

Kloratutsläpp i samband med blekning av sulfatmassa

- En studie på Södra Cell Mörrum

Simon Klintefors

2012

Miljövetenskap

Examensarbete för kandidatexamen 15 hp
Lunds universitet

Lunds Universitet VT 2012
Kandidatarbete i miljövetenskap 15hp

Kloratutsläpp i samband med blekning av sulfatmassa

En studie på Södra Cell Mörrum

Simon Klintefors

Handledare:

Karl Ljung, Lunds universitet

Petter Bringsarve, Södra Cell Mörrum

Abstract

The environmental impacts of pulp and paper industry are widespread and affect both air and water quality. The resulting large quantities of wastewater from the process are containing pollutants to aquatic organisms. To minimize the environmental impacts the wastewater is passed through an external biological treatment facility that reduces substances.

In the process of bleaching sulphate pulp, chlorine dioxide is used as a bleaching chemical. In connection with the production of chlorine dioxide, chlorate is produced as a by-product which is a pollutant and must be kept below the target value of 0.3 mg / l in the outgoing sewage.

To reduce the accruing chlorate in bleach waste-water a decomposition process of the process water from the bleach plant takes place in the anaerobic stage of the external treatment facility. Other sources of chlorate are reduced to chloride by sodium bisulfite. Why chlorate is still found in the effluent wastewater is unknown.

Through studying the chlorine dioxide process, compiling data over previous emissions and perform own experiments, conclusions could be drawn about why chlorate exceeds the regulation. The main cause of previous emissions has been decreased reducing ability in the external treatment facility. The second reason has been shown to be due to the flow of sodium bisulfite has been plugged, although the signal shown a flow rate of 10 ml / sec.

From two of my own experiments in which sodium bisulfite was first stopped for one hour and then started again a dramatic increase of chlorate followed by a decrease was observed. This indicates that the sodium bisulfite effectively reduces chlorate.

Sammanfattning

Miljöpåverkan från pappers- och massaindustrin är omfattande och påverkar både luft- och vattenkvalitén. I processen uppkommer stora mängder avloppsvatten som innehåller skadliga ämnen för vattenorganismer, bland annat klorföreningar. För att minimera miljöpåverkan går avloppsvattnet igenom en externrening som reducerar ämnena så att gräns- och riktvärden inte överskrids.

Vid blekning av sulfatmassa används klordioxid som blekningskemikalie. I samband med tillverkningen av klordioxid uppkommer klorat som är ett miljögift och måste hållas under riktvärde på 0,3 mg/l i utgående avlopp.

För att reducera uppkommet klorat i blekningsprocessen finns ett anaerobt steg i externreningen. Till andra kloratkällor satsas natriumbisulfit, en kemikalie som ska reducera klorat till klorider.

På pappersmassabruket Södra Cell Mörrum har det skett utsläpp av klorat över riktvärdet trots rening. Orsaken till dessa utsläpp har varit okända.

Genom att studera processen för klordioxidframställning, sammanställa data över tidigare utsläpp, samt utföra egna experiment jag analyserat orsakerna till varför utsläpp av klorat överstiger riktvärdet. Den främsta orsaken till tidigare utsläpp har varit att biobassängen inte lyckats bryta ner all klorat i blekvätskan från blekeriet. Det har också visat sig att flödet av natriumbisulfit har varit igenpluggat, trots att flödesmätningarna har indikerat ett flöde på 10 ml/s

Från två egna experiment där natriumbisulfiten stoppades under en timme och sedan sattes på igen ökade klorathalten drastiskt för att senare stabiliseras. Detta tyder på att natriumbisulfiten är effektiv, och att reningsprocessen är tillräcklig förutsatt att flödet fungerar.

Förord

Detta kandidatarbete är avslutningen på en treårig kandidatutbildning i Miljövetenskap vid Lunds Universitet. Arbetet utfördes för Södra Cell Mörrum under perioden april-maj 2012.

Petter Bringsarve på Södra Cell Mörrum har varit handledare för arbetet tillsammans med Karl Ljung på Lunds Universitet.

Andra involverade personer på Södra Cell Mörrum har varit Ann Öhlin som delat med sig av sina kunskaper om klordioxidprocessen och Åke Larsson på labb som hjälpt mig med analysarbetet.

Stort tack till alla som har tagits sig tid att hjälpa mig och svarat på alla frågor jag kommit med samt diskuterat värdefulla idéer.

