

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Oslo

O - 80002-085

NEDRE OTRA

Undersøkelser av utslipp fra treforedlingsindustri,
1980

Brekke, 30. september 1981

Saksbehandler : Øivind Tryland

For administrasjonen: Lars Overrein

J.E. Samdal

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer: 0 - 80002-08
Undernummer: II
Løpenummer: 1312
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: NEDRE OTRA Undersøkelser av utslipp fra treforedlingsindustri, 1980.	Dato: 30. september 1981
	Prosjektnummer: 0 - 80002-085
Forfatter(e): Øivind Tryland	Faggruppe: Kjemi- og indus- triseksjon
	Geografisk område: Vest-Agder
	Antall sider (inkl. bilag): 27

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn (Statlig program for forurensningsovervåking)	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
--	----------------------------------

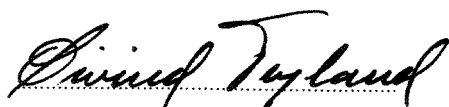
Ekstrakt:

I forbindelse med overvåkingsundersøkelser i Nedre Otra er det foretatt spredte målinger av utslippene fra Hunsfos Fabrikker og Norsk Wallboard i Vennesla. Prøvetakingene foregikk i juni og desember 1980. Utslippsmengdene av sure forbindelser, organisk stoff (KOF-dikromat) og suspendert stoff er beregnet på grunnlag av måleresultater og bedriftenes opplysninger om vannmengder. Undersøkelsene tydet på at Hunsfos Fabrikkers utslipp av sure forbindelser ble omtrent halvert etter at bedriften begynte med oksygenbleking. Målinger i Otra tydet på at dette hadde en gunstig virkning på surhetsgraden i vassdraget.

4 emneord, norske:
1. Avløpsvann
2. Treforedlingsindustri
3. Otra
4. Overvåking
Vennesla

4 emneord, engelske:
1. Waste water
2. Pulp and paper industry
3. Otra
4. Monitoring
Vennesla

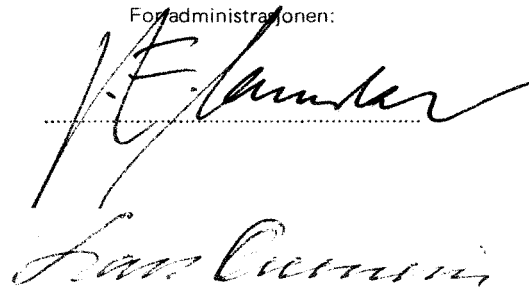
Prosjektleder:



Seksjonsleder:



For administrasjonen:



ISBN 82-577-0408-3

F O R O R D

I løpet av 1980 er det foretatt undersøkelser av utslippene fra treforedlingsbedriftene i Vennesla. Samtidig er det foretatt undersøkelser av vannkvaliteten i Otra ovenfor og nedenfor bedriftene. Undersøkelsene er en del av overvåkingen av Otra som NIVA utfører på oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT).

Undersøkelsene har omfattet Hunsfos Fabrikker og Norsk Wallboard og bedriftene takkes for all velvillig bistand i forbindelse med prøvetakingene. Et utkast av denne rapporten ble sendt til bedriftene til uttalelse i juni 1981. Norsk Wallboard hadde ingen betydelige innvendinger til utkastet. Hunsfos Fabrikker har derimot funnet at NIVA's beregninger av netto syreutslipp fra bedriften er for høyt (jfr. kap. 4).

Undersøkelsene av klororganiske forbindelser er foretatt av cand.real. Georg E. Carlberg ved Sentralinstitutt for industriell forskning (SI).

Cand.real. Magne Grande og Richard F. Wright Ph.D, har deltatt i planleggingen av undersøkelsene. Richard Wright er prosjektleder for NIVA's overvåkingsundersøkelser i øvre og nedre Otra. Magne Grande har i flere år foretatt undersøkelser av fiskebestand og bunndyr i nedre Otra.

Oslo, 30. september 1981

Øivind Tryland
Cand.real.

INNHold

	Side:
FORORD	2
0. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER	5
1. INNLEDNING	6
2. PRØVETAKING	6
2.1 Hunsfos Fabrikker (HF)	6
2.2 Norsk Wallboard (NW)	7
2.3 Otra	7
3. ANALYSERESULTATER MED KOMMENTARER	7
3.1 Hunsfos Fabrikker	7
3.1.1 Renseriavløp	7
3.1.2 Kondensat fra gjenvinningsanlegg	8
3.1.3 Sedimenteringsanlegg	8
3.1.4 Flotasjonsanlegg	9
3.1.5 Nedgasningskondensat	9
3.1.6 Blekeriavløp	9
3.2 Norsk Wallboard	10
3.3 Otra ovenfor og nedenfor industriutslipp	10
4. UTSLIPPSMENGDER	11
4.1 Syre	11
4.2 Organisk stoff	12
4.3 Suspendert materiale	12
5. TITRERINGER AV AVLØPSVANN OG OTRAVANN	12
5.1 Titreringer med lut	12
5.2 Syreutslipp basert på titrering til pH 5.3	13
5.3 Titreringer av Otra-vann med avløpsvann	13
5.4 Fortynninger i Otra og pH-betraktninger	14
LITTERATURHENVISNINGER	15
VEDLEGG	24

TABELLER

	Side
Tabell 3.1 Analyseresultater for prøver av avløpsvann fra Hunsfoss Fabrikker (HF) og Norsk Wallboard (NW), juni 1980	17
Tabell 3.2 Analyseresultater for prøver av avløpsvann, Hunsfos Fabrikker og Norsk Wallboard, 1. desember 1980	18
Tabell 3.3 Eddiksyre i avløpsvann fra Hunsfos Fabrikker, juni 1980	19
Tabell 3.4 Otra, 16. og 17. juni 1980	19
Tabell 3.5 Otra, 1. desember 1980	20
Tabell 4.1 Utslipp av suspendert materiale, organisk stoff (KOP) og syre fra Hunsfos Fabrikker	21
Tabell 4.2 Utslipp fra Norsk Wallboard	22
Tabell 4.3 Samlede utslippsmengder fra Hunsfos Fabrikker og Norsk Wallboard	22
Tabell 5.1 Volum avløpsvann (kondensater og avløp fra klortrinn) som medfører en pH-senkning i Otravann fra pH 5.3 til pH 5.0 og pH 4.7	23

FIGURER

Figur 1. Stasjonsnett i nedre Otra	16
------------------------------------	----

0. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER

I forbindelse med den nasjonale overvåkingen av Otra er det foretatt undersøkelser av utslippene fra Hunsfos Fabrikker og Norsk Wallboard. Formålet med undersøkelsene var primært å få en oversikt over utslippene av sure forbindelser idet det gjennom en årrekke har vært registrert en pH-senkning i Otra nedenfor bedriftene.

