



# **On-line NIR monitorering av hydrolyserat avloppsvatten från ett mejeri**

*On-line NIR spectroscopy for direct monitoring of dairy waste  
water entering anaerobic treatment*

**Josefina Nyström, Torgny Mossing, Åke Jåfs och Paul Geladi**

**Rapport 12 2014**

---

Sveriges lantbruksuniversitet  
Institutionen för skogens biomaterial och teknologi  
S-901 83 UMEÅ  
[www.slu.se/sbt](http://www.slu.se/sbt)  
Tfn: 090-786 81 00  
Rapport från Institutionen för Skogens  
Biomaterial och Teknologi





# **On-line NIR monitorering av hydrolyserat avloppsvatten från ett mejeri**

*On-line NIR spectroscopy for direct monitoring of dairy waste water  
entering anaerobic treatment*

**Josefina Nyström, Torgny Mossing, Åke Jåfs och Paul Geladi**

## **Rapport 12 2014**

---

Sveriges lantbruksuniversitet

Institutionen för skogens biomaterial och teknologi

Utgivningsort: Umeå

Utgivningsår: 2014

Rapport från Institutionen för Skogens Biomaterial och Teknologi



## Innehållsförteckning

Populärvetenskaplig sammanfattning .....	3
English summary .....	3
Syfte .....	4
Beskrivning av Norrmejeriers reningsanläggning.....	4
Utförande.....	5
<i>NIR spektroskopi on-line</i> .....	5
<i>Provtagning för kemisk analys</i> .....	5
<i>Jämförelse av COD uppmätt på mejeriet och på Ketek</i> .....	6
<i>Multivariat kalibrering</i> .....	7
Slutsatser .....	9
Litteratur.....	11
Bilaga 1: Resultat från Keteks kemisk analys av prover från norrmejerier .....	13
Bilaga 2: Internt uppmätta COD – värden på Norrmejerier.....	14



## Populärvetenskaplig sammanfattning

På norrmejeriers anläggning strax utanför Umeå finns en bioreningsanläggning där processvattnet renas innan det leds vidare till det kommunala reningsverket.

Avloppsvattnet som innehåller kolhydrater, fett och proteiner renas i en två stegs process 1) en *förhydrolys* där organiskt material bryts ned till enklare föreningar. 2) *rötning* där anaeroba bakterier omvandlar det hydrolyserade materialet till biogas som används för uppvärmning av fabriken.

Bakterierna är känsliga för förändringar. För att erhålla en jämn och hög gasproduktion krävs en gynnsam miljö där pH, temperatur och mängd näringsämnen hålls på en jämn nivå. Stora förändringar i bakteriernas miljö kan medföra att bakteriekulturen förändras vilket medför att metangasproduktionen minskar.

I denna studie monitorerades inflödet till metanreaktorn on-line m.h.a. NIR spektroskopi. Detta är en snabb och miljövänlig teknik som inte kräver någon provberedning utan kan mätas direkt i processflödet utan kemikalieförbrukning. Kemiska referensvärden mättes på Ketek's laboratorium i Kokkola. Mätningarna utfördes på frysta och sparade prover.

Denna studie visar att torrsubstans, fetthalt, kvävehalt och proteinhalt kan mätas med on-line på hydrolysatet med NIR.

