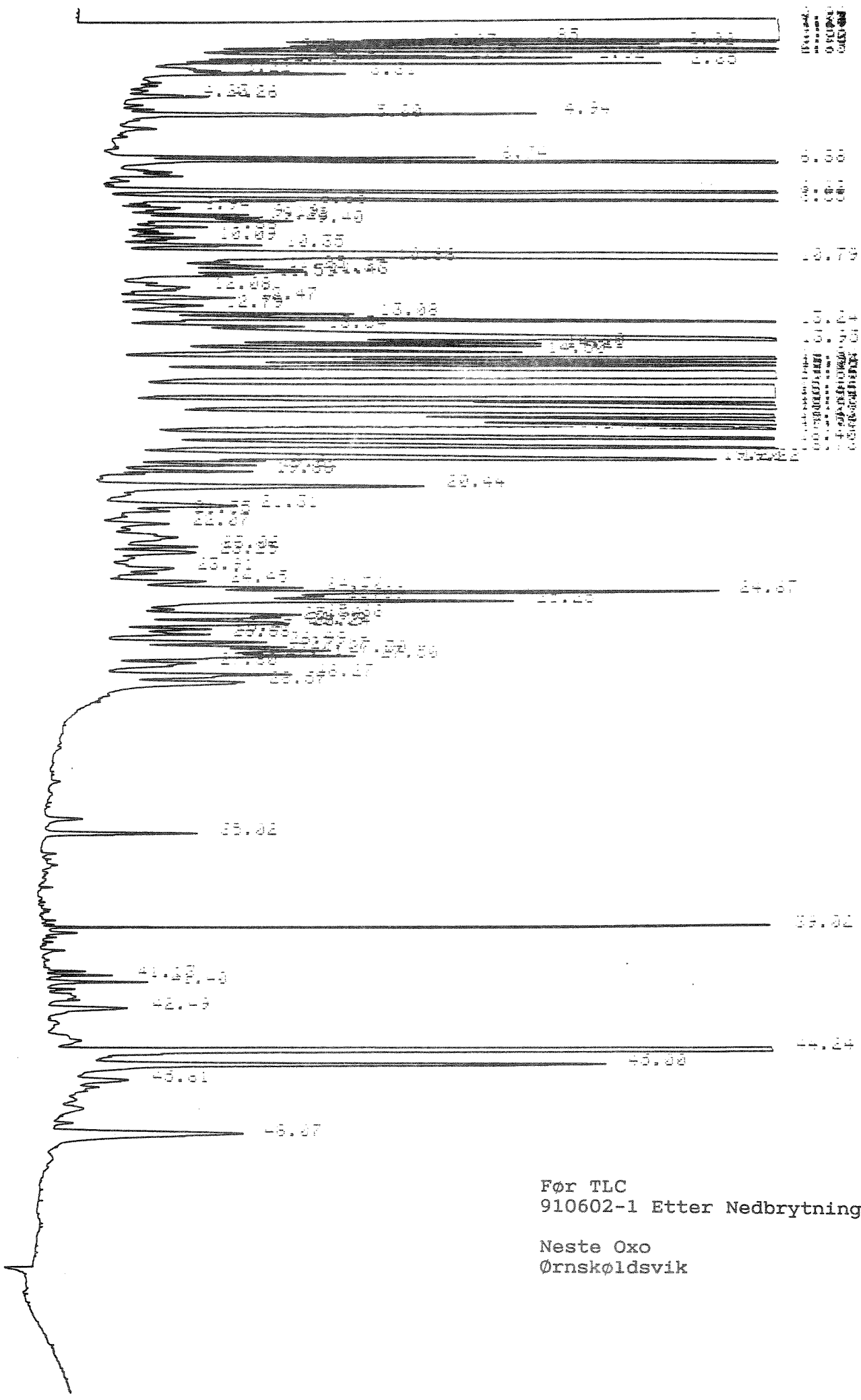
*ikke påvist

Med vennlig hilsen
SENTER FOR INDUSTRIFORSKNING

for *Georg E. Carlsen*
Arne L.Kvernheim

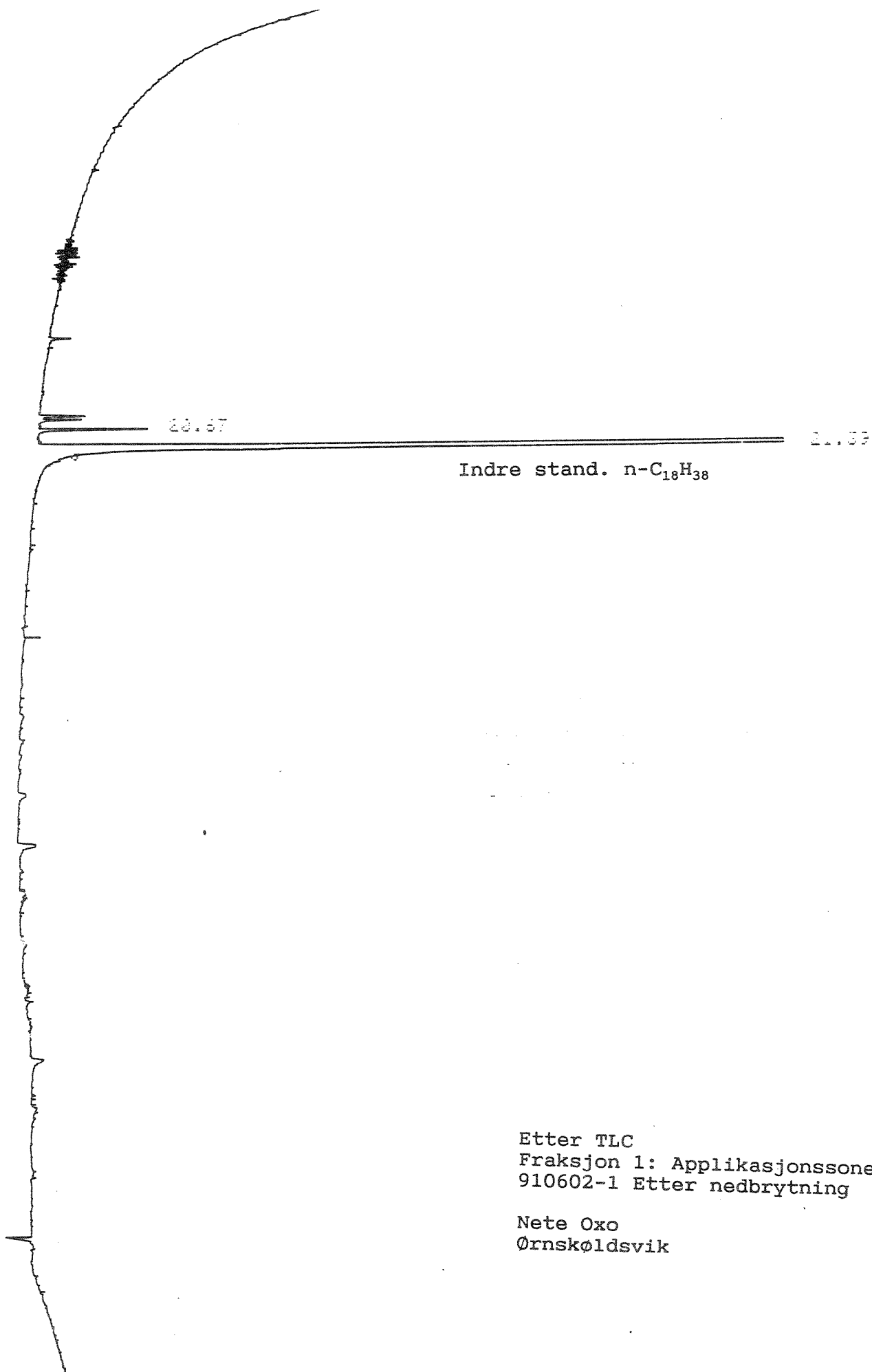
Berit Holestøl
Berit Holestøl

Vedlegg

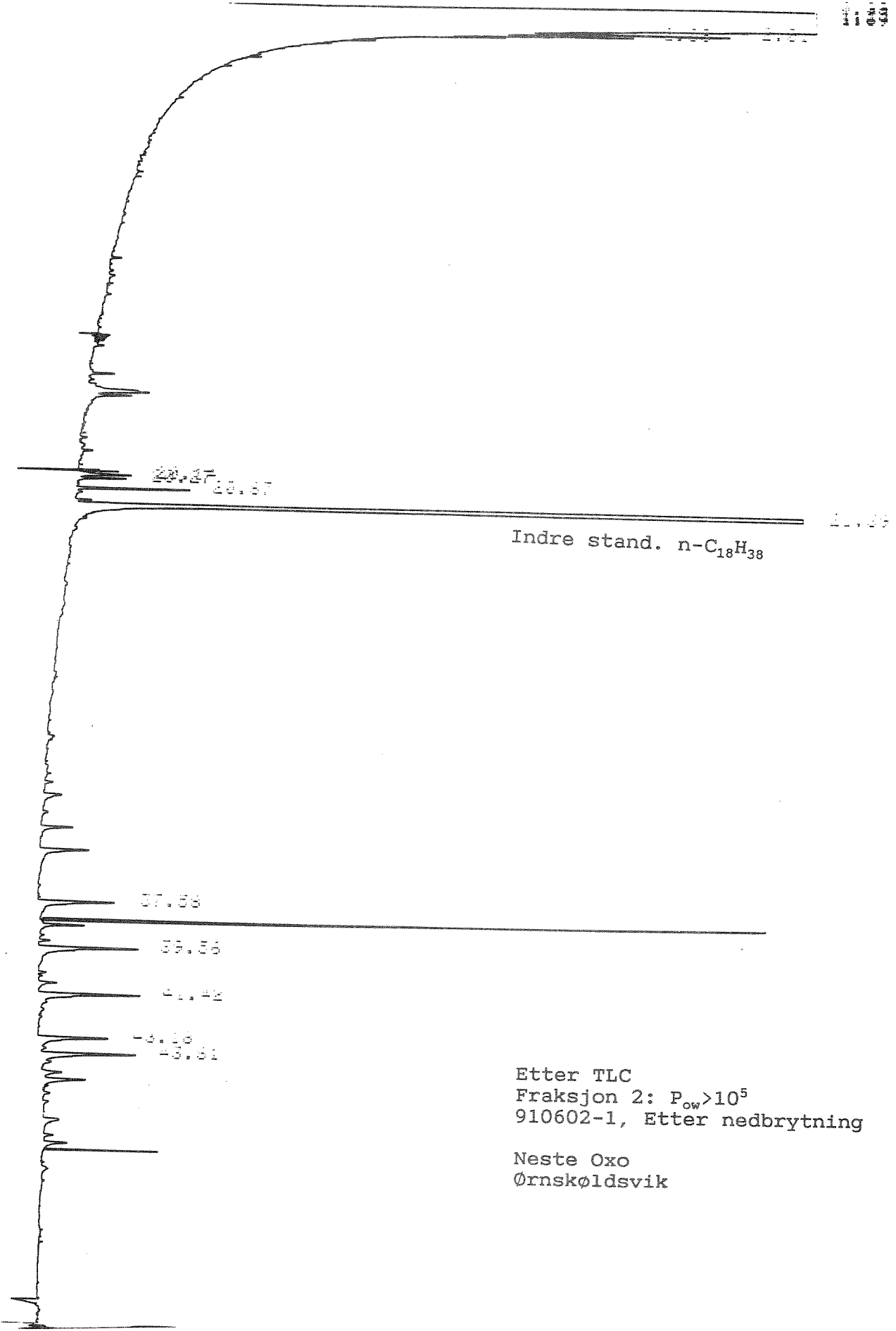


106

Før TLC
 910602-1 Etter Nedbrytning
 Neste Oxo
 Ørnskøldsvik