Lund, maj 2012

Simon Klintefors

Innehåll

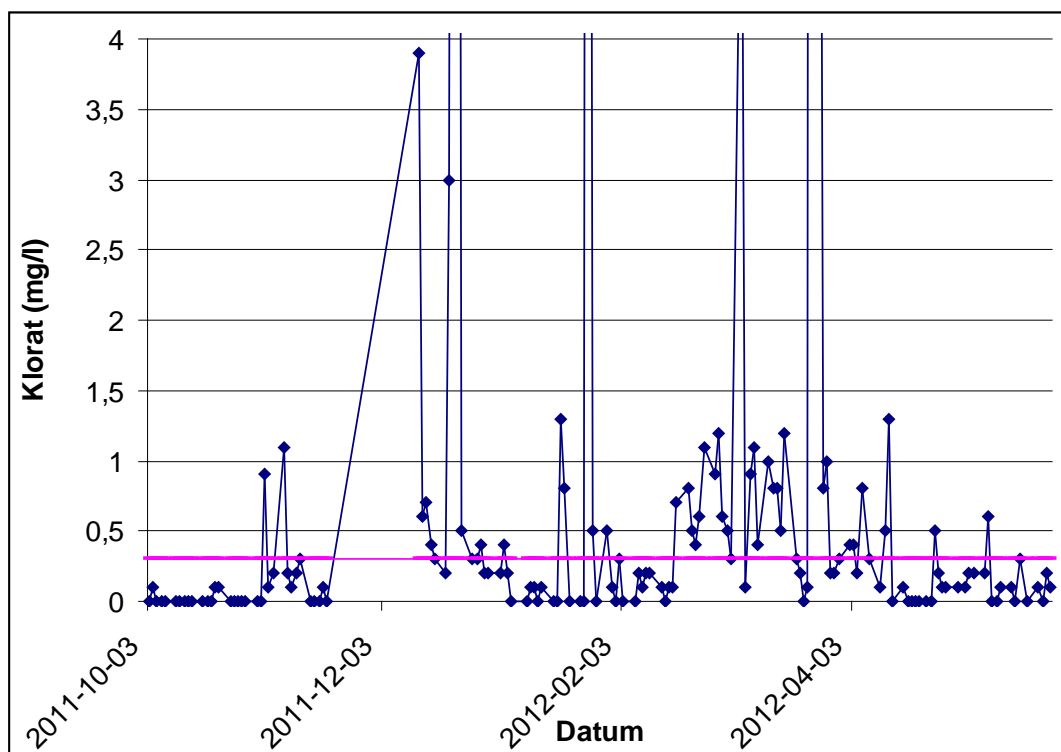
Förord.....	5
1. Inledning.....	7
2. Bakgrund.....	8
2.1 Klordioxidtillverkningen.....	8
2.1.1 Klordioxidreaktorerna.....	9
2.1.2 Absorberingstornet.....	9
2.1.3 Restgastorn (skrubber).....	9
2.1.4 Restlösningscistern.....	10
2.1.5 Pumpgropen.....	10
2.2 Södra Cell Mörrum.....	10
2.3 Miljöproblem med klorat.....	10
2.4 Blekning av pappersmassa.....	11
2.5 Riktvärden Södra Cell Mörrum.....	11
2.6 Externreningen.....	11
2.7 Natriumbisulfit.....	12
3. Syfte och frågeställningar.....	13
3.1 Avgränsningar.....	13
4. Metod.....	13
4.1 Provtagning.....	13
4.2 Analys laboratoriet.....	13
4.3 Kartering av klorat.....	14
4.4 Experiment 1: stopp natriumbisulfit restsyra.....	14
4.5 Experiment 2: stopp natriumbisulfit restsyra och restgas.....	14
5. Resultat.....	15
5.1 Kartering av klorat från klordioxidframställningen.....	15
5.2 Experiment 1: Stopp natriumbisulfit restsyra.....	16
5.3 Experiment 2: Stopp natriumbisulfit restsyra och restgastorn.....	16
5.4 Förklaringar höga kloratvärdet.....	17
6. Diskussion.....	19
6.1 Kartering av klorat.....	19
6.2 Experiment 1: Stopp natriumbisulfit restsyra.....	19
6.3 Experiment 2: Stopp natriumbisulfit restsyra och restgastorn.....	19
6.4 Förklaringar höga kloratvärden.....	20
6.5 Natriumbisulfiten, en summering.....	20
7. Slutsats.....	21
9. Bilagor.....	23

1. Inledning

Massa- och pappersindustrin har en stor miljöpåverkan och släpper ut föroreningar till både luft och vatten samt bidrar till uppkomst av stora mängder restavfall. Tillverkningen av sulfatmassa tillför bland annat svavelföreningar till luft, syreförbrukande ämnen till vattenrecipient samt grönlutsslamm och flygaska som deponeras. Detta gör industrin till den sjätte största förorenaren i Världen efter industrier som olja, cement, textil, läder och stål. Den stora mängden uppkommet avloppsvatten kan innehålla tungmetaller, klorat, klorerade organiska föreningar, suspenderande- och syreförbrukande organiska ämnen (Muna et. al 2001). För att minimera att dessa ämnen släpps ut till vattenrecipient har Södra Cell Mörrum (SCM) en reningsanläggning som tar hand om avloppsvattnet. Dessutom finns det gräns- och riktvärden från domstol som reglerar hur höga halter av varje ämne de får släppa ut. Sedan en tid tillbaka har SCM haft problem med utsläpp av klorat (ClO_3^-) som överskridit riktvärdet på 0,3 mg/l (se figur 1). Riktvärdet är beslutat i domstol och om det inte följs finns risken för åtal mot miljöbrott.