## English summary

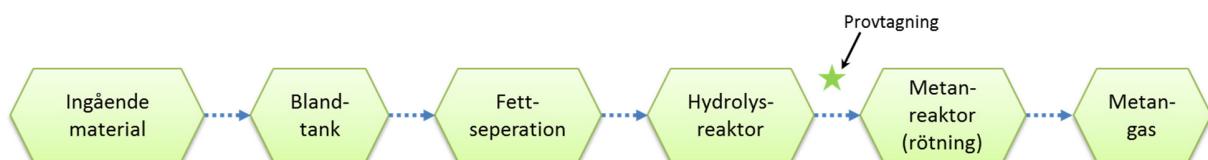
Dairy wastewater contains the typically fats, proteins and carbohydrates that occur in milk products. Wastewater cleaning consists of a number of steps of which the most important ones are hydrolysis and anaerobic fermentation to produce methane, bacterial residue and clean water. The inlet of the anaerobic reactor was monitored by regular online near infrared measurement while samples were extracted irregularly (daily) for wet chemical analysis in the laboratory (Ketek, Kokkola Finland). After the measurement campaign a PLS regression model was built between the NIR spectra and the important parameters: total solids, fat, protein, nitrogen, carbohydrates and chemical oxygen demand. In spite of the small number of chemical analyses available, reasonable models could be made for most measurements.

## Syfte

Mejerier producerar ett mycket fettrikt avloppsvatten. För att minska belastningen som utsläppen från Norrmejeriers (NM) anläggning medför på kommunens reningsverk har norrmejerier byggt en biorening. På bioreningen behandlas mejeriets avloppsvatten i en biogasanläggning före det kommer till det kommunala reningsverket. Idag är gasproduktionen på mejeriet mycket ojämn och med jämna mellanrum blir den metanogena bakterieaktiviteten så låg att man måste köpa slam från Tyskland till reningsanläggningen för att den fungerar på ett tillfredställande sätt. Det är idag okänt vad som orsakar fluktuationerna i systemet och för att få en bättre kontroll på materialet som går in i metanreaktorn behövs en kontinuerlig mätning av ingående material. I denna studie installerades en NIR mätprob och det utvärderades om Nära infraröd (NIR) spektroskopi on-line kan användas för monitorering och styrning av processen.

## Beskrivning av Norrmejeriers reningsanläggning

Intill Umeå stad ligger en av NMs anläggningar. Där produceras mejeriprodukter så som mjölk, ost och yoghurt från mjölk. För att minska belastningen som det fetthaltiga avloppsvattnet utgör på det kommunala reningsverket Umeva ålades mejeriet att rena avloppsvattnet innan det skickas till Umeva. Detta görs i en bioreningsanläggning belägen nära mejeriets produktionsenhet. Till reningsanläggningen kommer restprodukter från produktionen, returnerade produkter från detaljhandeln, kasserad mjölk samt vassla från ysteriet i Burträsk. Biogasanläggningen, som är unikt i sitt slag i Sverige, är ett tekniskt komplicerat system. *Figur 1* ger en förenklad beskrivning av bioreningen.



Figur 1: Flödesschema över norrmejeriers biorening.

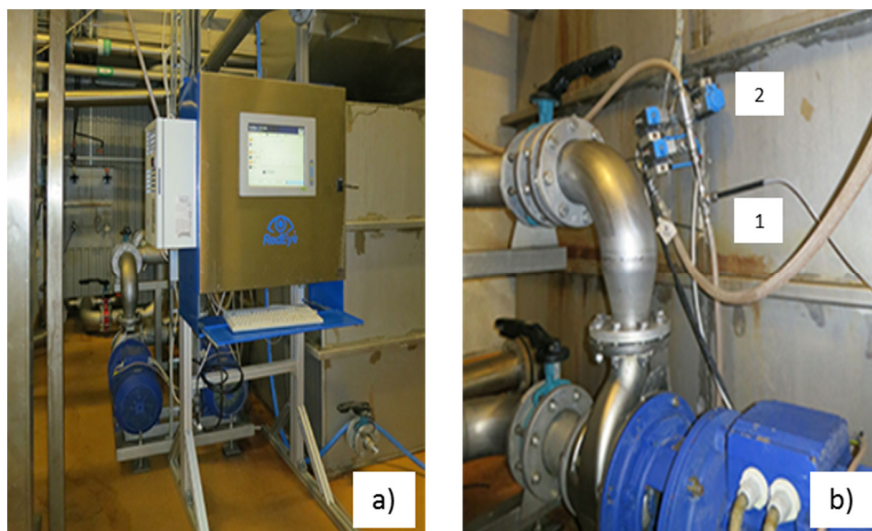
Det inkommande processvattnet blandas och fett avskiljs innan det går vidare till en förhydrolys där en partiell hydrolys av materialet sker. Därefter går flödet till två anaeroba reaktorer där biogas produceras. I bioreningen produceras metangas som används till att värma upp anläggningen samt 1000 ton rötslam per år som deponeras. En utförligare beskrivning av bioreningen kan läsas i (1)



