



# **Mätning av Chemical Oxygen Demand i avloppsvatten från cellulosaindustrin**

*Measurement of Chemical Oxygen Demand in the Pulp and  
Paper industry*

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

**Rapport 5 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





# **Mätning av Chemical Oxygen Demand i avloppsvatten från cellulosaindustrin**

*Measurement of Chemical Oxygen Demand in the Pulp and  
Paper industry*

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

## **Rapport 5 2014**

---

Sveriges lantbruksuniversitet

Institutionen för skogens biomaterial och teknologi

Utgivningsort: Umeå

Utgivningsår: 2014

Rapport från Institutionen för Skogens Biomaterial och Teknologi



## Innehållsförteckning

Popularvetenskaplig introduktion .....	3
Introduktion .....	3
Beskrivning av Obbolas verk .....	4
Studie 1: Off-line mätning av COD .....	5
Utförande .....	5
Resultat och diskussion .....	5
Studie 2: On-line mätning av COD .....	8
Utförande .....	8
Resultat och diskussion .....	8
Slutsatser .....	11
Tack .....	12
Litteratur .....	13



## Populärvetenskaplig introduktion

Industrin producerar stora mängder avloppsvatten som kräver rening innan utsläpp till omgivningen. Vanligtvis behandlas materialet i avloppsvattnet med en aktiv bakteriell process vilket i slutändan resulterar i bildandet av slam. Dock är den bakteriella processen lätt att störa vilket gör det väsentligt att både kontrollera ingående material samt vad som sker inne i reningsanläggningen. En av de mer betydande faktorerna är mängden ingående organiskt material (mätt som kemisk syreförbrukning, COD) då denna kräver syre vid nedbrytning. Det laborativa förfarandet som oftast tillämpas för mätning av COD är emellertid tidskrävande. Syftet med den aktuella studien är därför att undersöka om det är möjligt att använda nära-infraröd (NIR) spektroskopi för att istället få en kontinuerlig och icke-laborativ kontroll av processvattnet. Arbetet bestod i två delstudier, den första var utförd off-line, medan den andra utfördes on-line för att verifiera metodens tillämpbarhet i verklig processmiljö. Ett NIR-instrument från PulpEye, Örnsköldsvik, användes vid båda delstudierna. Resultaten visade att NIR-spektroskopi har goda möjligheter att ersätta traditionell mätteknik men att försöken måste ske under en längre tid för att öka metodens tillförlitlighet.

## English Summary

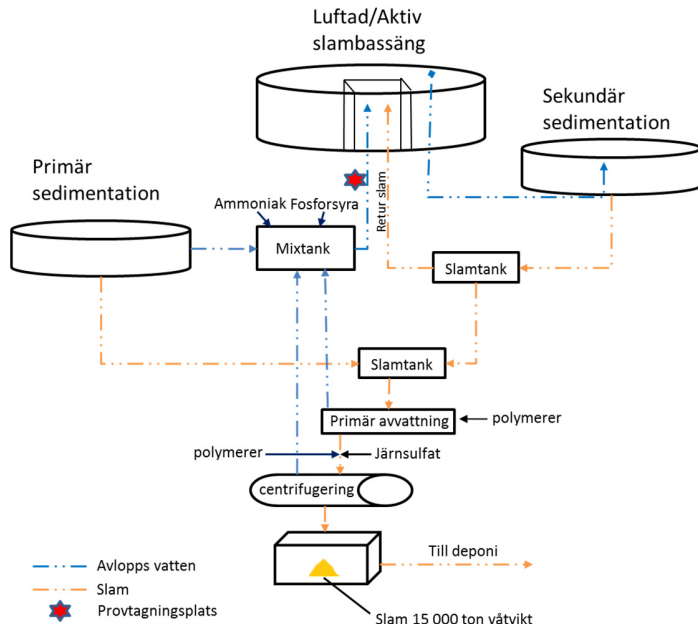
The Chemical Oxygen Demand of the wastewater at SCA Obbola was measured with near infrared spectroscopy by fiberoptic probe. In the first stage, the measurements were done off-line on samples taken to the laboratory. In the second stage, an on-line instrument was tested. The model relating the NIR spectra with the COD worked reasonably well in the first stage. In the second stage, results were less good. Conclusions are that measurements should be done over long periods of time to allow for a larger variability of the COD values and that probe clogging is an important factor that should be remedied.