Undersøkelser i juni og desember 1980 viste at syreutslippene fra Hunsfos Fabrikker ble omtrent halvert etterat bedriften startet med oksygenbleking i august. Ved prøvetakingen i juni ble det målt en pH-senkning i vassdraget. Dette var imidlertid ikke tilfelle i samme grad i desember 1980.

Beregninger av netto syreutslipp fra Hunsfos Fabrikker tyder på at vassdraget i desember 1980 ble tilført ca. 146 kg ekv H^+ /døgn i form av sure kondensater og surt avløpsvann fra klorblekeri. Bedriftens målinger tyder på at dette tallet er for høyt og at det skal ligge på ca. 45 kg ekv H^+ /døgn pga. alkaliske bidrag som ikke ble undersøkt ved NIVA's prøvetaking.

Titretinger av Otravann med avløpsvann (kondensater og klorblekeriavløp) viste at syremengdene i disse avløpene var tilstrekkelig til å senke Otravannets pH fra 5.3 til 5.0.

Bedriftenes samlede utslipp av partikulært materiale (fiber m.m.) var på ca. 11 tonn/døgn i juni og ca. 5 tonn/døgn i desember. Vassdraget ble ved begge prøvetakingene tilført uavvannet fiberholdig slam.

Det samlede utslippet av organisk stoff ($KO_{dikromat}$) fra bedriftene var på ca. 57 tonn/døgn i juni og ca. 41 tonn/døgn i desember.

Analyser av klororganiske forbindelser i avløpsvann fra blekeriet ved Hunsfos Fabrikker før og etter oksygenblekingen startet viste at totalinnholdet av polare og upolare klororganiske forbindelser i klortrinnet var på omtrent samme nivå som ved andre norske blekerier. Derimot syntes oksygenblekingen å føre til at det dannes et mindre antall klorerte og ikke-klorerte upolare forbindelser.

1. INNLEDNING

Formålet med undersøkelsene var primært å undersøke mengdene av sure forbindelser som slippes ut i Otra fra treforedlingsbedrifter i Vennesla. Bakgrunnen for dette er at det gjennom flere år er registrert en pH-senkning av Otra-vann nedenfor bedriftene (NIVA, 1980a). Det er antatt at dette kan ha vært en av årsakene til at laksen er omtrent forsvunnet fra vassdraget i løpet av de siste 20-30 år. Forøvrig vises til NIVA's programforslag for overvåkningsundersøkelsene i Otra (NIVA, 1980b).

I tillegg til målinger av surheten i utslippene er det foretatt analyser av organisk stoff og enkelte andre parametre. Parallelt med prøvetakingen ved bedriftene ble det tatt prøver av Otra ovenfor og nedenfor bedriftene.

Prøvene ble tatt 16.-17. juni og 1. desember i 1980. Ved første prøvetaking var det konvensjonell klorbleking ved Hunsfos Fabrikker. Ved den andre prøvetakingen hadde bedriften startet med oksygenblekingen. Forøvrig var det normal produksjon ved bedriftene ved prøvetakingene.

2. PRØVETAKING

2.1 Hunsfos Fabrikker (HF)

Ved prøvetakingen 16. og 17. juni 1980 ble det tatt prøver fra i alt 8 målepunkter, dvs.:

1. Renseriavløp (fra tømmerbarking)
2. Kondensat (fra inndampningsanlegg for sulfittavlut)
3. Sedimenteringsanlegg (fiberavskilling)
4. Flotasjonsanlegg (internt anlegg, sileri).
5. Nedgasningskondensat
6. Blekeri - Klor-trinn
7. Blekeri - Alkali-trinn
8. Blekeri - Hypokloritt-trinn

Prøvetakingsstedene ble anvist av bedriften. Disse avløpene utgjør hovedmengden av bedriftens avløpsvann. På grunn av en misforståelse ble det ikke tatt prøver av sileriets avløpsvann. Dette er alkalisk og har betydning for bedriftens netto syreutslipp (jfr. kap. 4).

En automatisk prøvetaker ble benyttet for prøvetakingen av utslippet fra klorblekeriet. Prøvene ble tatt hver time i løpet av 1 døgn og døgn-blandprøven ble analysert. Ved de øvrige målepunktene ble det tatt prøver manuelt 3 ganger hver av dagene, og disse prøvene ble blandet til en blandprøve som ble analysert.

Ved prøvetakingen 1. desember 1980 gikk renseriavløp (nr. 1) og avløp fra flotasjonsanlegg (nr. 4) til sedimenteringsanlegget. Dessuten var det et eget avløp fra oksygentrinnet i blekeriet. Det ble tatt 3 stikkprøver fra hvert av målepunktene og blandprøvene ble analysert.

2.2 Norsk Wallboard (NW)

En automatisk prøvetaker ble benyttet ved prøvetakingen 16.-17. juni 1980. Ved prøvetakingen 1. desember ble det tatt stikkprøver. Alt prosessavløpsvann var samlet i én avløpsledning.

2.3 Otra

Prøvene av Otra ble tatt ved demningen like ovenfor Hunsfos Fabrikker og én prøve ble også tatt ved Steinsfoss. Nedenfor bedriftene ble prøvene tatt mellom Vigeland Bruk og Kvarstein hengebru (figur 1).

3. ANALYSERESULTATER MED KOMMENTARER

Analyseresultatene fra prøvetakingene i juni og desember 1980 er samlet i henholdsvis tabell 3.1 og 3.2.