Klorat uppstår i samband med klorjordioxidtillverkning för blekning av sulfatmassan. Blekvätskan som innehåller höga halter klorat reduceras i externreningen i en anaerob miljö. För det mesta sker reduktionen till hundra procent och när den inte gör det vet man ofta vad orsaken är. Trots god reduktion förekommer det ändå att klorat påvisas i utgående vattenavlopp vilket innebär att det finns okända flöden av klorat som går förbi externreningen. Vid hög produktion av blekvätska förekommer det att överskottet på restsyra breddar ut i surt avlopp och går förbi externreningen. För att reducera detta utsläpp tillsätts natriumbisulfit (NaHSO_3) i restsyran baserat på den rapporterad mängd klorat som mäts i utgående avlopp.

Syftet med denna rapport är att försöka utreda orsakerna till höga halter av klorat i utgående avlopp från fabriken.



Figur 1. Kloratutsläpp i utgående avlopp samt riktvärdet på 0,3mg/l. Fem stycken värden, mellan 6 och 29 mg/l, syns inte i figuren. Värdena motsvarar dygnsrapportering mellan 11-10-03 och 12-05-25 (Lois 2012).

2. Bakgrund

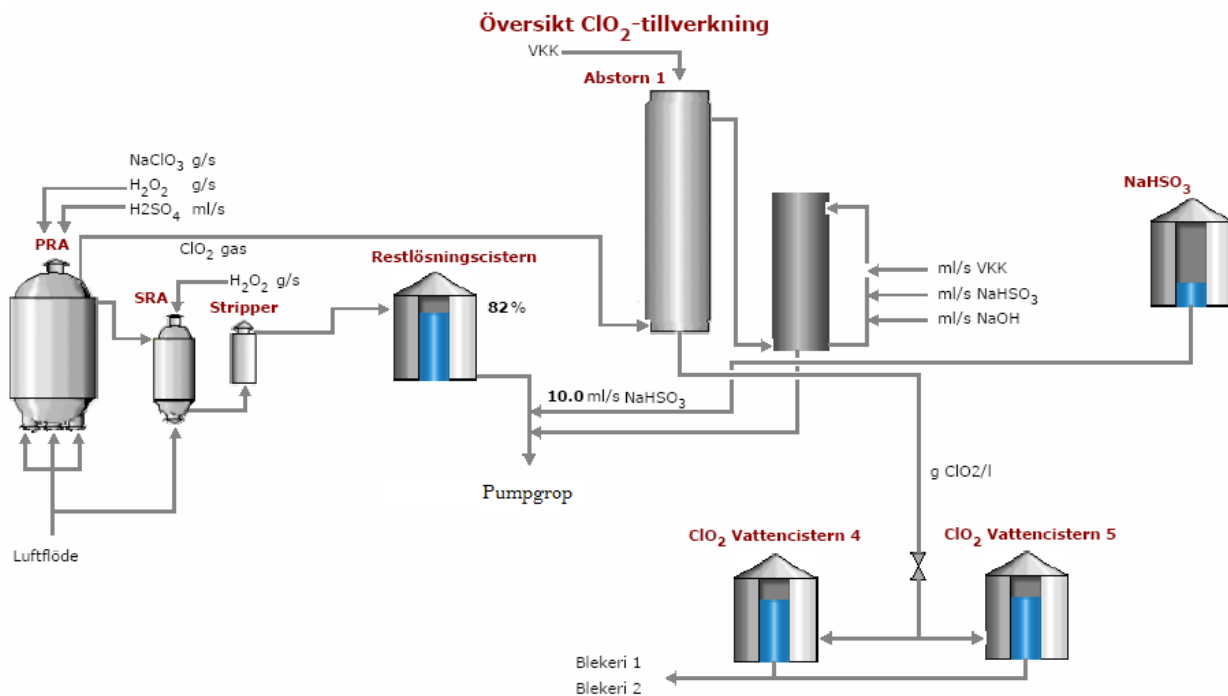
I detta avsnitt redovisas bakgrundsinformation samt en processbeskrivning över klordioxidtillverkningen som ger underlag för att förstå kommande resonemang i rapporten.