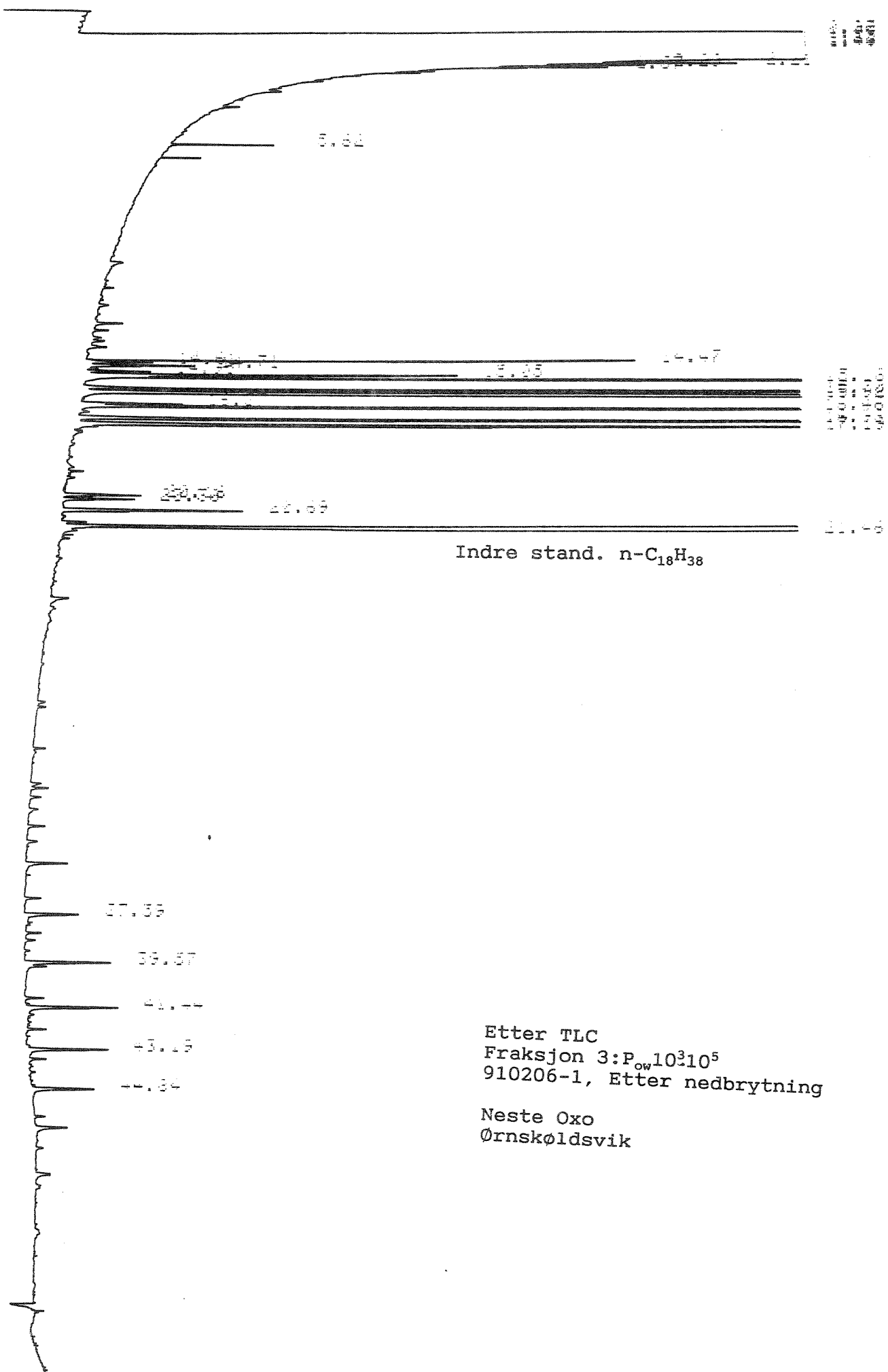
100
0.00
0.00



Indre stand. n-C₁₈H₃₈

Etter TLC
Fraksjon 2: P_{ow}>10⁵
910602-1, Etter nedbrytning

Neste Oxo
Ørnskøldsvik



Indre stand. n-C₁₈H₃₈

Etter TLC
Fraksjon 3:P_{ow}10³10⁵
910206-1, Etter nedbrytning

Neste Oxo
Ørnskøldsvik

Vedlegg

METODE FOR BESTEMMELSE AV POTENSIELT BIOAKKUMULERBARE SUBSTANSER.