3.1 Hunsfos Fabrikker

3.1.1 Renseriavløp

Dette avløpsvannet var svakt surt, pH ca. 5 ved begge prøvetakingene. Det inneholdt en del finfordelte barkrester. KOF-verdien var forholdsvis høy. Elva blir ikke tilført noe ekstra syre p.g.a. dette utslippet. Vannmengden er ca. 90 m³/time ifølge bedriften. Ved prøvetakingen 1. desember ble avløpsvannet overført til sedimenteringsanlegget.

3.1.2 Kondensat fra gjenvinningsanlegg

Dette avløpet kommer fra inndampningsanlegg for sulfittavlut. Det er surt (pH 2.1-2.55) og inneholder bl.a. svoveldioksyd og eddiksyre. Avluten nøytraliseres ikke før inndampning, derfor har kondensatet lav pH og høyt KOF-innhold (4000-9000 mg O/l). Eddiksyre-innholdet var ca. 2,4 g/l ved prøvetakingen i juni (tabell 3.3). Dette er i overensstemmelse med litteratordata (Oksum, 1976). Kondensatets asiditet var meget høy på grunn av det høye innholdet av eddiksyre m.m. BOF₇-verdien var omtrent den samme som KOF-verdien, noe som tyder på at det organiske stoff i avløpet er lett biologisk nedbrytbart.

Ved nøytralisering av avlut før inndampning kan man forhindre at størstedelen av eddiksyren og andre forbindelser følger konsensatet. Det er oppgitt at man kan oppnå ca. 90% reduksjon av eddiksyren i kondensatet ved slik behandling (Ångpanneforeningen, 1973).

Vannmengden som slippes ut er ca. 40 m³/time.

3.1.3 Sedimenteringsanlegg

Fiberholdig avløpsvann fra papirmaskiner, vedrenseri, cellulosefabrikk og sliperi, ialt ca. 1740 m³/time samles i bedriftens fibersedimenteringsanlegg (unntak for blekeriavløpene). Avløpsvannets fiberinnhold var under 100 mg/l ved normal drift, men ved den siste prøvetakingen, 16.6. kl. 1600 ble utfelt slam pumpet direkte ut i elva. Elva var da sterkt turbid nedenfor bedriften. Årsaken til dette var at en pumpe hadde sviktet. Normalt avvannes det utfelte slammet i et roterende vakuumfilter.

Ved prøvetakingen 1. desember ble også utfelt slam pumpet direkte ut i elva. Denne gang hadde utslippet sammenheng med oppstartingen av vakuumfilter og foregikk i 15-20 minutter. Driftspersonale opplyste at dette foregikk rutinemessig 2 ganger i uken (mandag og fredag).

Forøvrig hadde avløpsvannet omtrent samme pH som elva. Det inneholdt små mengder organisk stoff sammenlignet med andre avløp. Turbiditeten som skyltes finfordelte partikler, var forholdsvis høy. Ved normal drift var innholdet av suspendert stoff forholdsvis lavt.

3.1.4 Flotasjonsanlegg

Avløpsvann fra sileriet ble behandlet i et internt flotasjonsanlegg og avløpet fra dette anlegget gikk ut i elva. Ved prøvetakingen 1. desember var anlegget ute av drift og avløpsvannet ble overført til fibersedimenteringsanlegget.

Avløpsvannets pH var 8-8.9 og det inneholdt en del suspendert stoff og KOF (1200 mg O/1). Vannmengden er ca. 420 m³/time.

3.1.5 Nedgasningskondensat

Dette avløpet er kondensat fra cellulosekokerne og går direkte ut i elva. Det var sterkt surt (pH 1.5) og hadde et høyt innhold av organisk stoff. Vannmengden er ca. 4 m³/time. Utslippet foregår støtvis.

3.1.6 Blekeriavløp

Ved prøvetakingen i juni var avløpsvannet fra klortrinnet forholdsvis surt (pH 2.1) og det hadde et moderat innhold av organisk stoff (500 mg O/1 som KOF). Avløpet fra alkalitrinn var alkalisk (pH 9.4), mens avløpet fra hypokloritt-trinnet var nær nøytralt (pH 6.6).

Ved prøvetakingen 1. desember var oksygenblekningen igangsatt. Avløpet fra oksygentrinnet var alkalisk (pH 10.4) med et høyt KOF-innhold (5200 mg O/1). Fiberinnholdet var også forholdsvis høyt. Avløpene fra de øvrige blekerittrinn var omtrent som ved forrige prøvetaking. Syreutslippet fra blekeriet er redusert i og med at klorforbruket var minsket med 50-60% i forhold til i juni. Dessuten brukes lut (NaOH) i oksygentrinnet. Bedriften vil senere benytte magnesiumhydroksyd for denne alkaliseringsen. Øket lutforbruk og minsket klorforbruk gir et mindre surt totalutslipp fra blekeriet.

Vannmengdene som slipper ut fra de enkelte behandlingstrinn er vist i tabell 4.1. I oksygentrinnet resirkuleres en del av vaskevannet og avløpsmengden var derfor atskillig mindre for O₂-trinnet enn de øvrige bleketrinnene.

Sentralinstitutt for industriell forskning (SI) har undersøkt innholdet av klororganiske forbindelser i prøvene fra klortrinn (SI's rapport er

vedlagt). Målingene viste at totalinnholdet av polare og upolare klororganiske forbindelser etter innføringen av oksygentrinn var direkte sammenlignbart med nivået i prøver fra andre norske blekerier. Gasskromatografiske analyser viste imidlertid at omleggingen har medført en reduksjon av antallet upolare forbindelser i avløpet fra klortrinnet.

Målingene tyder altså på at innføringen av oksygentrinn før klortrinn ikke har noen vesentlig betydning for total-innhold av klororganiske forbindelser. Derimot synes oksygenblekingen å føre til at det dannes et mindre antall klorerte og ikke-klorerte upolare forbindelser.

3.2 Norsk Wallboard

Avløpsvannet var litt surt og pH varierte mellom 3.85 og 4.5 i løpet av prøvetakingen i juni. Blandprøvens pH var 4.1. Avløpsvannet inneholdt en del partikulært organisk stoff. Det inneholdt også fargede organiske forbindelser. Vannmengden måles av bedriften og den ligger på ca. 66 m³/time.