2.1 Klordioxidtillverkningen

Innan 2009 använde SCM en annan metod för att framställa klordioxid med hjälp av svaveldioxid som reduceringsmedel. I denna metod, som kallas för Mathieson, bildades inte lika mycket klorat, men på grund av de miljö- och säkerhetsrisker som fanns med den metoden övergick man 2009 istället till att framställa klordioxid med väteperoxid som reduceringsmedel, vilket gjorde att mer klorat bildades. Denna nya metod kallas HP-A (se figur 2) processen och är utvecklad av Eka Engineering.

När kloratet anländer SCM är det kristalliserat i form av natriumklorat (NaClO_3). För att lossa natriumkloratet sköljs tankarna manuellt med varmt vatten så att saltet löses upp. På så vis erhålls en kloratlösning som kan pumpas vidare till tre stycken kloratcisterner för lagring och bruk. Innan lösningen pumpas ut i fabriken filtreras den så humus eller annat som kan följa med i vattnet tas bort. Vid lossning av kloraten kan det förekomma spill om en slang skulle glida av vagnen eller när man behöver spola ur dem för att undvika att natriumkloratet återkristalliseras och täpper igen.

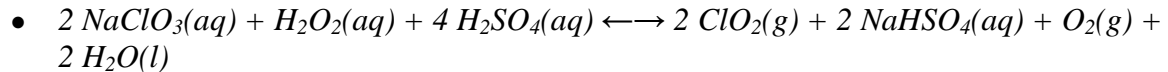
Eftersom kloratet vid lossningen är väldigt koncentrerad (50 procentigt), skulle ett mindre utsläpp kunna påverka det totala kloratvärdet ut från fabriken (Tjernberg, 2012). Spillvatten från lossningen skall rinna ner i kemikalielösningens alkaliska avlopp och ledas till externreningen och sedan ut till utgående avlopp.



Figur 2. En schematisk bild över HP-A processen med kemikalieflöden till och från de olika stegen.

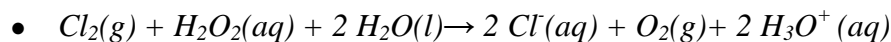
2.1.1 Klordioxidreaktorerna

Här startar klordioxidframställningen i en primärreaktor (PRA) genom att man låter upplöst natriumklorat reagera med väteperoxid (H_2O_2) och svavelsyra (H_2SO_4), se figur 2. Formeln för reaktionen som sker i primärreaktorn är:



Reaktorn är till stor del alltid fylld med VKK (kemiskt renat vatten) vilket gör att tillförseln av klorat, väteperoxid och svavelsyra sker under vätskenivån. Proportionerna av kemikalierna bestäms utifrån en teoretisk beräknad mängd som sedan behöver korrigeras till viss del i praktiken. Genom primärreaktorn erhålls mellan 90-95 procent av den tillverkade klordioxiden.

Reaktorlösningen bräddar över från primärreaktorn till sekundärreaktorn (SRA) där mer väteperoxid tillsätts och ger följande reaktion:



Väteperoxiden är till för att reducera bildat klor till klorid, som senare kan utvinnas till mer klordioxid (EKA, 2009). Den bildade kloridoxiden leds till absorberingstornet.

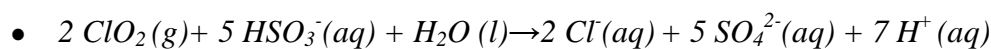
Till slut breddas den kvarvarande reaktorlösningen från sekundärreaktorn till strippern, vars syfte är att utvinna ytterligare någon procent klordioxid. Detta uppnås genom att bara tillsätta luft för att fånga upp gasen och transportera den till absorberingstornet. Här kallar man reaktorlösningen för restsyra. Trots att det är ytters lite klordioxid som erhålls i strippern har det en ekonomisk betydelse eftersom klordioxiden är dyr att framställa (Öhlin 2012). Restsyran som breddar från strippern hamnar i restlösningstornet.

2.1.2 Absorberingstornet

Efter att klordioxiden har bildats i reaktorerna kommer den i gasform till absorberingstornet där den tvättas med vatten och går över till vätskeform. När den färdiga klordioxiden är löst i vatten rinner den med hjälp av självtryck till två stycken cisterner och lagras tills dess att den behövs i blekeriet. Från blekeriet går sedan resterande kemikalier ut via det sura avloppet till externreningen. Den klordioxidgas som inte löses upp i vätskefas i absorberingstornet leds vidare till restgastornet.

2.1.3 Restgastorn (skrubber)

Den mängd gas (klordioxid och klorgas) som kommer hit blandas med VKK och natriumbisulfit och reagerar enligt:



Detta cirkulerar ett tag och med hjälp av natriumbisulfiten tvättas spår av klordioxid bort för att utsläppen till atmosfären ska blir så låga som möjligt. Satsningen av natriumbisulfit i restgastornet styrs efter hur mycket klordioxidgas som produceras.