## Introduktion

Studier har visat att ingående COD (engelska: Chemical Oxygen Demand) till aktivslambassängen påverkar den aeroba, bakteriologiska reningsprocessen. På SCA, Obbola, finns önskemål om att kunna mäta COD on-line och använda det som ett styrmedel för att hålla processen på en jämn och bra nivå. Idag mäts ett antal kemiska och fysikaliska parametrar, men tidigare studier har visat att det generellt finns svaga samband mellan de mätta parametrarna och hur väl processen fungerar. I denna studie användes nära infraröd spektroskopi (NIR) för att mäta COD online.

## Beskrivning av Obbolas verk

På SCA Obbola, upparbetas avloppsvattnet från processen genom en aktivslambehandling där vattnet renas i flera steg, se fig. 1. I primärsedimentationen sedimenteras merparten av cellulosafibrerna samt en del oorganiskt material, detta bildar ett primärslam. Avloppsvattnet leds vidare till en selektor där närsalter tillsätts för att skapa en gynnsam miljö för bakterierna innan det går vidare till aktivslambassängen. I aktivslambassängen luftas materialet tillsammans med bakterier som då bryter ner främst löst material i en syrekrävande process. Efter detta förs vattnet vidare till den sekundära sedimentationsbassängen där bakterier flockas och sedimenteras. Genom att återföra en del av det sedimenterade slammet behålls balans i systemet. Efter reningen blandas det primära cellulosaslammet och det sekundära, mer bakteriella, slammet samman. Polymerer tillsätts för att erhålla ett tjockare slam som sedan centrifugeras och pressas till en torrhalt av 20-25%.



Figur 1: Schematisk bild över SCA Obbolas, slamrening



## Studie 1: Off-line mätning av COD

### Utförande

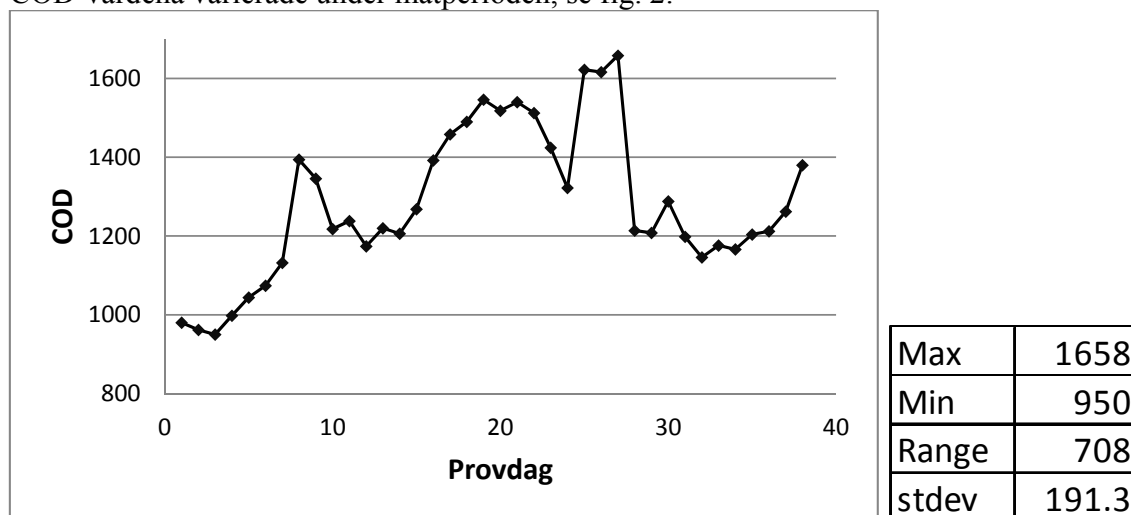
Från slutet av augusti till slutet av oktober 2012 togs prover på inkommande vatten till selektorn på SCA Obbola. Labbpersonal från SCA mätte COD och NIR två gånger per prov. COD-mätningarna gjordes enligt standardmetod (dikromat), och NIR mättes med PulpEye's spektrometer (våglängdsområde 970 – 1860 nm, resolution 3.5) utrustad med en fiberoptisk transflektansprob, se fig. 1.1. Kawano et al. och Siezler et al. beskriver NIR-mätningar på organiskt material i industriella processer.