Surt ekstrakt

Vannprøven ble først ekstrahert 2 ganger med heksan ved pH ca.2 (justert med svovelsyre). Eventuell emulsjon ble fjernet ved utsalting med natriumklorid. Ekstraktene ble kombinert, vasket med vann pH ca.2 og tørket med natriumsulfat. Ekstraktet ble oppkonsentrert til lite volum, (1-5ml.) analysert gasskromatisk og viderefraksjonert på tynnsjikt (TLC) i tre fraksjoner.

I Fraksjon: Applikasjonssone

II " : $10^5 > P_{ow} > 10^3$

III " : $P_{ow} > 10^5$

Basisk ekstrakt

Den sure vannprøven ble gjort basisk med natriumhydroksyd-pastiller til pH ca.11 og ekstrahert 2 ganger med heksan. Heksanekstraktet ble vasket med vann pH ca.11 og forøvrig ble den samme fremgangsmåten fulgt som for det sure ekstraktet.

Lipofile eller potensielt bioakkumulerbare organiske forbindelser ble bestemt ved tynnsjiktskromatografi av heksanekstrakter av vannprøvene. Metoden er en tillempling av en metode utarbeidet av Lars Renberg et al.¹ Substanser med en fordelingskonstant oktanol/vann $P_{ow} > 10^3$ ble regnet som potensielt bioakkumulerbare. Fraksjonene ble utskrapet og ekstrahert med aceton/hexan (1:1) 3 ganger. De samlede Aceton/hexan-ekstraktene ble ristet med vann pH ca.2 for surt ekstrakt, med vann pH ca.11 for basisk ekstrakt og vann/acetonfasen ble skilt fra. Heksanekstraktet ble vasket med vann (surt for surt ekstrakt, basisk for basisk ekstrakt) og tørket med natriumsulfat.

Den potensielt bioakkumulerbare mengden i hvert ekstrakt ble bestemt ved gasskromatografisk analyse med flammejonisasjonsdetektor (FID). Arealet av de enkelte toppene relatert til en ytre standard $C_{18}H_{38}$ ga et mål for mengden organiske kromatograferbare forbindelser. Med kromatograferbare forbindelser menes i dette tilfelle organiske substanser med en molekylvekt opp til ca.500, som kan analyseres gasskromatografisk. Ved beregningen ble det antatt at de potensielt bioakkumulerbare forbindelsene har lik respons med den utvalgte ytre standarden. Vår erfaring er at responsen med FID-detektor for ulike organiske forbindelser kan variere med opptil 50%. Dette betyr at metoden må betraktes som semikvantitativ. Blindprøve ble opparbeidet og kjørt parallelt med prøveekstraktet.

Testbetingelser ved GC-analysen:

Kapillærkolonne, fused silica, DB5,
1.30 m indre diameter.=0,24 mm

Program:

Starttemp. 60°C, Henstand 2 min.

Oppvarmingshastighet 5°C

Sluttemp. 280°C, Henstand 8 min.

Attn. før TLC 2⁵

Attn. etter TLC 2³

Ytre standard n-C₁₈H₃₈=106,9 µg/ml før TLC

Indre standard " " etter TLC

1) Lars Renberg et al., Chemosphere, Vol. 9, 1980, s.683-691.

BILAGA 4

Undersökning av anaerob nedbrytbarhet, Neste Oxo

(ANOX)

Undersökning av anaerob nedbrytbarhet hos processavloppsvatten från Neste Oxo AB

Lund 1991-03-15

Thomas Welanders
Pernilla Svensson

Undersökning av anaerob nedbrytbarhet hos processavloppsvatten från Neste Oxo AB

Bakgrund och syfte

Processavloppsvatten från tillverkningen vid Neste Oxo AB i Örnsköldsvik behandlas idag i MoDo Cellkrafts anaeroba reningsanläggning vid Domsjö Fabriker. Nestes avloppsvatten blandas därvid med MoDo:s avlopp såväl som med avlopp från andra kemiska fabriker. Eftersom Nestes avloppsvatten endast utgör en liten del av det totala avloppsvattenflödet är det svårt att analysera vilken effekt reningen har på de komponenter som föreligger i Nestes avloppsvatten. Syftet med den genomförda undersökningen var att i laboratorieskala behandla Nestes avloppsvatten i en anaerob reningsanläggning, driven vid samma betingelser som MoDo:s fullstora anläggning, för att bestämma vilken effekt denna rening har på Nestes avloppsvatten.

Utförande

Försöket utfördes i en kontinuerlig kontaktprocess i labskala i vilken driften av reningsprocessen vid MoDo simulerades. Principen för uppbyggnad och drift av labuppställningen redovisas i figur 1. Systemet, som ursprungligen ympades med kultur från MoDo, hade gått kontinuerligt på avloppsvatten från MoDo (blandning av olika strömmar tillredd av MoDo och skickad till ANOX) under en längre tid (>6 månader) före det att detta försök påbörjats. Uppehållstiden i systemet hölls konstant vid 3.5 dygn under hela försöket och slamhalten låg på ca 5 g VSS/l. Försöket startades genom att 5% processavloppsvatten från Neste blandades in i MoDo-vattnet. Detta resulterade dock i en kraftig inhibering av den anaeroba mikrofloran så att biogasproduktionen upphörde och COD-reduktionen sjönk drastiskt. Inblandningen av Nestevattnet avbröts och processen fick återhämta sig på enbart MoDo-vatten under ca 1 månad, varfter försöket återupptogs. Modovattnet ersattes med 2% Nesteavlopp, spätt med destillerat vatten och tillsatt närsalter i form av NH_4Cl och KH_2PO_4 för att ge ett COD:N:P-förhållande på 400:5:1. Processen kördes kontinuerligt på detta avloppsvatten under en dryg månad. Under hela försöket mättes biogasproduktionen kontinuerligt och en regelbunden analys av löst COD (GF/A-filtrerat) och ättiksyra gjordes.

När stabila driftsförhållanden uppnåtts gjordes analyser av DOC, BOD_7 , microtox och potentiellt bioackumulerbara substanser. DOC och BOD_7 i utgående vatten bestämdes därvid vid tre tillfällen, nämligen försöksdagarna 25, 30 och 36. Microtox och potentiellt bioackumulerbara ämnen bestämdes på ett samlingsprov, uppsamlat under försöksdygnet 19-39.

Löst COD analyserades enligt Dr. Lange (LCK603) efter GF/A-filtrering av proverna. Ättiksyra analyserades gaskromatografiskt. Löst BOD_7 bestämdes enligt Svensk Standard SS 028112 efter GF/A-filtrering. DOC och microtox analyserades av VVL enligt Svensk Standard SS 028199, respektive Document ISO/TC 147/SC 5/WG 1 N 110 (P Vasseur). Potentiellt bioackumulerbara substanser analyserades av VVL enligt SNV rapport 82-03 med tillägg till och modifiering av metoden från 881223.

Resultat

Utgående COD, ättiksyra och gasproduktion redovisas i figurerna 2 till 4. Av figurerna framgår att COD stabiliserades på en nivå av ca 650 mg/l, vilket med ett ingående COD-värde på 1260 mg/l motsvarade en COD-reduktion på 48%. Ättiksyrahalten ut från systemet var låg under hela försöket vilket visar att den anaeroba behandlingen kunde arbeta ostört vid det aktuella spädningsförhållandet. Biogasproduktionen var låg, ca 0.04 m³/m³, d, motsvarande ett utbyte på 0.11 m³ biogas/kg COD tillförd, vilket måste anses vara ett lågt utbyte.