I reaktionen bildas det svavelsyra som neutraliseras med natriumhydroxid (NaOH) för att behålla ett pH runt 4,5. Restvattnet från restgastornet innehåller vatten, klorider, svavelsyra samt förbrukad bisulfit (se formel ovan) och går till samma pumpgröp som restsyran från restlösningstornet. Enligt Tjernberg 2012 är det inte omöjligt med klorathalter på 1 g/l i restgastornet eftersom klordioxiden sönderfaller till klorater.

2.1.4 Restlösningssystemet

Hit kommer reaktorlösningen från strippern innehållande bland annat klorat, svavelsyra och andra klorföreningar. I och med att restsyran innehåller höga halter natriumjoner kristalliseras lösningen om man inte håller den cirkulerande och därför pumpas restsyran runt i ett slutet omlopp. Restsyran kan återvinnas och ledas vidare till processerna i talloljekokeriet och sodapannan. Tack vare sitt höga innehåll av natriumsulfat kan syran ersätta kemikalieförluster och omvandlas från sulfatsåpa till tallolja (Skogssverige, 2012). Efter återvinningen i talloljan tas avfallet in till indunstningen och sen till sodapannan där det energiåtervinns och spår av klorat försvinner.

Innan restvattnet från restgastornet möter restsyran från restlösningssystemet i en pumpgrop tillsätts minst 10 ml Natriumbisulfid (NaHSO_3) per sekund för att reducera eventuell klor som rinner ut vid breddning av restsyran. Detta görs i en cirka 3 meter lång rörledning utanför cisternen dit restsyran hamnar vid breddning. När cisternen breddar är nivån runt 80 procent och innebär att överskottet rinner ut i den närliggande pumpgropen och ut i det sura avloppet. Detta sker när man inte tar ut restsyran till talloljekokeriet och produktionen av klordioxid fortlöper.

2.1.5 Pumpgropen

Utöver själva HP-A processen är pumpgropen en viktig faktor i och med att det vatten som hamnar i den kommer att gå via surt avlopp förbi externreningen och ut i havet. Förutom flöden från restlösningssystemet och restgastornet tillkommer det flöden från:

- slangar på golvet vid blekvätskan
- svavelsyrapumpar vid fel
- bisulfittanken vid breddning
- klordioxid vid start och stopp
- driftlaboratoriets avlopp
- klordioxidtankarna när de bräddar (endast vid fel på nivåmätning)

Av dessa är det troligast att slangarna som ständigt rinner står för den största delen av tillflödet i pumpgropen då många av de andra flödena sällan sker. Varje gång klordioxidtankarna fylls eller precis innan de fyllts klart skickar man ut klordioxiden i pumpgropen. Anledningen är för att klordioxidstyrkan är för svag vid uppstart och avstängning vilket inte är optimalt för blekningsprocessen (Öhlin, 2012).

Skulle kloratprovet på morgonen tas ut från utgående avlopp när något av ovanstående inträffar finns en risk att klorat kommer att påvisas.

2.2 Södra Cell Mörrum

Södra Cell Mörrum är en massafabrik i Blekinge som tillverkar sulfatmassa. Fabriken började byggas i slutet av 50-talet, stod klart 1962 och i år firar man därmed 50 års jubileum. Idag är SCM en av fem massafabriker som finns inom skogskoncernen Södra och omsätter runt 1,5 miljarder kronor årligen. Slutprodukten, pappersmassa, kan användas som kaffefilter, tidningar, förpackningar, hushållspapper med mera. Förra året producerade SCM 380 000 ton sulfatmassa med tillstånd om att producera 560 000 ton sulfatmassa per år (Anderson, 2012).

2.3 Miljöproblem med klorat

Vid framställning av klordioxid är klorat (ClO^-) ett av de ämnena som kan hittas i processvattnet. Det är ett kraftigt oxidationsmedel som också är lättantändligt tillsammans med exempelvis organiskt material och sulfider. På grund av dess kemiska egenskaper är klorat inte långlivat i anaeroba miljöer där det finns gott om organsikt material och tillgång till solljus (McIntyre et. al., 1990)

Då klorater är lösliga i sötvatten bioackumuleras de inte i levande vattenorganismer. Trots att klorater inte bioackumuleras är de väldigt toxiska för brunalger i Östersjön redan i låga koncentrationer, om de exponeras under en längre tid (en till två månader). Problemet med klorat är att det omvandlas till toxisk klorit vid närvaron av nitrat. I exempelvis blåstång, där det finns nitrat, kan cellerna inte skilja klorat från nitrat vilket gör att kloratet tas upp och omvandlas till klorit (Van Wijk et. al., 1994 & Rosemarin et al., 1993). I ett experiment utfört av Van Wijk och Hutchinson (1994) påvisades det att klorat har en negativ effekt på blåstångens fotosyntes redan vid halter på 0,4 mg/l.