Figur 1.1: a) Transflektansprob och dator/spektrometer b) NIR-mätning på SCAs lab

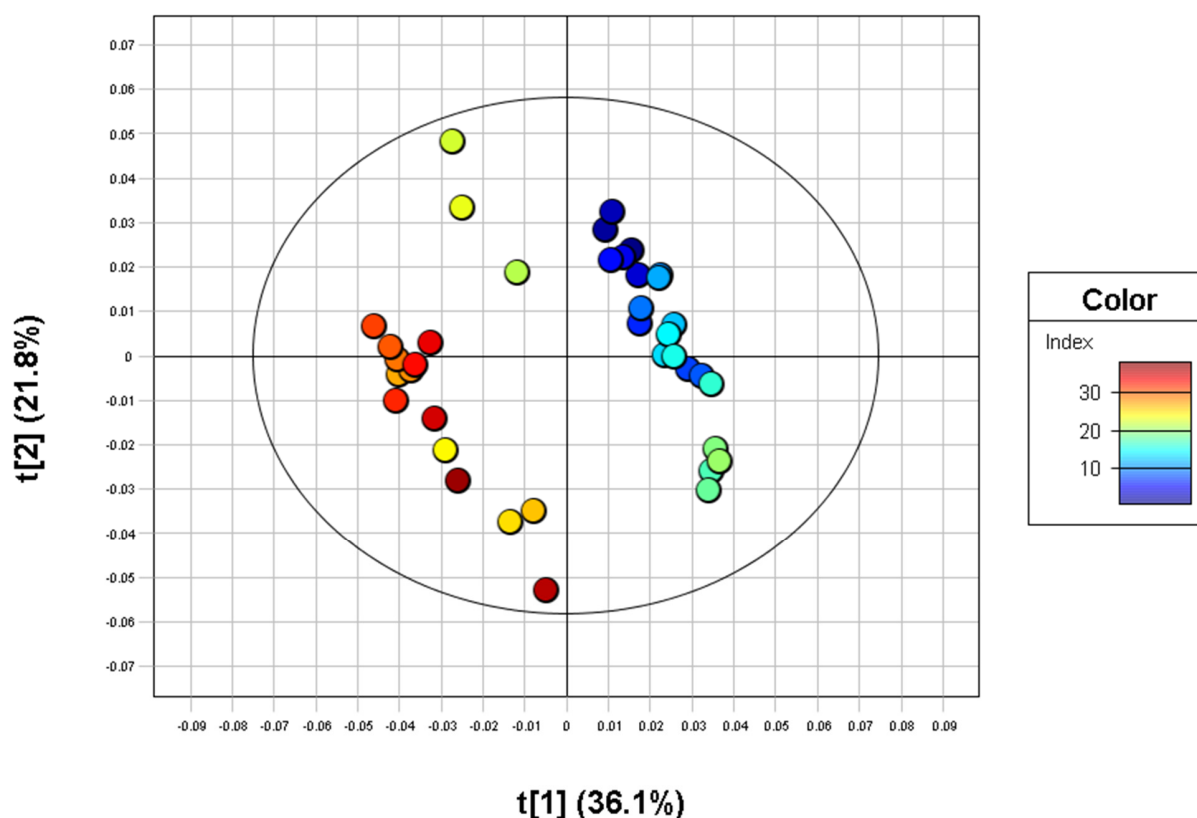
### Resultat och diskussion

COD-värdena varierade under mätperioden, se fig. 2.



Figur 1.2: Variation hos COD-värdet under mätperioden.

Introduktion till multivariat analys finns att läsa i Beebe et al. och i Næs et al. Medelvärden beräknades på replikaten och NIR-spektrumen centrerades och förbehandlades med Standard Normal Variate transformation (SNV) Barnes et al. Våglängder över 1400 nm uteslöts eftersom de var brusiga pga. den höga vattenhalten. PCA beräknades för att få en överblick över datat. I den resulterande scoreplotten (fig 1.3) syns inga outliers, däremot ser man en tidstrend i datat som inte beror på förändringar i uppmätt COD-halt.



Figur 1.3: PCA Scoreplott för NIR off-line. Objektens färg åskådliggör när provet är taget där index 1 (blå) är första provet och 38 (vinröd) är sista provet i serien.

Eftersom mängden data är begränsat valdes tre olika testset med fem objekt i varje för att testa modellen. Testobjekten valdes så att de hade stor spridning i scoreplotten. I figur 4 ser man observerade mot predikterade COD-värden för de tre testseten med och utan förbehandling med SNV.