## Utförande

### *NIR spektroskopi on-line*

Det hänvisas till tidigare rapporter (1,2) för en beskrivning av industriella at-line och on-line processmätningar (3). Under perioden 2013-12-04 till 2014-01-19 mättes NIR on-line på hydrolysatet efter hydrolystanken (se provtagningsplats i *figur 1*). Mätningar utfördes två gånger per timme med en RedEye spektrometer från PulpEye (Örnsköldsvik). RedEye har ett spektralt område från 1018 till 2032 nm med en spektralupplösning på 4 nm. Spektrometern och den tillhörande datorn är inbyggd i ett skåp (*figur 1*) anpassat för bruk nära industriella miljöer. Den fiberoptiska proben som sitter i ett bypass rör har möjlighet till högtryckspolning för att rengöra provytan före mätningen. Detta garanterar att störande avlagringar (2) förhindras (*figur 2*). Under mätperioden var det inte något problem med prob kontaminering. Detta betyder att den självrengörande fiberproben fungerat under studien.

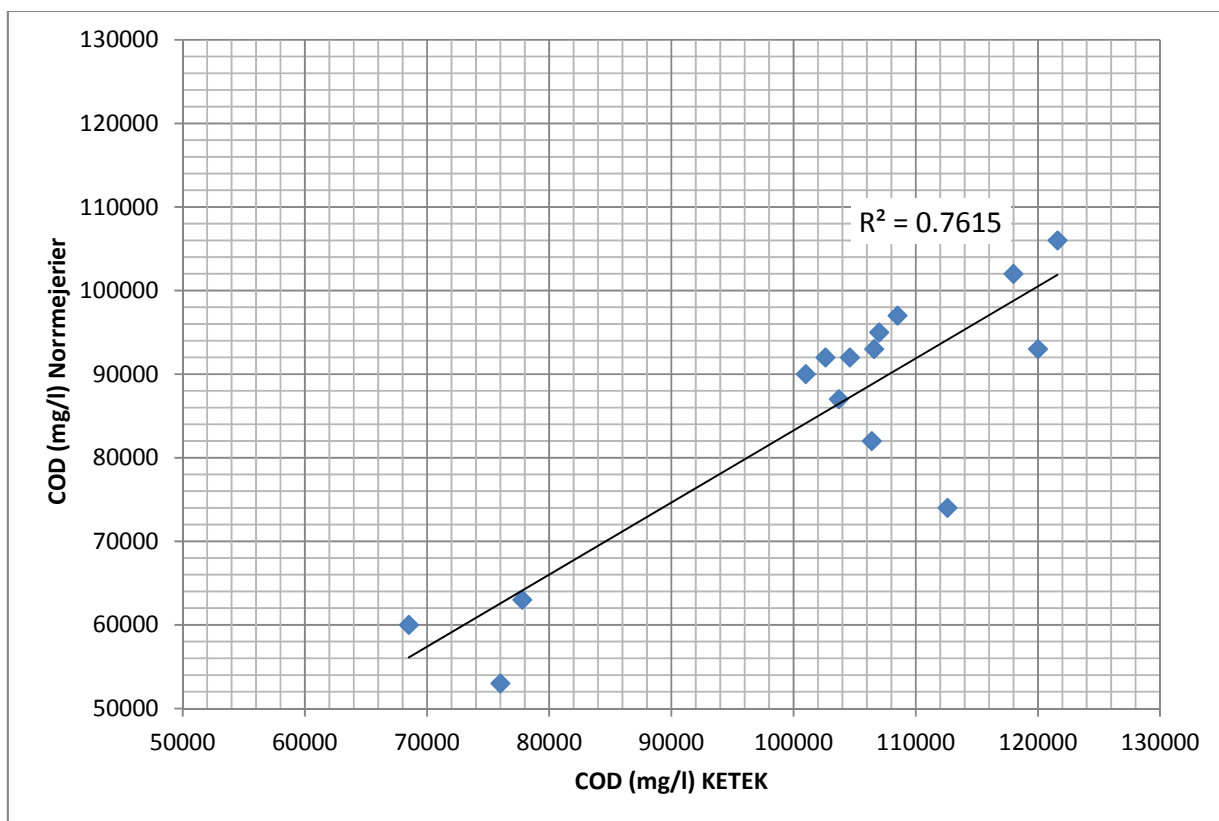


Figur 2: a) NIR instrument b) mätprob installation b1) prob b2) spolningsaggregat

### *Provtagning för kemisk analys*

Ett manuellt prov samlades in dagligen under försöksperioden. Det var inte möjligt att få alla 31 samlade prov analyserade. För att få maximal information på ett begränsat antal analyser beräknades PCA (1, 2) på NIR data för perioden och prover valdes för att så bra som möjlig spänna hela rymden, se *figur 3*. Eftersom två prov med exakt samma NIR spektrum antas ha samma kemiska sammansättning är det viktigt att välja prov som ligger långt ifrån varandra för att skicka dessa på kemisk analys. 15 prov valdes för kemisk analys på Ketek, Finland som mätte TS, fetthalt, kväve, protein, kolhydrater och COD, se bilaga 1.





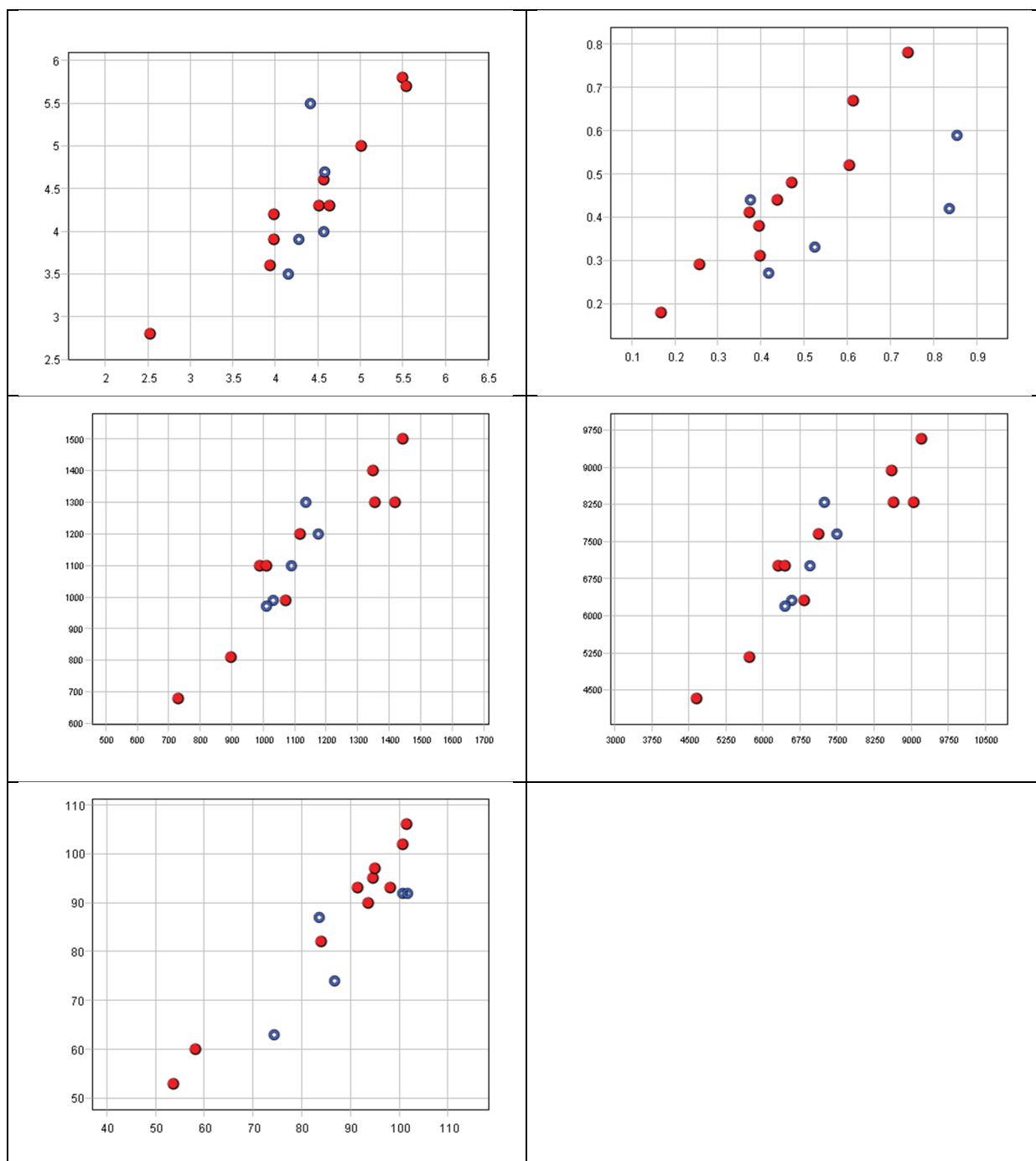
Figur 4: COD (mg/l) uppmätt på Norrmejerier vs. COD (mg/l) uppmätt på Ketek