2.4 Blekning av pappersmassa

Beroende på vilken ljushet på slutprodukten kunden vill ha finns det olika metoder att bleka på. Den ena kallas Total Chlorine Free (TCF) och den andra Elemental Chlorine Free (ECF). Det som skiljer metoderna åt är vilka kemikalier man får använda. För TCF är det inte tillåtet att använda någon form av klor utan istället används syrgas, väteperoxid, perättiksyra eller ozon (SkogsSverige, 2012). Vid blekning med ECF används också syrgas, väteperoxid men även kloridoxid, vilket gör att massan blir ljusare än med TCF. Kloridoxiden oxiderar bort pigmenten i sulfatmassan utan att förstöra träfibrerna (Atkins et. al., 2010). På Södra Cell Mörrum används numera endast ECF.

2.5 Riktvärden Södra Cell Mörrum

Det nuvarande riktvärdet för klorat på 0,3 mg/l/månad har gällt sedan 2009. Gräns- och riktvärden bestäms i miljödomstol, och därför måste företaget följa dessa. Om SCM överskrider riktvärdet är de skyldiga att åtgärda så att värdet kan hållas, medan ett gränsvärde inte får överskridas alls. Påföljderna om gränsvärden eller riktvärden inte följs kan bli en miljödom. Provtagning görs varje dag av personal på laboratoriet och summeras till ett månadsmedelvärde som rapporteras in till Länsstyrelsen. Mellan åren 2009-2011 hade SCM svårt att klara sitt riktvärde och nästan 60 procent av månaderna hade överskridna kloratvärden (Lois 2012).

2.6 Externreningen

Innan processvattnet från fabriken kan köras igenom externreningen kyls det av med hjälp av fläktar i kyltornet. Vattnet som passerar genom kyltornet analyseras dagligen med avseende på klorat. Halterna varierar från 50 till 150 mg/l och kommer till största del från blekeriet. Innan processvattnet hamnar i biobassängen pH justeras det från surt till neutralt för att bakteriefloran i bassängerna inte ska dö ut.

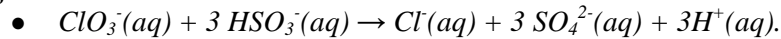
Biobassängen är uppdelad i sex olika steg, varav tre stycken, Bio 1, 2 och 3, reducerar klorat. De övriga stegen är två stycken aktivslamssteg som gynnar tillväxten av mikroorganismer samt ett returslamluftssteg. I Bio 1,2 och 3 flyter det omkring ihåliga cylinderformade plastbärare där mikroorganismer kan växa fast och bilda en biofilm. Inne i biofilmen bildas en anaerob miljö där kloratet reduceras med hjälp av nedbrytande bakterier. Uppehållstiden för vattnet i Bio 1, 2 och 3 är sammanlagt ca fyra timmar. I bassängen bryts även kolföreningar ner av frisimmande bakterier i en aerob process. För att se till att alla typer av bakterier trivs luftas vattnet, utan att påverka miljön i biofilmen.

När kloratet har reducerats inuti biofilmen rinner processvattnet ut från bion och analyseras. Beroende på hur mycket klorat som finns kvar vet man hur reduktionen i biobassängen har gått och kan se hur effektiv nedbrytningen varit. Påvisas klorat i det totala utgående avloppet trots att biobassängen renat hundra procent kommer utsläppen från annat håll. Då biobassängen inte fungerat fullt ut kan det bero på; att för mycket syre har tillsatts

vilket missgynnat de anaeroba bakterierna, att något skadligt ämne för bakterierna har tillförts eller att plastbärarna slitits sönder genom nötning (Bringsarve 2012).

2.7 Natriumbisulfit

Natriumbisulfit (NaHSO_3) tillsätts de flöden där klorat finns och reducerar klorationer enligt följande samband:



Tillsatsen av natriumbisulfit är minst 10 ml/s hela tiden för att säkerställa att klorat inte släpps ut i Östersjön. Flödet är delvis beroende av vad personal på laboratoriet rapporterar in på morgonen och kan därför öka om klorathalter är över riktvärdet. Sedan är flödet mer eller mindre konstant tills dess att nästa dags mätvärden rapporteras in och ny satsning tillämpas.

Den 12:e april 2012 gjordes en mindre ombyggnad i HP-A processen som har inneburit en märkbar förändring på kloratutsläppen. Tidigare har bisulfiten satsats i ena delen av pumpgruppen medan restsyran runnit ifrån andra och därför har det varit osäkert om det skett en fullständig reaktion mellan klorat och natriumbisulfit med tanke på utspädningseffekten. Efter omdragningen satsas natriumbisulfiten direkt till den ledning där restsyran breddar från tanken till pumpgruppen. Detta innebär att restsyran och natriumkloratet får reagera med varandra utan inverkan från ämnen i pumpgruppen eller riskera att spädas ut.