BOD och DOC i ingående vatten och ut från anläggningen vid tre olika tillfällen redovisas i tabell 1. Av tabellen framgår att reduktionerna av löst BOD respektive DOC var ca 90 respektive ca 60 %.

	In	Dag 25	Dag 30	Dag 36
BOD ₇ (mg/l)	520	44	50	58
BOD-red (%)		92	90	89
DOC (mg/l)	405	150	150	168
DOC-red (%)		63	63	59

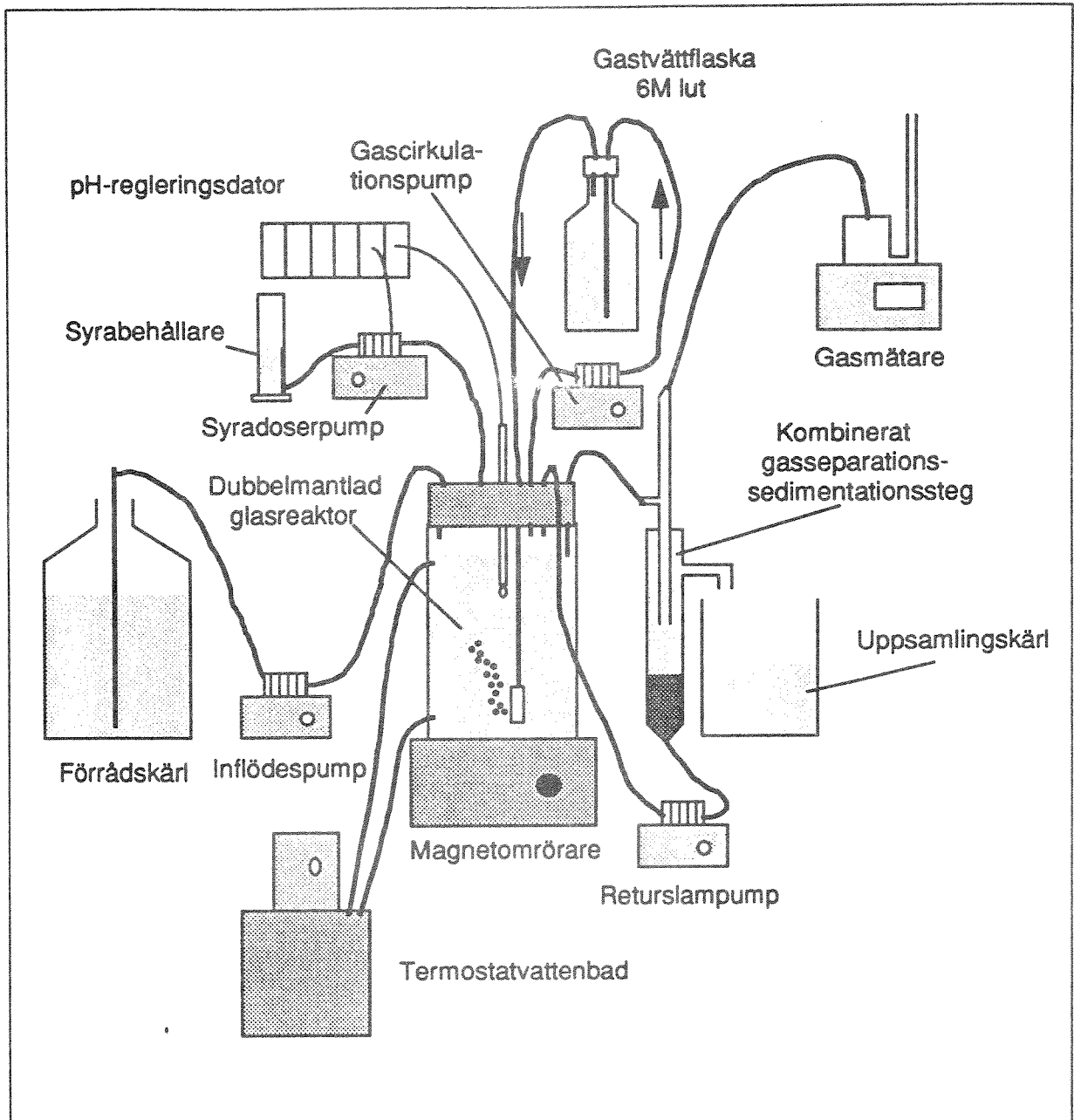
Resultaten från microtoxanalysen redovisas i tabell 2. Av resultaten framgår att både ingående och utgående prov hade en låg akut toxicitet. Endast den 10%-iga inhibitionsnivån kunde beräknas. Det utgående provet uppvisade en något högre toxicitet än ingående, men skillnaden var inte signifikant. Vid bedömningen av toxiciteten måste tas hänsyn till att det ursprungliga avloppsvattnet späts 50 ggr.

Prov	Exponeringstid (min)	IC10 (vol%)	IC50 (vol%)	IC90 (vol%)
In	5	11	>50	>50
	15	9	>50	>50
Ut	5	9.8	>50	>50
	15	6.3	>50	>50

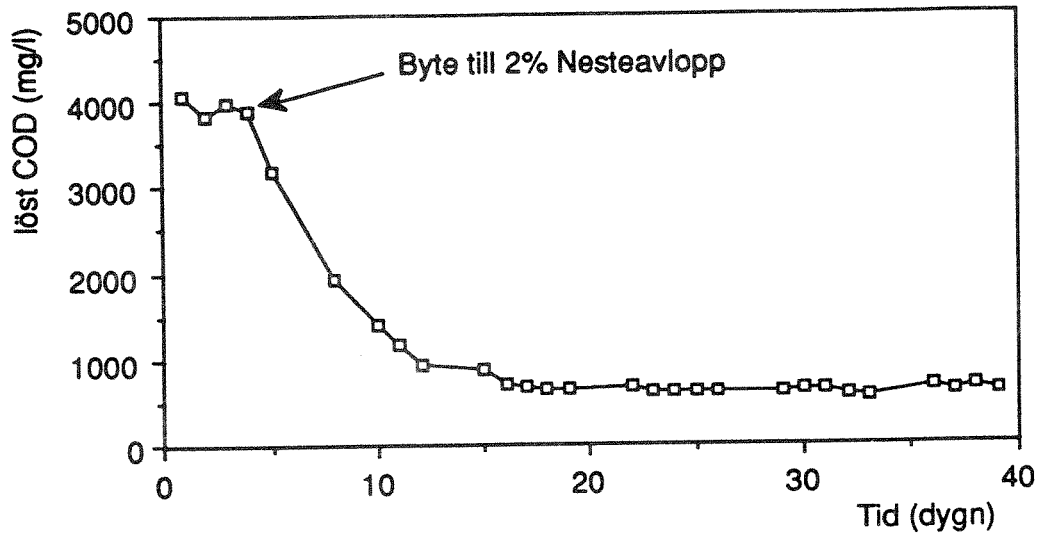
För resultaten från bestämningen av potentiellt bioackumulerbara ämnen hänvisas till bifogad rapport från VVL. Slutsatsen från denna rapport är att varken ingående eller utgående avloppsvattenprov innehöll några potentiellt bioackumulerbara ämnen.