3.3 Otra ovenfor og nedenfor industriutslipp

Ved prøvetakingen i juni var middel-pH ovenfor og nedenfor industriutslippene henholdsvis 5.37 og 5.07 (tabell 3.4). Denne pH-forskjellen er i nær overensstemmelse med resultater fra tidligere undersøkelser (NIVA, 1980a, s. 9).

Økningen av farge, turbiditet og permanganat-tall viser også at elva er påvirket av industriutslippene.

Ved prøvetakingen 1. desember var Otras pH lav (pH 4.8-5.1) ovenfor industriutslippene og det ble ikke registrert noen vesentlig pH-senkning (tabell 3.5). En årsak til dette kan være overgang til oksygenbleking ved Hunsfos Fabrikker og derved mindre syreutslipp (jfr. kap. 4 og 5). Det var imidlertid en klar økning av turbiditet og permanganat-tall nedstrøms industriutslippene. Det vesentligste av denne økningen ble registrert mellom Hunsfos Fabrikker og Norsk Wallboard. I overvåkningsprogrammet for 1981 er det plassert en prøvetakingsstasjon for kjemiske undersøkelser mellom HF og NW ved Halland bro, slik at endringer i vannkvaliteten i Otra gjennom Vennesla kan bli bedre registrert.

4. UTSLIPPSMENGDER

4.1 Syre

Utslippsmengdene er beregnet pr. døgn på grunnlag av analyseresultatene (kap. 3) og bedriftenes opplysninger om vannmengder som slippes ut. Det er antatt at alle utslippene foregår døgnkontinuerlig. Resultatene er vist i tabellene 4.1, 4.2 og 4.3.

Beregningene av netto syreutslipp fra Hunsfos Fabrikker (syre fratrukket base) viser at i desember var dette utslippet omtrent halvparten av utslippet i juni. Hovedårsaken til dette er det reduserte forbruk av klor i blekeriet. Utslippet i juni tilsvarte ca. 290 kg ekvivalenter H^+ /døgn, mens det i desember tilsvarte ca. 146 kg ekvivalenter/døgn. Usikkerheten i tallene er forholdsvis stor. Beregninger Hunsfos Fabrikker har foretatt tyder på at utslippet ligger på ca. 46 kg ekv. H^+ /døgn (tilsvarer 1.24 kg NaOH/min. ved titrering til pH 5.5).

En pH-senkning i Otra fra pH 5.37 til pH 5.07 som ble målt i juni, tilsvarer en netto syretilførsel på ca. 47 kg ekvivalenter H^+ /døgn ved en Otravannføring på ca. 130 m³/s. Ved prøvetakingen i desember var det ingen klar pH-senkning slik som i juni.

Beregningene av syreutslipp er basert på mengden lut som trengs for å øke avløpsprøvenes pH til pH 8.5 (dvs. asiditetsanalyser). Dersom prøvene var tilsatt lut inntil pH var den samme som i Otra ovenfor bedriften (pH 5.0 -5.5) ville lutforbruket og beregnet syreutslipp vært mindre. Forskjellen ved disse to beregningsmåtene av "syre" er antydnet i kap. 5.

Utslippene av baseutslipp er estimert på grunnlag av titreringer av de alkaliske prøver til pH 4.5 med saltsyre. Dersom man definerer base som mengdene syre som trengs for å få pH 7.0, er prøvene overtitrert og beregnet baseutslipp er for stort. Det samme gjelder dersom man valgte å titrere til Otras pH, om enn i mindre grad.

Når det gjelder de enkelte utslippene ved HF tyder målingene på at mengdene syre i inndampningskondensatet var mindre enn syreutslippet fra blekeriets klortrinn. Dette var særlig tilfelle ved prøvetakingen i juni. Ved prøvetakingen i desember var syreutslippet fra klortrinnnet redusert til ca. tredjeparten og var på omlag samme nivå som syreutslippene via kondensatene.

Det ble ikke tatt prøver av det alkaliske avløpsvannet i sileriet ved NIVA's prøvetakinger. I bedriftens kommentarer til rapportutkastet nevnes at utslippet av alkalier i sileriet tilsvarer ca. 0.94 kg NaOH/min (ved titrering til pH 5.5). Når sileriets bidrag av alkalier tas med, vil det være atskillig bedre overensstemmelse mellom bedriftens og NIVA's tall for netto syreutslipp på henholdsvis 45 og 146 kg ekv. H^+ /døgn.

4.2 Organisk stoff

Totalutslippet av organisk stoff fra bedriftene var ca. 57 tonn/døgn i juni og ca. 41 tonn/døgn i desember beregnet som kjemisk oksygenforbruk, KOF (Cr).

Økningen av Otras permanganattall tilsvarer også en tilførsel av organisk stoff som er på samme nivå som utslippsmålingene har vist.

4.3 Suspendert materiale

Otra tilføres fortsatt betydelige mengder suspendert materiale (fiber bl. a). De samlede utslippene fra treforedlingsbedriftene var på ca. 11 tonn/døgn i juni og ca. 5 tonn/døgn i desember. Årsaken til at utslippene var mindre i desember var at avløpene fra flotasjonsanlegget og renseriet ved HF ble behandlet i fibersedimenteringsanlegget.

5. TITRERINGER AV AVLØPSVANN OG OTRAVANN

5.1 Titreringer med lut

En automatisk titrator (Radiometer) ble brukt for titreringene av avløpsvann og Otra-vannprøver. Tilsetningen av lut, 0.1 N NaOH foregikk sakte under kontinuerlig omrøring. Mengdene lut som forbrukes ved å heve pH fra prøvens pH til Otras pH eller til nøytral pH er beregnet på grunnlag av titerkurver.

Ved asiditetsanalyser som opprinnelig ble brukt for å bestemme mengden syre i avløpene, blir prøvene titrert til pH 8.3. Dersom man i stedet bare tilsetter lut inntil pH 5.3 (Otra-vann), reduseres lutforbruket fra 15.7 ml til 12 ml, dvs. redusert med ca. 24% for prøven av inndampningskondensatet. De tilsvarende tall for avløpsvannet fra klor-trinnet og nedgassningskondensatet er henholdsvis 7% og 41% reduksjon av lutforbruk. Titrerkurvene viste at inndampningskondensatet inneholder en svak syre (eddiksyre), mens blekeriets klortrinn inneholder en sterk syre.