3. Syfte och frågeställningar

Syftet med detta arbete är att undersöka flödena kring klordioxidtillverkningen och ta reda på varför Södra Cell Mörrum har problem med att klara riktvärdet för klorat på 0,3 mg/l. Med detta i åtanke skall följande frågeställning besvaras:

- Hur höga halter klorat kan förekomma i restgastornet och i restlösningcisternen samt hur höga halter rinner ut i surt avlopp via pumpgropen?
- Är natriumbisulfit effektivt som reduktionsmedel?
- Vilka samband finns mellan avvikelser i processen och höga utsläpp av klorat?

3.1 Avgränsningar

Fokus har främst varit på utsläpp av klorat från klordioxidframställning. På grund av att viss information i SCM:s informationssystem endast finns tillgängligt under begränsad tid kommer värden och information före november 2011 inte att analyseras. De kloratflöden som kommer från blekeriet vidare mot externreningen nämns inte i någon större utsträckning eftersom orsakerna till varför biobassängen inte renar oftast är kända

4. Metod

I arbetet utfördes en kartering av kloratkällor från klordioxidprocessen samt två stycken experiment med avseende på natriumbisulfidens reducerande effekt på klorat. Prover analyserades med hjälp av en jonspektrofotometer på SCM:s eget laboratorium. Intervjuer har också gjorts med företaget som utvecklat klordioxidprocessen, Akzo Nobel Eka, samt med intern personal på SCM. Ett par mindre litteraturstudier gjordes för att ta reda på vilka miljöeffekter klorater har. Stor del av all teknisk information hämtades från labb- och informationssystemet (Lois), en databas som lagrar information om processerna för hela fabriken.

4.1 Provtagning

Samtliga kloratprover togs ut i 100 ml plastbägare med skruvlock. Till pumpgropen fick en ”teleskoparm” med plastkopp användas för att kunna ta ut prover. För restsyran och restgastornet räckte det med befintliga kranar. För att minimera risken för kontaminering sköljdes både plastkoppen och proverna en gång med vätskan som skulle analyseras. Proverna märktes och lades sedan i kylskåp för att förhindra att kloratet reducerades. Ett par prover fick även frysas ner för att det inte gick att analysera dem samma dag.

4.2 Analys laboratorium

Klorathalten analyserades med en jonspektrofotometer som med hjälp av konduktivitet selekterar olika joner som transporteras i en eluent genom en kolonn.

Före analys spädades samtliga prover med milliporevatten (totalavsaltat och avjoniserat) i en rundkolv. Spädningen anpassades till hur mycket klorat som förväntades finnas i respektive prov. Ibland behövdes spädningarna ändras för att komma inom detektionsgränsen för jonspektrofotometern. Restsyran som var gulaktig och hade stickande klorlukst spädades tusen gånger, övriga prover mellan tio och hundra gånger.

Från det utspädda kloratprovet togs ca fem ml lösning ut och fördes in i jonspektrofotometern, tiden det tog för varje prov att analyseras var 30 minuter. Provets namn samt spädning angavs i datorprogrammet Chromeleon som var ansluten till jonspektrofotometern. Resultatet visades i ett kromatogram med toppar för olika ämnen vid

olika tidpunkter beroende på hur snabbt de passerade genom kolonnen. Varje topp hade en area som motsvarade en viss mängd av ämnet (se bilaga 1). För klorat kom denna topp runt 9,5 minuter.

4.3 Kartering av klorat

Genom att ta ut en provserie över klordioxidframställningen gjordes en mindre kartering av Restgastornet, Restlösningscisternen samt pumpgropen. Eftersom proverna togs ut vid kloratkällorna kunde natriumbisulfidens reduceringsförmåga också utvärderas.

Utförande:

Fyra prover togs per provpunkt under fyra olika dagar för att kunna identifiera trender.

1. Restlösningscistern, innan tillsats av natriumbisulfid.
2. Restgastornet innan det går ihop med restlösningen och ut i avlopp.
3. Pumpgropen, där flödena från restlösningscisternen och restgastornet hamnar.

4.4 Experiment 1: stopp natriumbisulfid restsyran

Detta experiment gjordes för att studera vad som händer med klorathalten (ClO_3^-) i pumpgropen om natriumbisulfiden till restlösningscisternen stoppas under en timme. Förväntningen var att klorathalten i pumpgropen skulle öka med tiden. Experiment visade också på hur god reduktionsförmåga natriumbisulfiden hade på kloratet i restsyran. Restlösningscisternen breddade till pumpgropen under hela försöket.

Utförande:

1. Ett prov efter 20 minuter.
2. Ett prov efter 40 minuter.
3. Ett prov efter 60 minuter.
4. Nytt referensprov två till tre timmar efter att natriumbisulfid satsats som vanligt.