### ***Multivariat kalibrering***

Multivariat dataanalys finns beskrivet i (1,2). Ett dygnsmedelvärde beräknades för NIR spektra tagna dagligen mellan kl. 6.00 och 12.00. Tidsspannet valdes så att det matcha den manuella provtagningstiden. NIR medelspektran sattes samman till en matris X (31, 231) och analysresultaten från Ketek till en reponsmatris Y (15, 6). Våglängderna över 1950 uteslöts pga. av brus pga. den höga vattenhalten. 10 mätningar sattes som kalibreringsset och 5 som testset, se *figur 3*. För att ha en bra modell ska  $R^2_{cum}$  vara  $> 0.67$  och  $Q^2_{cum} > 0.50$ . Detta betyder att prediktionsförmådan för COD, TS, kväve protein och fetthalt är god medan kolhydrater inte kan predikteras, se *tabell 1* och *figur 5*.

Tabell 1: Prediktionsparametrar från PLS, 10 prover användes som kalibreringsset och 5 prover användes som testset.

Prov	A	$R^2_{cum}$	$Q^2_{cum}$	Uppmätt medel	RMSEP
TS (%)	5	0.93	0.60	4.4	0.64
Fetthalt (%)	5	0.92	0.58	0.43	0.25
Kväve (mg/l)	2	0.89	0.64	1100	79
proteinhalt (mg/l)	2	0.89	0.64	7200	510
COD <sub>cr</sub> (mg/l)	4	0.97	0.79	82000	970
Kolhydrater(%)	2	0.31	-0.14	3.2	0.71