5.2 Syreutslipp basert på titrering til pH 5.3

Dersom de beregnede syreutslipp (tabell 4.1) korrigeres ved bare å ta hensyn til lutforbruk for å heve pH til 5.3 (Otra-vann), vil det samlede beregnede syreutslipp reduseres med 30-40%. Det samlede syreutslipp vil da tilsvare ca. 120 kg ekv. H^+ /døgn. Syremengden som slippes ut med avløpsvannet fra fibersedimenteringsanlegget (pH 4.55-4.9) er da satt til null.

Beregning av de basiske utslipp er basert på titreringer med syre til pH 4.5. Forskjellen i baseforbruk mellom pH 4.5 og pH 5.3 er liten og kan settes tilnærmet lik null. Utslippet av base tilsvarer da ca. 30 kg ekv. OH^- /døgn (desember). Netto syreutslipp skulle med de nevnte forutsetninger være omkring 90 kg ekvivalenter H^+ /døgn.

5.3 Titreringer av Otra-vann med avløpsvann

En prøve av Otra-vann (med pH 5.3) tatt ovenfor Hunsfos Fabrikker (17.6) er titrert med surt avløpsvann (kondensater og klor-blekeriavløp) for å undersøke hvilke mengder som måtte tilsettes for å senke pH fra 5.3 til 5.0 og videre ned til pH 4.7.

Resultatene i tabell 5.1 viser at mengdene avløpsvann som skal til for å senke pH til 5.0 er svært små fordi Otra-vannet har en meget liten bufferevne omkring pH 5. Det betyr at forholdsvis små mengder sure forbindelser gir stor pH-endring i pH-området 5.3-4.7. Like over og under dette pH-området skal det større mengder syre til for å endre pH i samme grad.

Ved en tilsetning på 0,12 ml/liter av inndampningskondensatet sank pH i Otravann fra 5.3 til 5.0. For å redusere pH fra 5.3 til 4.7 måtte det tilsettes 0,6 ml/l Otravann. Det måtte tilsettes en større mengde av avløpsvannet fra klor-trinnet, dvs. 0,7 ml/l for å redusere pH fra 5.3 til pH 5.0.

5.4 Fortynninger i Otra og pH-betraktninger

Ser man på fortynningen av de sure avløpene i elva er forholdene skissert i tabell 5.2. Volumet inndampningskondensat er ca. $960 \text{ m}^3/\text{døgn}$ og Otras vannføring ca. 11 millioner $\text{m}^3/\text{døgn}$ (juni 1980, ca. $130 \text{ m}^3/\text{sek.}$).

Forholdet mellom volum/d inndampningskonsensat og Otras vannføring/d er derved ca. 1/10.000. Titreringen viste at ved fortynninger i denne størrelsesorden (1.2/10.000) fikk man en senkning av Otravannets pH fra 5.3 til pH 5.0. Det er derfor forståelig at utslipp av surt kondensat kan føre til en målbar pH-senkning i Otra.

Når det gjelder avløpet fra blekeriets klortrinn var forholdet mellom avløpsmengde og Otras vannføring nær 1/1000. Titreringer av Otravann med dette avløpsvannet viste at ved et blandingsforhold på 0.7/1000 sank Otravannets pH fra 5.3 til 5.0. Syremengden som slippes ut via klortrinnet var derved tilstrekkelig til å endre Otras pH fra 5.3 til 5.0. Etterat oksygenblekingen kom i drift er dette forholdet endret i gunstig retning.

Dersom surheten i disse utslippene ikke endres, vil man antagelig fortsatt kunne måle episoder med lavere pH i Otra nedenfor enn ovenfor utslippene. Dette ble imidlertid ikke målt ved prøvetakningen i desember. Dette kan foruten overgangen til oksygenbleking skyldes at Otras pH ovenfor bedriftene var forholdsvis lav, dvs. pH 4.78 og 5.09 for de to prøver som ble tatt 1.12. Når pH allerede er på et såvidt lavt nivå, skal det en forholdsvis stor mengde syre for å bringe pH videre ned, noe som er antydnet i tabell 5.1 ved titreringene til pH 4.7.

Overvåkningsundersøkelsene som foretas i løpet av 1981 vil antagelig kunne gi svar på om pH i Otra fortsatt senkes på grunn av industriutslippene. Målingene i desember 1980 kan tyde på at utviklingen går i riktig retning.

LITTERATURHENVISNINGER

NIVA, 1978: O-73/76. PRA 1.1. Avløpsvannets mengde og sammensetning.
Saksbehandler: Eivind Lygren. 24. mai 1978.

NIVA, 1980a: O-73012. Fremdriftsrapport for 1979. Overvåkningsundersøkelser i Nedre Otra. Saksbehandler: Magne Grande. 16. mai 1980.

NIVA, 1980b: O-80002-08. Nasjonalt program for overvåkning av vannressursene. Overvåkning av Otra, Aust- og Vest-Agder. Programforslag. Saksbehandler: Richard F. Wright. 6. juni 1980.

Oksum, Jan A. 1976: Sammensetning av kondensat fra sulfittmasseproduksjon. NM 80 Rapport Nr. 2B:1, 1976-09-29.

Ångpanneforeningen, 1973: SSVL:s miljövårdsprosjekt. Utveklingsprosjekt 3:3. Sulfitkondensat 1973-10-30.