Slutsatser

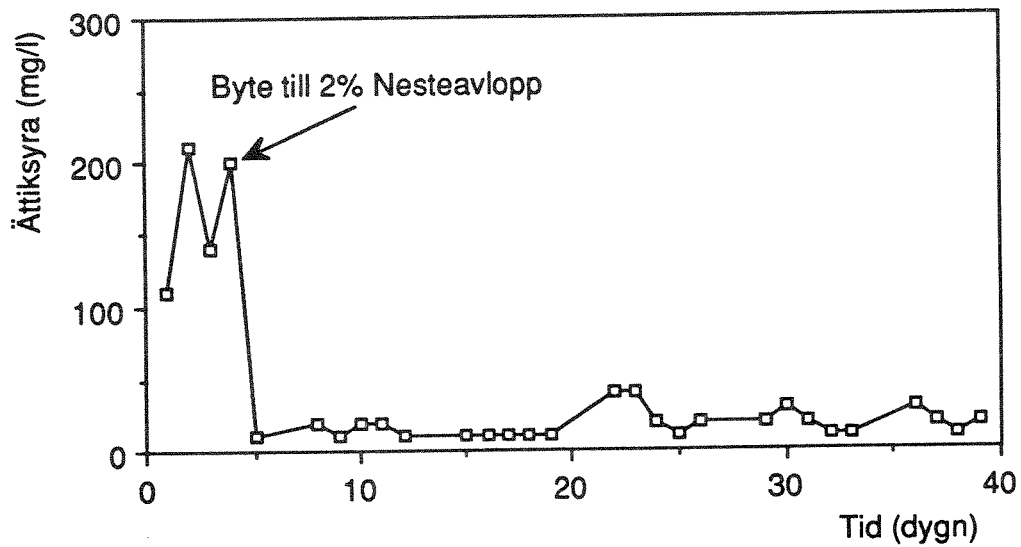
Reduktionerna av COD, BOD och DOC för Nestes avloppsvatten i MoDo:s anaeroba reningsanläggning kan förväntas vara ca 50, 90 respektive 60%. Avloppsvattnets akuta toxicitet, som är mycket låg vid den aktuella spädningen (i praktiken är spädningen av Nestes avloppsvatten ännu större än den i försöken använda spädningen), påverkas inte av den biologiska behandlingen. Inga potentiellt bioackumulerbara ämnen föreligger i avloppsvattnet (åtminstone inte i den sats som användes i dessa försök). Nestes avloppsvatten ger ett lågt biogasutbyte i den anaeroba reningsprocessen, vilket innebär att bidraget till biogasproduktionen i MoDo:s anläggning är litet.



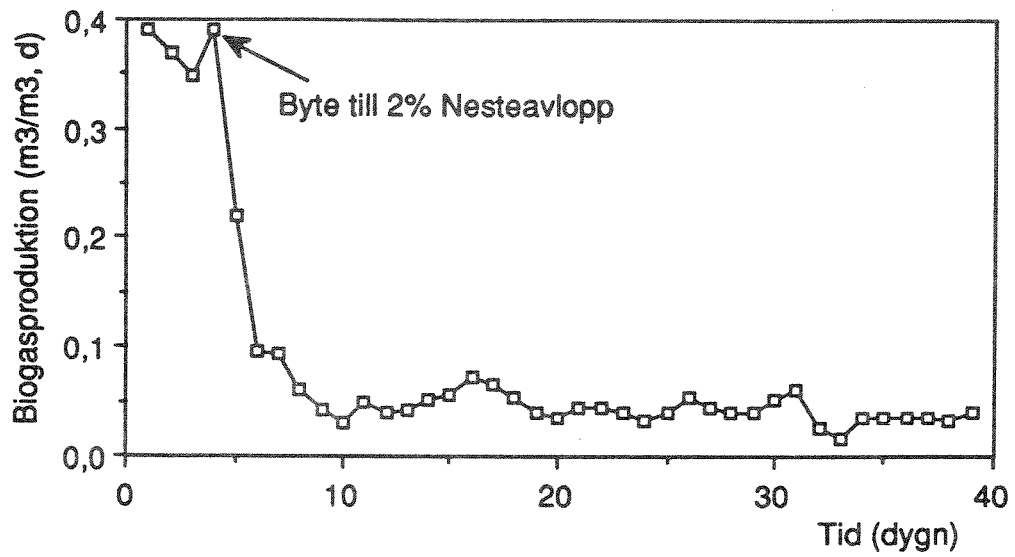
Figur 1. Kontaktprocess i labbskala använd i de kontinuerliga försöken. Avloppsvattnet pumpades från ett förrådskärl till den dubbelmantlade glasreaktorn, varifrån det fick gå vidare till ett kombinerat gasseparations/sedimentationssteg tillsammans med i reaktorn bildad biogas. I separationssteget avskiljdes först gasen som fick gå ut via en gasmätare. Slammet i utgående vatten fick därefter sedimentera för återföring till reaktorn via en returslampump, medan klarfasen fick brädda ut till ett uppsamlingskärl. Temperaturen i reaktorn hölls konstant vid 37°C genom cirkulation av tempererat vatten från ett termostatvattenbad genom den yttre manteln på reaktorn och pH upprätthölls vid 7.0 genom kontinuerlig pH-mätning och automatisk titrering med 1 M NaOH m.h.a. en dator och en lutdoserpump. För att undvika att bildat svavelväte skulle förgifta processen cirkulerades gasfasen i reaktorn kontinuerligt genom en gastvättflaska innehållande 6M NaOH i vilken huvuddelen av den bildade sulfiden absorberades.



Figur 2. Utgående COD plottad mot tiden.



Figur 3. Utgående ättiksyra plottad mot tiden.



Figur 4. Biogasproduktion plottad mot tiden.



**ANOX AB
LUND**

**ANALYS AV POTENTIellt BIOACKUMULERBARA
SUBSTANSER**

STOCKHOLM 91-03-15

Anox AB
Lund

ANALYS AV POTENTIELLT BIOACKUMULERBARA SUBSTANSER

Prov märkta 1 och 2 erhållna i glasflaskor från Anox AB har analyserats med avseende på innehåll av potentiellt bioackumulerbara substanser.

Metod:

Vattnets innehåll av potentiellt bioackumulerbara substanser undersöktes enligt SNV rapport 82-03 med tillägg till och modifiering av metoden från 881223.

Metoden innebär i korthet att 2 l prov extraherades med 2x20 ml n-hexan vid pH<2 och med 2x20 ml n-hexan vid pH>12, varefter extrakten sammanfördes och indunstades till 2 ml. 0.5 ml av de båda extrakten från prov 1 resp. prov 2 kromatograferades på tunnskiktsplatta med fluorescens-indikator och koncentrationszon (Merck 15498). Mobil fas: aceton/vatten (80:20). Som referenssubstanser användes bensofenon ($\log P_{ow}=3.18$), azobensen ($\log P_{ow}=4.88$) och p'p'DDE ($\log P_{ow}=5.69$). Tre zoner skrapades av plattorna: $\log P_{ow}>5$, $3<\log P_{ow}<5$ och $\log P_{ow}<3$.

Avskrapen extraherades med 2x2 ml n-hexan/aceton 1:1 och extrakten indunstades till 1 ml. Extrakten och ursprungsproven före kromatografering injicerades på en GC Carlo Erba 5300 Mega med kapillärkolonn RTX-5 (30mx0.25 mm, 0.25 μ m fas). Injektortemperatur: 270°C, temperaturprogrammering: 45°C under 3 min, 10°C per min till 300°C. Bärigas: kväve, tryckinlopp: 70 kPa, injektion: 1 μ l, split: 1:5, detektor: FID.

Halterna beräknades relativt motsvarande standard och då kromatogrammen visade ett stort antal toppar summerades dessa för varje zon på tunnskiktsplattan. Analysgränsen anges som <20 μ g/l.

RESULTAT:

Endast de toppar som återfanns i zonen $3 < \log P_{ow} < 5$ har tagits med i tabellen.

Ämne	$\log P_{ow}$	Prov 1 konc (ug/l)	Prov 2 konc /ug/l)	Kokpunkt °C
	>5	inga detekterade med konc >20ug/l	inga detekterade med konc >20ug/l	
A	$3 < \log P_{ow} < 5$	-	2	212
B	"	1	5	212
C	"	76	140	226
D	"	46	87	226
E	"	120	>230	226
F	"	34	72	226
G	"	23	43	226
H	"	16	29	254
A	<3	-	5	212
B	"	15	14	212
C	"	>260	>300	226
D	"	>180	>210	226
E	"	>480	>580	226
F	"	110	140	226
G	"	76	91	226
H	"	56	66	254

Kommentar:


Vid jämförelse av ursprungsproverna kan man dra slutsatsen att Prov 1 håller högre halter korta kolväten än prov 2, medan de båda proverna håller ungefär samma halter av kolväten motsvarande n-C16.