I tabell 1.1 sammanfattas resultatet från PLS på de individuella testseten med och utan förbehandling. Man ser att med SNV-förbehandling får man en enklare modell, dvs. datat kan förklaras med färre antal komponenter samtidigt som modellen blir bättre då den har ett lägre medel-RMSEP.

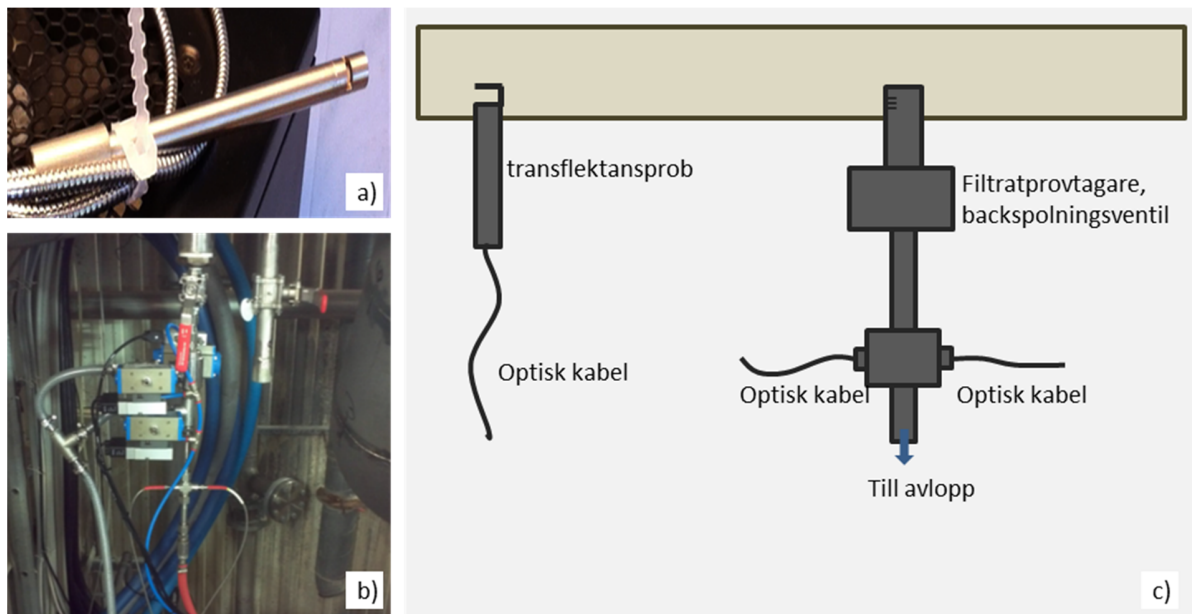
Tabell 1.1:

		komponenter	R2Y cum	Q2Y cum	RMSEP	RMSEP medel
CTR	testset1	5	0.94	0.72	98.8	115.6
	testset 2	6	0.97	0.85	112.9	
	testset3	6	0.97	0.78	135.3	
SNV + CTR	testset1	4	0.91	0.65	39.8	96.0
	testset 2	4	0.93	0.82	112.9	
	testset3	6	0.96	0.78	135.3	