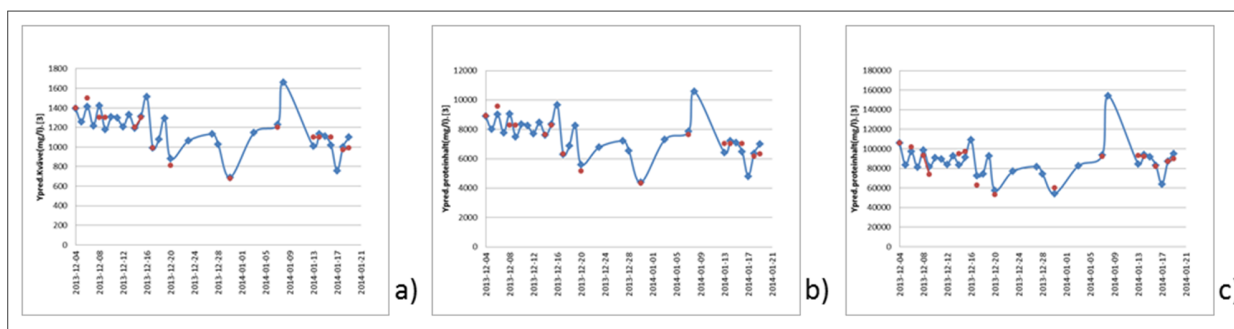
Figur 5:  $Y_{\text{predikterat}}/Y_{\text{observerat}}$  för a) TS (%) b) Fetthalt (%) c) kväve (mg/l) d) Proteinhalt (mg/l) e) CODcr (g/l).

Singel Y PLS modeller byggdes mellan NIR spektra och referensvärden för de 15 prover som analyserats på Ketek. Korsvalidering användes för att predikterades halter för samtliga 31 proverna som tagits under studien. Tillfredsställande modeller (enligt tidigare definition) erhöles för kväve, protein och CODcr, se *tabell 2*.

Tabell 2: Prediktionsparametrar från PLS där de 15 prover som analyserats kemiskt använts som kalibreringsset och samtliga 31 prover använts testset.

Prov	A	R2Y_cum	Q2_cum	Uppmätt medel	RMSEP
Kväve(mg/l)	3	0.89	0.69	1100	69
proteinhalt(mg/l)	3	0.89	0.69	7200	440
CODcr(mg/l)	2	0.85	0.63	82	5900

En uppfattning om hur kväve-, proteinhalten och COD varierat under studien fås genom att plotta predikterades halter som funktion av tiden, se *figur 6*.



Figur 6: ♦ Predikterade och ● uppmätta halter av för a) kväve (mg/l) b) proteinhalt (mg/l) c) CODcr (mg/l) under mätperioden.

## Slutsatser

NIR spektroskopi och kalibrering är lovande tekniker för att följa den anaeroba processen med avseende på COD, proteinhalt, kväve fetthalt och TS. En längre studie krävs för att säkerställa att dessa parametrar kan användas för att styra gasproduktionen. I denna studie hade tyvärr inte exakt provtagningstid för de manuella proverna antecknats. Detta innebär att en exakt jämförelse mellan NIR spektrum och labbresultat inte kunnat göras utom att ett medelvärde över en sextimmars period fick användas för NIR:n trots att det finns stora variationer i inkommande material.

Den självrengörande proben fungerade utmärkt och inga beläggningar på proben sågs efter studien.

En annan slutsats är att manuell provtagning och kemisk analys är svaga punkter. *Figur 4* visar hur våtkemiska analyser utförda i olika laboratorier kan skilja sig åt. Denna skillnad beror på naturliga variationer, provtagningsfel och skillnader i analysmetoder. Här kan man också förstå att de avvikelser från en perfekt relation i *figur 5* kan härstamma från fel i den kemiska analysen lika väl som från problem med NIR-tekniken.