I ursprungsprovet av Prov 1 har lösningsmedlet dunstat ca 4 ggr, varför halterna är ca 4 ggr för höga. Tunnskiktskromatograferingen påverkades dock inte av detta. För Prov 1 är därmed de tunnskiktskromatograferade proverna spädda ca 8 ggr jämfört med ursprungsprovet, medan Prov 2 är spätt 2 ggr efter tunnskiktskromatograferingen.

Efter tunnskiktskromatografering är halterna i zonen $3 < \log P_{ow} < 5$ för Prov 2 högre än för Prov 1.

Alla toppar som återfanns i zonen $3 < \log P_{ow} < 5$ fanns även i zonen $\log P_{ow} < 3$, varför dessa förmodligen släpar efter och inte kan anses vara ämnen som är potentiellt bioackumulerbara.

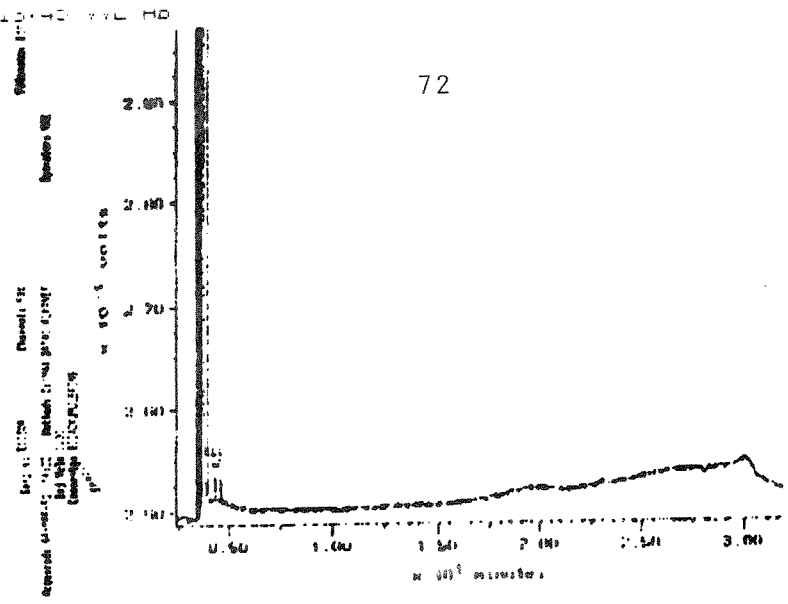
Vattenvårdslaboratoriet AB



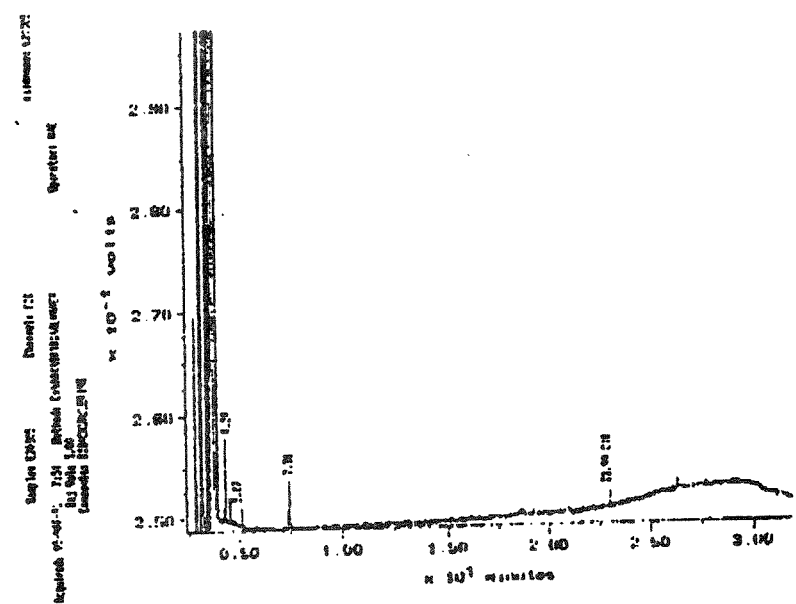
Göran Svenstam



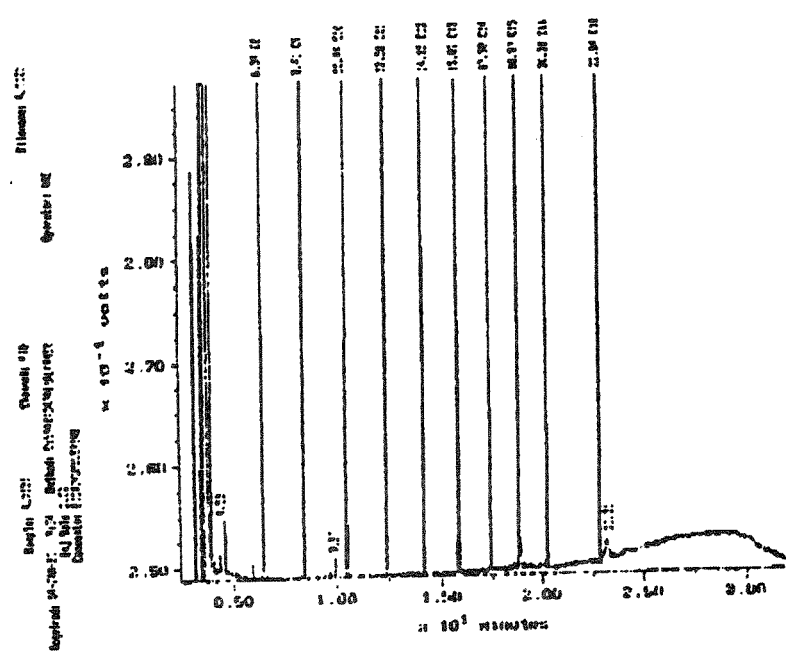
Kersti Rågfeldt



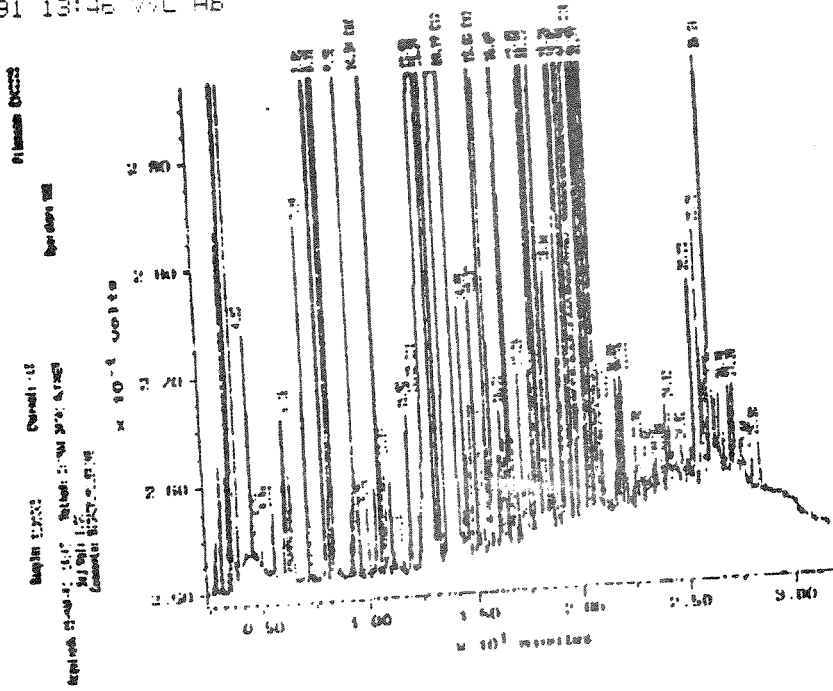
Hexan



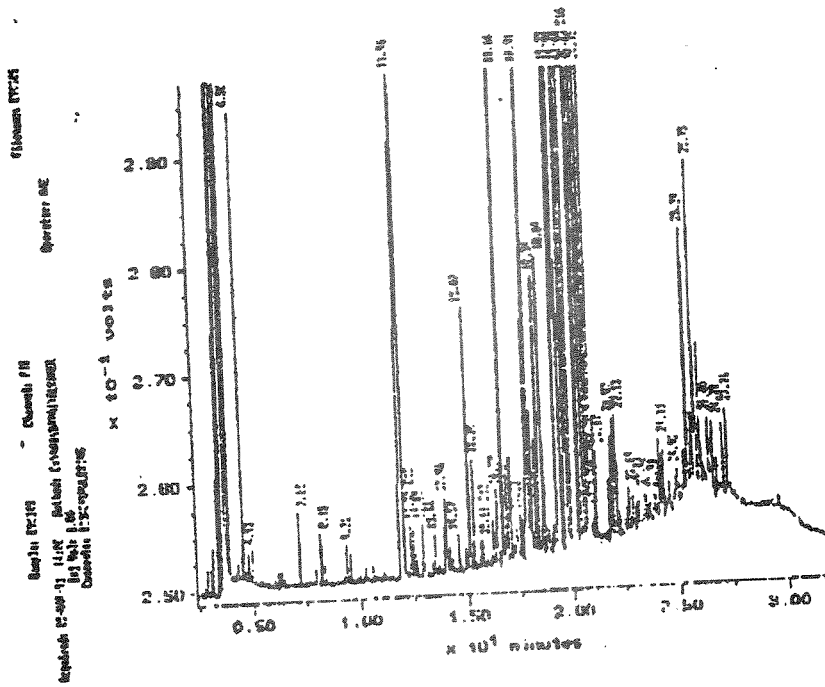
Hexan-aceton



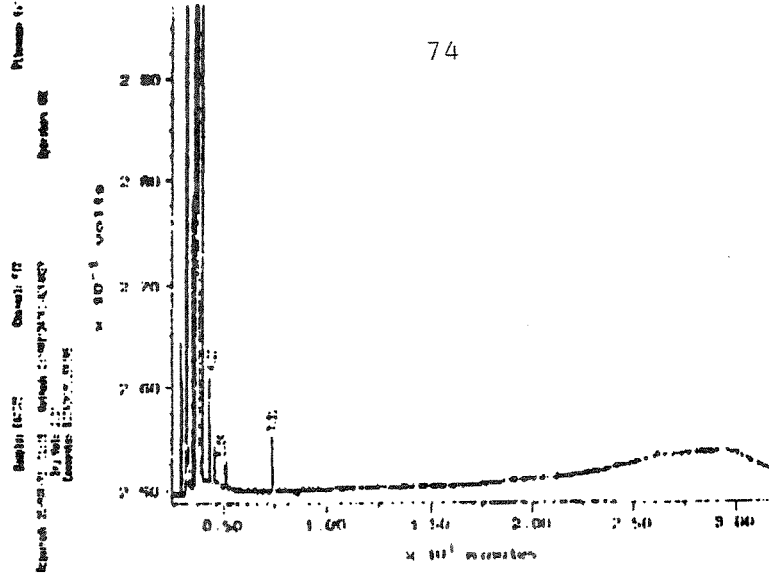
C8-C18 100 ppm



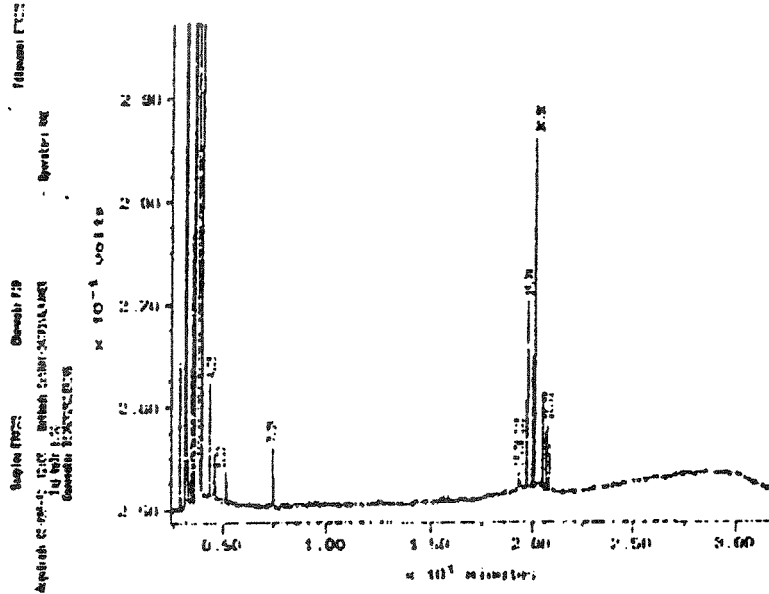
Prov nr 1, ursprungsprov



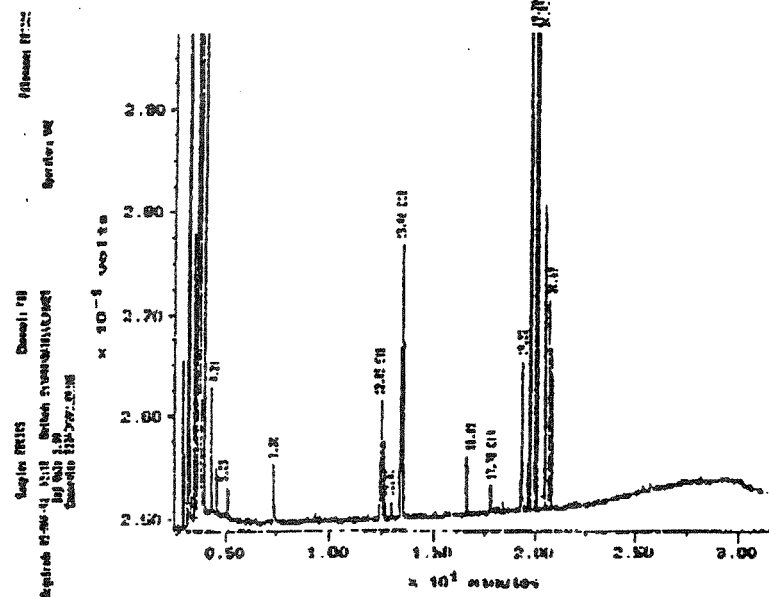
Prov nr 2, ursprungsprov



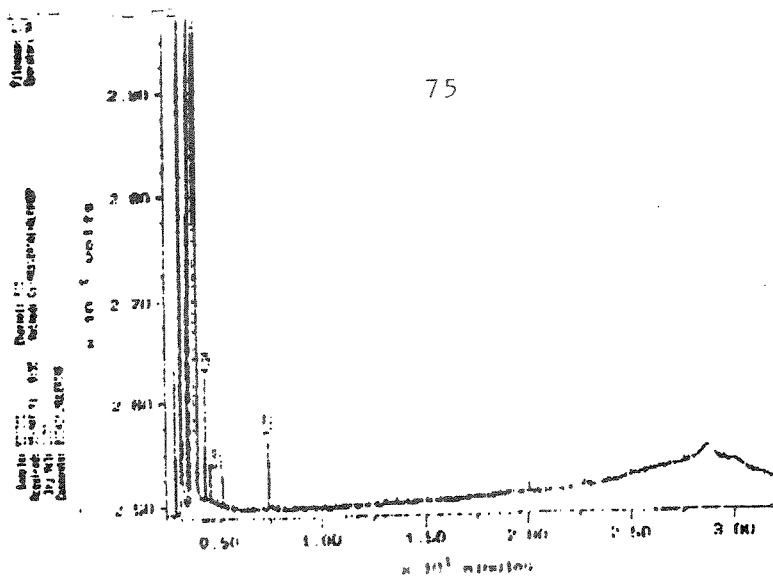
Prov nr 1, $\log P_{ow} > 5$



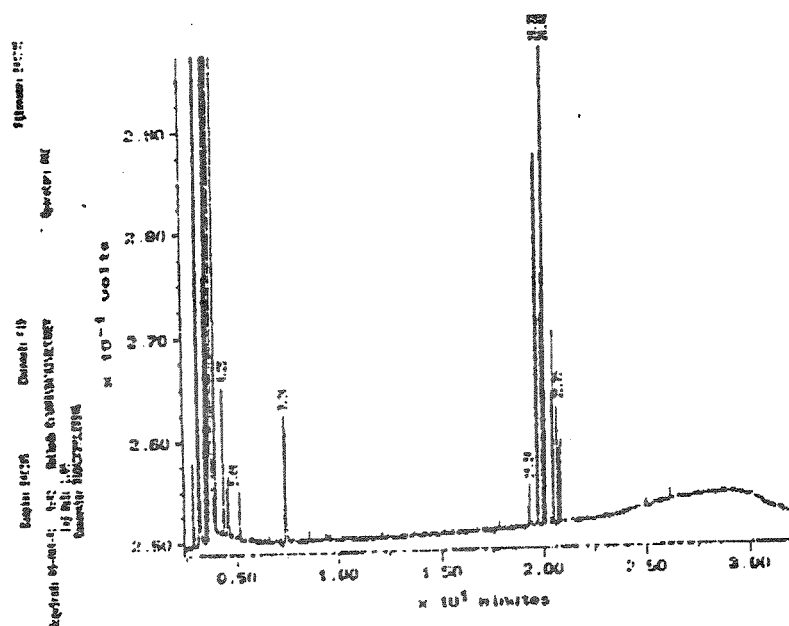
Prov nr 1, $3 < \log P_{ow} < 5$



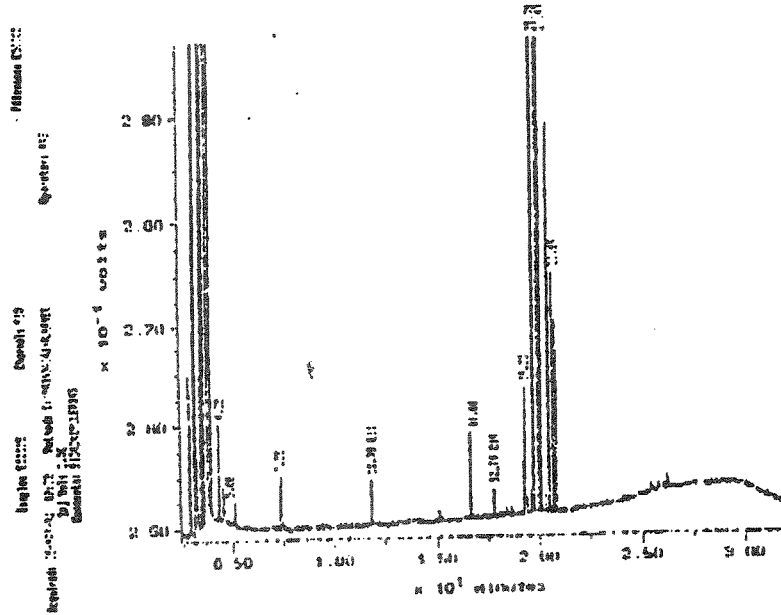
Prov nr 1, $\log P_{ow} < 3$



Prov nr 2, log P_{ow} > 5



Prov nr 2, 3 < log P_{ow} < 5



Prov nr 2, log P_{ow} < 3



**ANOX AB
LUND .**

**RESULTAT FRÅN ANALYS AV DOC OCH AKUT TOXICITET ENLIGT
MICROTOX-METODEN.**

STOCKHOLM 1991-03-13

RESULTAT FRÅN ANALYS AV DOC OCH AKUT TOXICITET ENLIGT
MICROTOX-METODEN.