## Studie 2: On-line mätning av COD

### Utförande

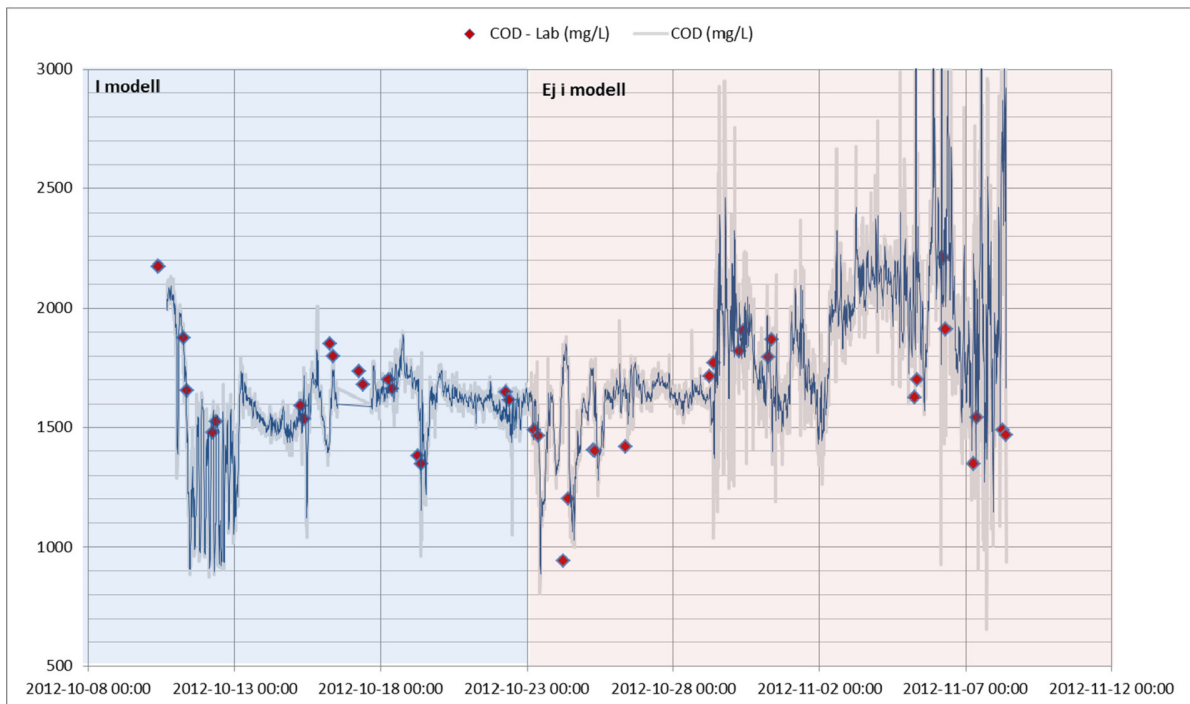
Under perioden 121010–121108 mättes det inkommande avloppsvattnet till selektorn med nära infraröd spektroskopi (NIR) kontinuerligt ca 6 ggr/h. NIR-mätningarna togs med en RedEye från PulpEye, Örnsköldsvik (våglängdsområde 1018-2032 nm, resolution 4) utrustad med en fiberoptisk prob. Initialt användes en transflektansprob, men det visade sig efter några timmars drift att den inte var lämplig eftersom fiberrester och slam fastnade i mätspalten. Därför användes istället en filtratprovtagare med backspolning som tvättar optik och mätcell mellan mätningarna, se fig. 2.1. Under försöksperioden mätte brukets personal våtkemiskt COD 2 ggr/dag, 5 dagar/vecka (totalt 38 mätningar) på brukets laboratorium.



Figur 2.1: Prober som användes i studien. a) transflektansproben som användes vid studiens start b) Försöksinstallation av filtratprovtagaren c) schematisk skiss för de båda provtagarna.

### Resultat och diskussion

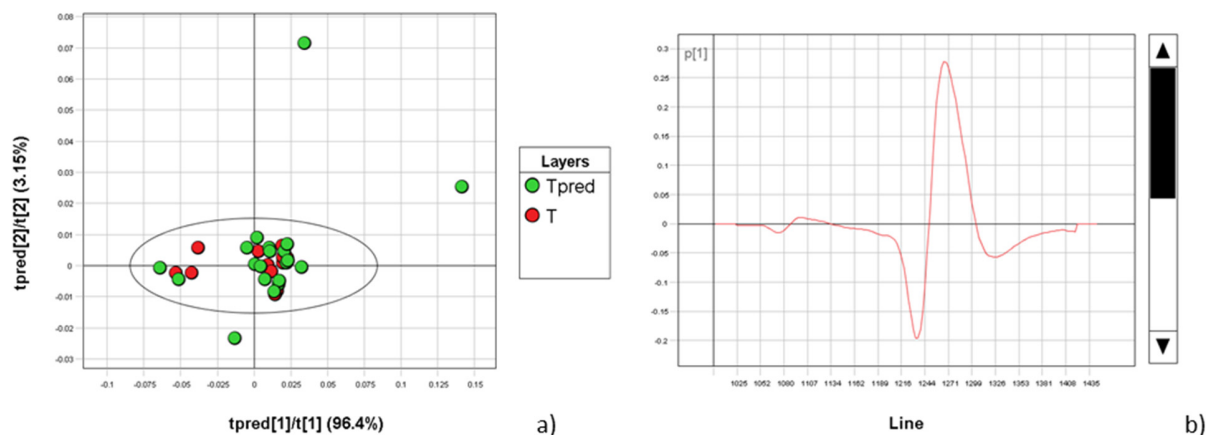
För att resultaten och slutsatserna i rapporten ska vara jämförbara med PulpEye's slutsatser valdes samma objekt och våglängdsområde för beräkningarna i denna rapport som i PulpEye's rapport (REF). Ett kalibreringsset bestående av 12 mätningar tagna under första delen av mätperioden 121010-121022, och ett testset med 20 mätningar från senare del av mätperioden (121023-121108) användes, se fig. 2.2.