Det är dyrt och tidskrävande att samla prover och göra traditionella kemiska analyser på labbet. Ofta kan online NIR mätning ersätta analyserna och ge många och snabba resultat som möjliggör en snabb respons om någonting inte stämmer. För att kalibreringen skall fungera optimalt måste det tagna provet och det registrerade NIR spektrum stämma överens i tid. Industriella processer

har ofta små fluktuationer över kort tid men kan ha stora systematiska och slumpmässiga variationer över längre tid. Generellt behövs det ett 50 tal kalibreringsprover tagna över en längre tidsspann för att kunna bygga en stabil kalibreringsmodell och ca 25 valideringsprover för att testa modellen. Det har tyvärr av praktiska skäl visat sig svårt att genomföra en sådan detaljerad provtagningskampanj.

## **Tack**

Vi vill tacka Botnia-Atlantica, Region Västerbotten och Österbottens förbund för finansieringen av Mare Purum som möjliggjort denna studie. Vi vill även tacka Tony Bäckström på Norrmejerier samt Anders Jonsson och Robin Norman på ProcessIT samt Öjvind Sundvall, Elias Sundvall och Thomas Storsjö på PulpEye för ett bra samarbete

## Litteratur

1. Nyström J, Mossing T, Jåfs Å, Geladi P, Mätning med NIR spektroskopi för snabb monitorering av hydrolysat innan anaerob behandling, Rapport från Institutionen för Skogens Biomaterial och Teknologi, 2104, 1
2. Nyström J, Mossing T, Geladi P, Mätning av chemical oxygen demand i avloppsvatten från cellulosaindustrin, Rapport från Institutionen för Skogens Biomaterial och Teknologi, 2104, 5
3. Holm-Nielsen JB, Process Analytical Technologies for Anaerobic Digestion Techniques, PHD Dissertation, Aalborg University, 2008, 4





## Bilaga 1: Resultat från Keteks kemisk analys av prover från norrmejerier



### ANALYSRESULTAT

Projekt: Mare Purum

Prover från Norrmejerier

Provbe- teckning	KETEK:s beteckning	Torr- substans %	Fetthalt i proven %	Kväve mg/l	Protein- halt mg/l	Kolhyd- rater %	COD <sub>Cr</sub> mg/l
12-apr	PS14-9-1	4.6	0.44	1400	8932	3.3	106000
12-jun	PS14-9-2	5.8	0.67	1500	9570	4.2	102000
12-aug	PS14-9-3	5	0.31	1300	8294	3.9	93000
12-sep	PS14-9-4	3.9	0.44	1300	8294	2.6	74000
14-dec	PS14-9-5	4.3	0.41	1200	7656	3.1	95000
15-dec	PS14-9-6	4.3	0.48	1300	8294	3	97000
17-dec	PS14-9-7	3.5	0.33	990	6316	2.5	63000
20-dec	PS14-9-8	2.8	0.38	810	5168	1.9	53000
30-dec	PS14-9-9	3.9	0.18	680	4338	3.3	60000
01-jul	PS14-9-10	4.7	0.42	1200	7656	3.5	92000
13-jan	PS14-9-11	4.2	0.52	1100	7018	3	93000
14-jan	PS14-9-12	4	0.59	1100	7018	2.7	92000
16-jan	PS14-9-13	3.6	0.78	1100	7018	2.1	82000
18-jan	PS14-9-14	5.5	0.27	970	6189	4.6	87000
19-jan	PS14-9-15	5.7	0.29	990	6316	4.8	90000

## **Bilaga 2: Internt uppmätta COD – värden på Norrmejerier**

Datum	COD (mg/l)
2013-12-04	121600
2013-12-06	118000
2013-12-08	120000
2013-12-09	112600
2013-12-14	107000
2013-12-15	108500
2013-12-17	77800
2013-12-20	76000
2013-12-30	68500
2014-01-07	104600
2014-01-13	106600
2014-01-14	102600
2014-01-16	106400
2014-01-18	103700
2014-01-19	101000





Partners i Mare Purum:



VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU  
VASA YRKESHÖGSKOLA  
VAASA POLYTECHNIC



Finansiärer:



Österbottens förbund  
Pohjanmaan liitto



Länsstyrelsen  
Västerbotten