Inlämnade prover har analyserats med avseende på DOC och akut toxicitet enligt följande:

Prov 1 Microtox
" 2 "

Prov 1 DOC
" 2a "
" 2b "
" 2c "

Proven har analyserats enligt metoderna:

- * DOC Svensk Standard SS 028199
- * "Microtox-test. Document ISO/TC 147/SC 5/WG 1 N 110 (P Vasseur)"

Microtoxanalysen beskrivs kortfattat i nedanstående avsnitt.

Microtox-analysen

Microtox-analysen utnyttjar den ljusemitterande förmågan som den marina bakterien *Photobacterium phosphoreum* innehar. Kemiska substanser som är akuttoxiska för bakterien påverkar bakteriens normala metaboliska reaktioner och därmed också den emitterade ljusmängden.

Vid exponering av bakterien för olika koncentrationer av ett prov erhålls ett dosrespons-förhållande. Genom matematiska beräkningar utgående från dosrespons-förhållandet är det möjligt att bestämma den koncentration av provet som medför t ex 50% minskning av luminescensen. Det anges som ett IC50-värde (IC = Inhibiting Concentration) och utgör ett standardiserat statistiskt mått på testsubstansens akuta toxicitet. Den här använda metoden föreskriver att IC beräknas vid 10, 50 och 90 % ljusminskning (IC10, IC50 och IC90). Testets resultat kan närmast relateras till de LC50-värden som bestäms på andra, oftast högre utvecklade akvatiska organismer.

Ljusemmissionen har i föreliggande fall registrerats efter 5 och 15 minuters exponeringstid.

Testbakterierna har levererats i lot nr M006. Vid konditionstest mot fenol (150mg/l) erhöles IC50(5min) 22,4mg/l. Känsligheten definieras som riktig inom intervallet 16-24mg/l.

Förbehandling av provet

78

Samtliga prover ankommer laboratoriet i fruset skick. Före analys har proven tinats i rinnande 15°C kranvatten. Prov för Microtoxanalys har pH och salthalts-justerats före analys.