Figur 2.2: Predikterat COD utifrån NIR mätningar. Röda markeringar visar uppmätta COD värden. Ljusblå bakgrund markerar mätperioden som användes för att bygga modellen som sedan användes för att prediktera COD värden i den ljusrosa perioden.

Figur 2.2 visar tydligt att variationen i mätvärden är stort och att de mätta COD värden är för få för att kunna bygga en robust modell. Rekommendationen borde vara att fler COD värden och att en stabilare NIR mätning behövs. Detta visar att tekniken går att förbättra men till en viss kostnad.

Brusiga våglängder i NIR-spektrumen uteslöts (kvar blev 1000-1443 nm). Spektrumen förbehandlades med Savitzky-Golay ( $w=9$ ,  $f=3$ ,  $d=1$ ) och centrerades och PCA beräknades, Savitzky-Golay och PCA finns beskrivet i Naes et al. I scoreplotten (fig. 2.3a) ser man att mätningarna delar sig i två grupper, vad som orsakar separationen går dock inte att förklara utifrån de monitorerade processparametrarna. I motsvarande loadingplott (fig. 2.3b) ser man att våglängderna mellan 1200 och 1300 nm bidrar mest till separationen i scoreplotten.

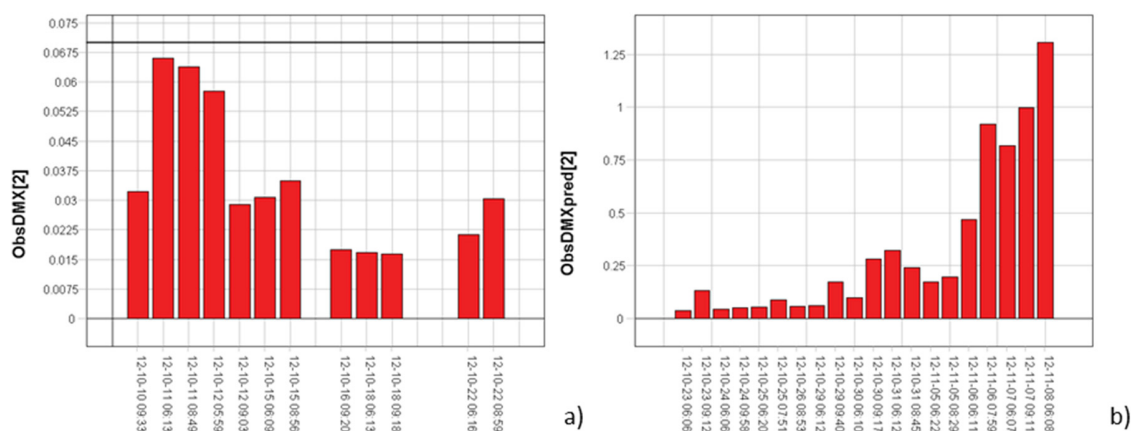


Figur 2.3: PCA score- och loadingplot. Röda objekt är kalibreringsset och gröna objekt är testset vid PLS analys

Tabell 2.1:

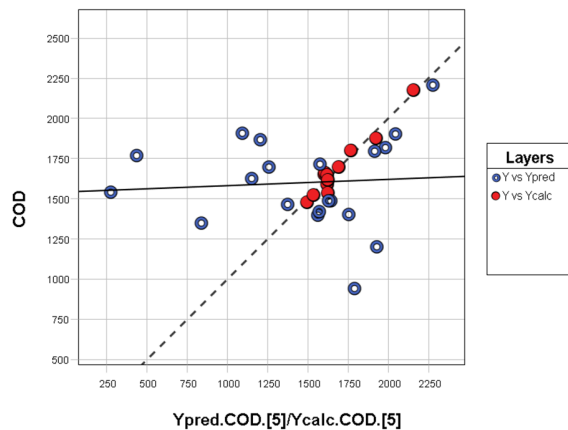
Antal komponenter	R2X	R2X_Cum	R2Y	R2Y_Cum	Q2	Q2_cum
1	0.96	0.96	0.21	0.21	0.07	0.07
2	0.03	0.99	0.06	0.27	0.05	0.11
3	0.00	1.00	0.22	0.48	0.02	0.13
4	0.00	1.00	0.35	0.83	0.22	0.32
5	0.00	1.00	0.12	0.95	0.55	0.69