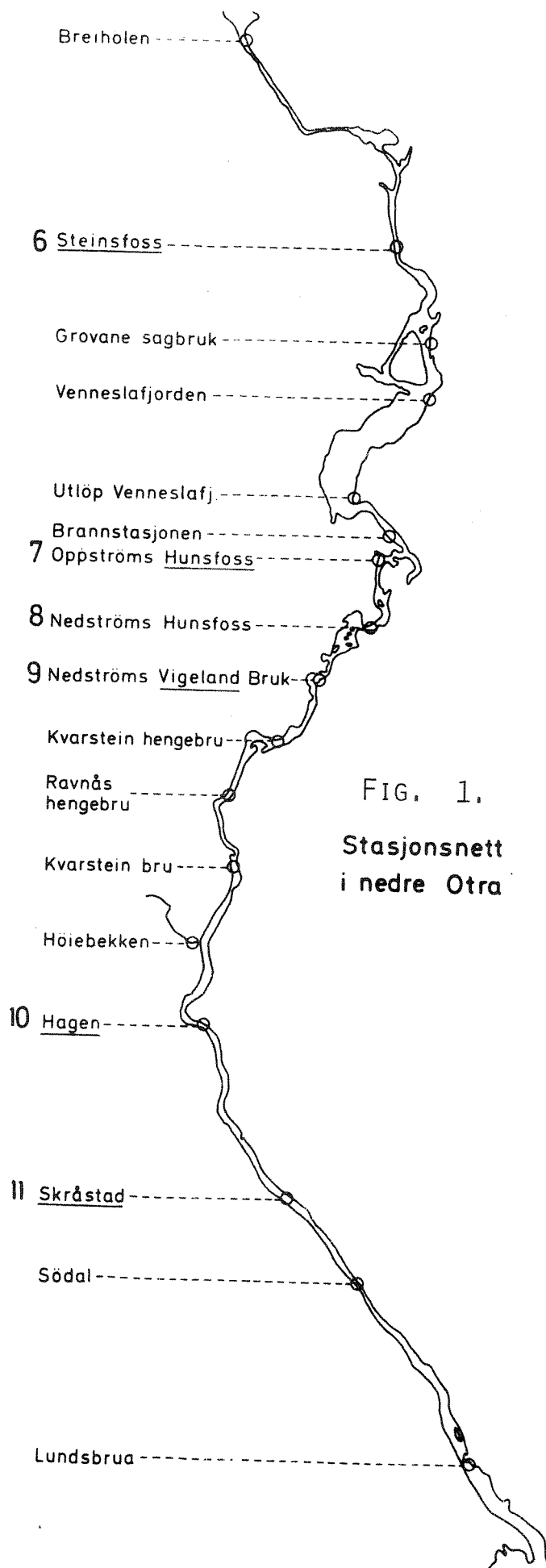


FIG. 1.
Stasjonsnett
i nedre Otra

Tabell 3.1 Analyseresultater for prøver av avløpsvann fra Hunsfoss Fabrikker (HF) og Norsk Wallboard (NW), juni 1980.

Prøvebetegnelse	Dato	pH	Kond. µS/cm	S.TS mg/l	Turbiditet JTU	Asiditet ml 0.1 N NaOH/l	KOFCr mg O/l	BOF7 mg O/l
HF Renseriavløp	16/6	5.0	31	884	30	2.5	1200	-
"	17/6	5.6	41	842	60	4.2	1100	208
" Kondensat	16/6	2.1	3180	8	15	812	4200	-
"	17/6	2.1	2900	-	20	700	4700	5030
" Sedimenteringsanl.	16/6	-	-	13106	-	-	-	-
"	17/6	4.45	193	71	60	5.8	150	38
" Flotasjonsanlegg	16/6	8.0	141	296	125	2.1	1200	832
"	17/6	8.9	137	-	50	-	-	-
" Nedgasningskond.	17/6	1.5	15700	37	100	3132	20300	-
" Blekeri - klor	16-17/6	2.1	3500	28	13	196	500	123
" Blekeri - alkali	17/6	9.4	565	49	20	-	840	-
" Blekeri - hypo	17/6	6.6	640	107	50	1.1	190	-
" Renseanlegg ^{x)}	17/6	-	190	34	30	6.8	85	-
NW Avløpsvann	17/6	4.1	536	722	-	49	7600	4610

S.TS = Suspensert tørrstoff

KOF = Kjemisk oksygenforbruk ($K_2Cr_2O_7$)

x) Prøve tatt av bedriften fra utløp av
fibersedimenteringsbasseng.

(Gjennomsnittsprøve over 1 døgn).

Tabell 3.2 Analyseresultater for prøver av avløpsvann, Hunsfos Fabrikker og Norsk Wallboard, 1. desember 1980.

Prøvetegnelse	pH	Kond. µS/cm	S.TS mg/l	Farge ^{x)} mg Pt/l	Turb. JTU	Asiditet ml 0.1 N NaOH/l	Alkalitet ml 0.1 N HCl/l	KOFCr mg O/l	Tot N mg N/l	Tot P mg P/l
HF Kondensat	2.55	2820	1.5	318	15	472	-	9000	<0.1	2.0
" Sedimenteringsanl.	4.9	175	43	155	120	7	-	220	3.9	0.3
" Blekeri - Oksygen	10.4	2020	226	3450	120	-	157	5200	<0.1	0.5
" Blekeri - Klor	2.4	1880	44	354	32	56	-	400	0.7	<0.1
" Blekeri - Alkali	10.5	390	51	1245	24	-	16	280	0.7	0.2
" Blekeri - Hypo	7.6	450	144	60	70	-	8	120	1.2	0.1
NW Avløpsvann	4.5	390	528	2850	350	31	-	4200	<0.1	2.7

x) Farge bestemt på filtrerte prøver.

Tabell 3.3 Eddiksyre i avløpsvann fra Hunsfos Fabrikker,
juni 1980.

Prøvebetegnelse	Eddiksyre, mg/l
Kondensat 16/6	2435
" 17/6	2372
Nedgasningskondensat 17/6	2786

Tabell 3.4 Otra, 16. og 17. juni 1980

Ovenfor industri							
Dato	Kl.	pH	Kond. μS/cm	Alk. ml/l	Farge mg Pt/l	Turb. JTU	Perm. mg O/l
16/6	1345	5.51	7.0	0.33	4	0.33	0.91
16/6	1645	5.27	15.2	0.32	7	0.32	1.58
17/6	1115	5.34	15.5	0.33	10.5	0.34	8.04
17/6	1200	5.41	15.5	0.37	9	0.35	1.58
17/6	1600	5.39	15.2	0.33	9	0.38	1.73
17/6	1630 ^{x)}	5.27	15.4	0.33	9	0.32	1.06
Middelverdi		5.37	14.0	0.34	8.1	0.34	2.5
Std. avvik		0.11	3.0	0.02	2.3	0.02	2.7
Nedenfor industri							
16/6	1520	5.26	24.0	0.22	15	0.76	3.98
16/6	1635	5.26	15.9	0.36	8	0.32	1.34
17/6	1000	4.91	23.0	0.22	16	0.62	3.78
17/6	1500	5.06	22.5	0.32	23	1.7	4.41
17/6	1630	5.02	21.8	0.28	21	1.4	7.33
17/6	1710	4.91	22.8	0.26	19	2.0	4.49
Middelverdi		5.07	21.7	0.28	17	1.1	4.2
Std. avvik		0.16	2.9	0.06	5	0.7	1.9