Microtox-analysen utförs normalt vid ett pH och en salthalt som är normal för testorganismen (bakterien). Det innebär pH-värden inom intervallet 6,8-7,5 och en salthalt kring 2 %.

I nedanstående tabell (1) redovisas provens pH-värde samt det aktuella, och i vissa fall justerade, pH-värden vid Microtox-analysen.

Tabell 1 Uppmätta pH-värden på prov före och efter pH-justering.

Prov	pH	pH (justerad)
1	11.7	7.2
2	8.1	7.2

Proven har analyserats som dubbelprover vid koncentrationerna 0, 0.71, 2.8, 11 och 46 vol%. IC-värden utanför testintervallet utgörs av extrapolerade värden utgående från den analyserade spädserien.

Analysresultat

Resultat från analys av DOC redovisas i tabell 2.

Resultat från Microtoxanalysen redovisas i tabell 3.
För proven har 5 och 15 minuters IC10, IC50 och IC90 beräknats.

Tabell 2 Analysresultat, DOC (mg/l).

Prov	DOC-innehåll (mg/l)
1	405
2a	150
2b	150
2c	168

Tabell 3 Analysresultat, Microtox-bestämning.

Prov	Exponeringstid (min)	IC10 (vol%)	IC50 (vol%)	IC90 (vol%)
1	5	11	>50	>50
	15	9	>50	>50
2	5	9.8	>50	>50
	15	6.3	>50	>50

Proven har endast låga akuttoxiska egenskaper. De toxiska egenskaperna hos proven är så låga att endast den 10%-iga inhibitionsnivån kan beräknas.

För prov 1 krävs 11 och 9 vol% vid 5 respektive 15 minuters exponeringstid.

Prov 2 har något kraftigare akuttoxiska egenskaper med 9.8 och 6.3 vol% för respektive exponeringstid.

Provets toxiska egenskaper måste bedömas, i jämförelse med industriella avloppsvatten vilka leds till kommunala avloppsreningsverk, som mycket låga.

1991-03-13

Vattenvårdslaboratoriet AB


Göran Svenstam