I DmodX för kalibreringssetet (fig. 2.4a) ser man att objekten som används för att bygga modellen inte avviker från modellen. I DModX prediction plott (höger fig. 2.4b) ser man att mätningarna avviker mer med tiden. Att avvikelserna ökar kan delvis förklaras av att modellen med tiden får allt svårare att prediktera nya mätningar eftersom processen skiljer sig mer och mer från den process som användes till att bygga upp prediktionsmodellen, men sannolikt beror den ökande avvikelsen på att beläggningar byggdes upp på proben under försökets gång.



Figur 2.4: DModX för a) kalibreringssetet b) testsetet

I Obs vs. Pred. plotten (fig. 2.5) ser man att de predikterade objekten (blå cirklar, heldragen linje) avviker från objekten i kalibreringsmodellen (röda cirklar, streckad linje). Korsvalidering av datat ger ett Q2 på 0.69 vilket visar på en bra modell, dock kan korsvalidering vara missvisande då det finns gruppering i datat.



Figur 2.5: Observerat vs. predikterat COD.

Vid noggrann analys ser man förhållandet att  $\text{range}/\text{RMSEP} = 2$ , se tabell 2. Detta innebär att variationen i uppmätt COD under perioden var 2 ggr större än felet. Denna skillnad är låg. Detta kan bero på tidigare nämnda orsaker men även för att det var för liten variation i COD under mätperioden.

Tabell 2.2:

	Max	Min	Range*	Standardavvikelse	RMSEP**	Range/RMSEP	Stdev/RMSEP
COD	2210	940	1270	289	581	2	0.5

\* Range är differensen mellan högsta och lägsta uppmätta COD för mätperioden.

$$\text{** RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (y_{i,\text{pred}} - y_{i,\text{obs}})^2}$$

## Slutsatser

I den inledande studien där NIR mättes off-line kunde COD predikteras med tillfredställande noggrannhet, men när man gick vidare och mätte COD on-line var inte resultaten tillfredställande. Att mäta on-line i en process är mycket mera komplicerat än att mäta off-line. On-line studien var kort, och därför fanns inte möjlighet att försöka förbättra tvättningen av proven då den visade sig vara otillfredsställande. Under den korta mätperioden var processen stabil och därför förekom inga större variationer i COD vilket är nödvändigt för att kunna bygga upp fungerande modeller.

En förbättrad mätprob med automatisk spolning användes senare på Norrmejerier med bättre resultat. Denna lösning är också betydligt dyrare att installera och underhålla.

## **Tack**

Vi vill tacka Botnia-Atlantica, Region Västerbotten och Österbottens förbund vilka möjliggjort denna studie genom finansieringen av Mare Purum. Vi vill även tacka Hans Thorén på SCA Obbola, Elias Sundvall och Öjvind Sundvall på PulpEye, Anders Jonsson och Robin Norman på ProcessIT för ett bra samarbete. Till sist vill vi tacka John Dahlbacka på NOVIA för det vetenskapliga samarbetet.



## **Litteratur**

Barnes R.J, Dhanoa M.S, Lister S.J, Standard Normal Variate Transformation and Detrending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra, *Appl. Spectroscopy* (1989) 43:5:772-777

Beebe R, Pell R and Seasholtz M.B, *Chemometrics, A Practical Guide*, Wiley, NY, 1998.

Kawano A, Application to Agricultural Products and Foodstuffs, in H. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata and H Heise eds, *Near Infrared Spectroscopy*, Wiley VCH, Weinheim, 2002

Naes T, Isaksson T, Fearn T and Davies T, *A user-friendly guide to Multivariate Calibration and Classification*, NIR Publ, Chichester, 2002

Siesler H, Application to Industrial Process Control, in H. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata and H. Heise eds, *Near Infrared Spectroscopy*, Wiley VCH, 2002







Partners i Mare Purum:



VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU  
VASA YRKESHÖGSKOLA  
VAASA POLYTECHNIC



Finansiärer:



Österbottens förbund  
Pohjanmaan liitto



Länsstyrelsen  
Västerbotten