Tabell 3.5 Oтра, 1. desember 1980

Ovenfor Hunsfos Fabrikker						
Kl.	pH	Kond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	Alk. ml/l	Farge $\text{mg Pt}/\text{l}$	Turb. JTU	Perm. $\text{mg O}/\text{l}$
1045	4.78	17.3	-	31.5	0.38	-
1200	5.09	17.8	0.20	33	0.74	2.73
Mellom HF og NW (Halland bro)						
0930	4.85	24.3	-	42	1.6	-
1300	4.87	24.4	0.12	47	2.4	5.07
Nedenfor Norsk Wallboard						
0915	4.89	23.4	-	31.5	1.1	-
1330	4.87	24.7	0.14	43.5	2.3	5.54

Tabell 4.1 Utslipp av suspendert materiale, organisk stoff (KOF) og syre fra Hunsfos Fabrikker.

	Avløp	Vannmengde m ³ /d	Susp. matr. tonn/d	KOF(Cr) tonn O/d	Syre x) m ³ /d	Base ^{xx)} m ³ /d
16.-17. juni 1980	Renseriavløp	2160	1.9	2.5	7	-
	Kondensat	960	0.008	4.3	726	-
	Sedimenteringsanlegg	41760	3.0	6.3	242	-
	Flotasjonsanlegg	12960	3.8	15.6	-	-
	Nedgasn. kond.	96	0.004	1.9	301	-
	Blekeri - klor-trinn	9600	0.3	4.8	1882	-
	Blekeri - alkali "	9600	0.47	8.1	-	-
	Blekeri - hypokl. "	6480	0.7	1.2	-	-
	Sum	83616	10.182	44.7	3158	ca. 230
1. desember 1980	Kondensat	960	0.001	8.6	453	-
	Sedimenteringsanlegg	54000	2.3	11.9	378	-
	Nedgasn.kond.	96	0.004	1.9	301	-
	Blekeri - O ₂ -trinn	576	0.13	3.0	-	90
	Blekeri - klor "	11664	0.5	4.7	653	-
	Blekeri - alkali "	11376	0.6	3.2	-	182
	Blekeri - hypo "	6480	0.9	0.8	-	52
	Sum	85152	4.435	34.1	1785	324

x) Syre beregnet som volum 0.1 N NaOH for titrering til pH 8.3 (dvs. asiditetsanalyser).

xx) Base beregnet som volum 0.1 N HCl for titrering til pH 4.5 (dvs. alkalitetsanalyser).

Tabell 4.2 Utslipp fra Norsk Wallboard

Dato	Vannmengde m ³ /d	Susp. matr. tonn/d	KOF (Cr) tonn O/d	Syre ^{x)} m ³ /d
16.-17.6.80	1596	1.2	12.1	78
1.12.80	1596	0.8	6.7	49

x) Syre beregnet som volum 0.1 N NaOH for
titrering til pH 8.3.

Tabell 4.3 Samlede utslippsmengder fra Hunsfos Fabrikker
og Norsk Walboard.

Komponent	16.-17.6. 1980	1.12. 1980
Syre, kg ekv. H ⁺ /d	298	151
KOF(Cr) tonn/d	57	41
Susp. matr. tonn/d	11,4	5,2

Tabell 5.1 Volum avløpsvann (kondensater og avløp fra klortrinn) som medfører en pH-senkning i Otravann fra pH 5.3 til pH 5.0 og pH 4.7.

Avløpsvann, Hunfos Fabrikker	Volum (ml) avløpsv./liter Otravann		Vannm. m ³ /døgn
	pH 5.3 til 5.0	pH 5.3 til 4.7	
Inndampnings- kondensat (17.6)	0,12	0,6	960
Avløpsvann fra klor-trinn i blekeri (16-17.6)	0,7	1,8	9600
Nedgasnings- kondensat (17.6)	0,08	0,2	96

Tabell 5.2 Fortynninger av avløpsvann med Otravann som gir en pH-senkning fra pH 5.3 til pH 5.0 sammenlignet med fortynningen av avløpsvan i Otra.

Avløpsvann	Fortynninger som senker pH 5.3 til 5.0	Forhold mellom døgn- volum avløpsvann og volum Otravann
Inndampnings- kondensat	ca $\frac{1.2}{10\ 000}$	ca $\frac{1}{10\ 000}$
Avløpsvann fra klor-trinn	ca $\frac{0.7}{10\ 000}$	ca $\frac{1}{1000}$
Nedgasnings- kondensat	ca $\frac{0.8}{10\ 000}$	ca $\frac{1}{100\ 000}$



RAPPORT

NIVA
v/Tryland
Gaustadalléen 25
OSLO 3

NORSK INSTITUTT FOR	
INDUSTRIELL FORSKNING	
Dato:	15.28/81
Saks nr.:	80812-085
Mottatt:	30.4

NXT TELEPOST:
71536 SI N

KOPI

<i>Deres ref.</i>	<i>Deres henv. av</i>	<i>SI's saksbehandler</i>	<i>Dato</i>
		G. Tveten G.E. Carlberg /hs	27 april 1981
<i>Oppdragets tittel</i>			<i>Oppdrag nr.</i>
Analyse av avløpsvann fra klorbleriet ved Hunsfoss Fabrikker			451-323 451-346

Avløpsvannet fra blekeriet tatt før omlegging til et oksygentrinn, inneholdt flere organiske forbindelser enn avløpsvannet tatt etter omlegging. Nivået av organisk bundet klor i avløpsvannet tatt etter omleggingen, kan sammenlignes med nivået funnet i tilsvarende prøver fra andre norske cellulosefabrikker.

PRØVER

Vi mottok en blandprøve (ca. 3 l) fra klorblekeriet tatt 17.6.1980 og en prøve tatt samme sted 1.12.1980. Fabrikken hadde i mellomtiden lagt inn et oksygentrinn før klortrinnet i blekeprosessen. Desemberprøven ble analysert for organisk bundet klor. Det ble også foretatt en kvalitativ sammenligning av de to prøvene med hensyn på mengden upolare forbindelser.

RESULTATER

1. Totalt organisk bundet klor

Mengden organisk bundet klor i prøven (1.12.80) tatt etter omleggingen er vist i tabellen.

	Upolar forbindelse cyclohexan	Polar forbindelse butylacetat
Inndampet ekstrakt fra prøven 1.12.80	1.3	4.1

Som tabellen viser, inneholder prøven omtrent tre ganger så mye klor bundet til polare som til upolare forbindelser. Nivået av klorforbindelser i prøven



451-323

451-346

2

kan direkte sammenlignes med nivået i tilsvarende prøver fra andre norske fabrikker. Ved å beregne mengden klorforbindelser pr tonn bleket masse, vil man lettere kunne vurdere resultatet av omleggingen.

I et NTNf prosjekt holder vi nå på å undersøke miljøeffektene av forskjellige blekemetoder. De foreløpige resultatene tyder på at utslippet av ekstraherbart organisk bundet klor reduseres litt ved å introdusere et oksygentrin før klortrinnet i blekesekvensen.

2. Tyngre flyktige upolare forbindelser analysert med GC

Begge prøvene er analysert gasskromatografisk for en kvalitativ bestemmelse av de upolare forbindelsene. Kromatogrammene er vist i Fig. 1 og 2. Ekstraktene er dampet inn litt forskjellig og dette må det tas hensyn til ved sammenligningen.

Resultatene tyder på at omleggingen har medført en reduksjon i antall komponenter i utslippet. Ved å sammenligne kromatogrammene fremgår det at prøvene inneholder noen av de samme komponentene. Ved tidligere analyser er det funnet at de upolare forbindelsene vesentlig består av terpenderivater, både klorerte og ikkeklorerte. Hvilke av disse forbindelsene som er blitt påvirket av omleggingen kan vi ikke si noe om uten å foreta en mer omfattende analyse.

Med hilsen

SENTRALINSTITUTT FOR
INDUSTRIELL FORSKNING

Georg E. Carlberg
Georg E. Carlberg

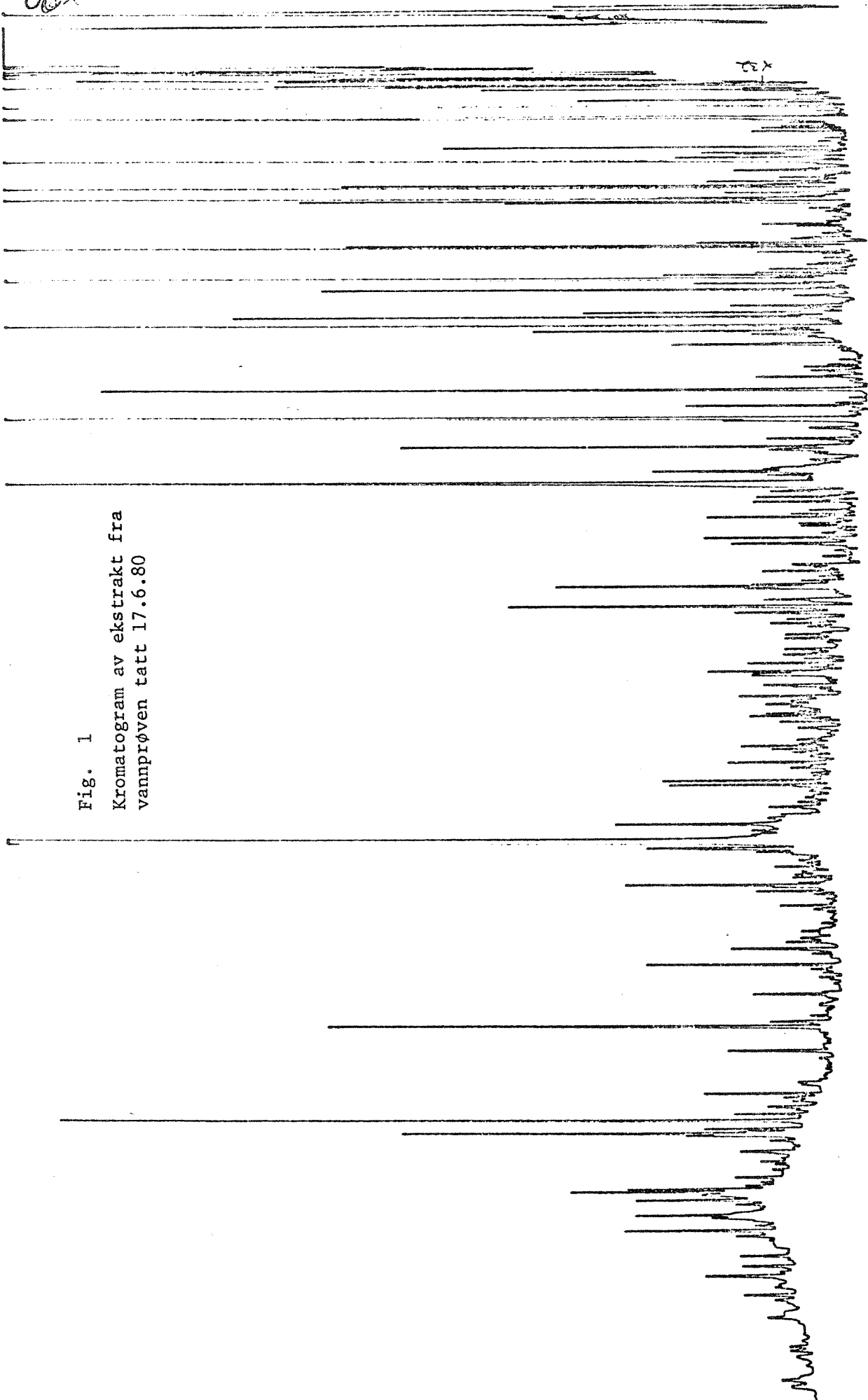
Grete Tveten

Grete Tveten

Vedl.

28x

Fig. 1
Kromatogram av ekstrakt fra
vannprøven tatt 17.6.80



28x

Fig. 2
Kromatogram av ekstrakt fra
vannprøven tatt 1.12.1980