4.5 Experiment 2: stopp natriumbisulfid restsyra och restgas

Syftet var att se hur natriumbisulfiden från restgastornet påverkade klorathalten i pumpgropen. Hypotesen var att halten klorat skulle vara större än från förra experimentet när det nu fanns två stycken kloratflöden. Före och efter försöket var satsningen av natriumbisulfid normal, det vill säga 10 ml/s till restlösningscisternen och ca 16 ml/s till restgastornet. Samtidigt som natriumbisulfiden var avstängd till restgastornet togs ett prov för att se hur mycket klorat som produceras där.

Utförande:

1. Ett prov togs i restsyran för att veta hur höga halter av klorat som tillförs i avloppet.
2. Referensprov när natriumbisulfiden satsas som vanligt
3. Ett prov efter 20 minuter.
1. Ett prov efter 40 minuter.
2. Ett prov efter 60 minuter.
3. Nytt referensprov två till tre timmar efter att natriumbisulfid har satsats som vanligt.
4. Ett prov tas ut direkt från restgastornet för att mäta klorat koncentrationen där.

5. Resultat

I följande avsnitt redovisas resultaten från karteringen, experiment 1 och 2 samt förklaringar till höga kloratvärden.

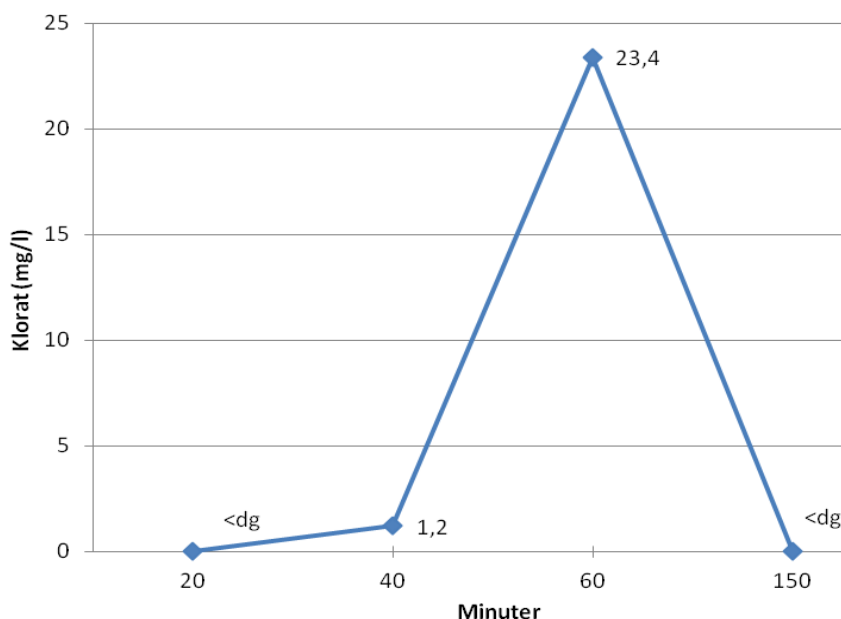
5.1 Kartering av klorat från klordioxidframställningen

Tabell 1. Kloratkartering vid klordioxidproduktionen. Fyra stycken prover togs från respektive provpunkt, värden under detektionsgränsen på 0,02 mg/l benämns <dg. Halter från utgående avlopp leds till Östersjön.

Datum	Provpunkt	Klorat (mg/l)	Klorat i utg. avl. (mg/l)	Nivå restsyra (%)	sulfit restgastorn (mg/l)	sulfit restlösnings - cistern (mg/l)
2012-04-16	Restsyratank	900	0,1	26	-	-
2012-04-17	Restsyratank	700	<dg	82	-	-
2012-04-18	Restsyratank	1300	<dg	70	-	-
2012-04-23	Restsyratank	2300	<dg	82	-	-
2012-04-16	Restgastorn	<dg	0,1	26	14	10
2012-04-17	Restgastorn	<dg	<dg	82	14	10
2012-04-18	Restgastorn	<dg	<dg	70	14	10
2012-04-23	Restgastorn	6,3	<dg	82	13	10
2012-04-16	Pumpgrop	<dg	0,1	26	14	10
2012-04-17	Pumpgrop	<dg	<dg	82	14	10
2012-04-18	Pumpgrop	<dg	<dg	70	14	10
2012-04-23	Pumpgrop	<dg	<dg	82	13	10

Resultaten visar att halten klorat i restsyran kan variera från dag till dag medan restgastornet och pumpgropen påvisade klorathalter under detektionsgränsen, med undantag för restgastorn den 23/4. Vid två av provdagarna, den 17/4 samt 23/4, breddade restsyran i restlösningscisternen ut i pumpgropen. Satsningen av natriumbisulfit från restgastornet och restlösningscisternen sker efter restsyran och påverkar därför inte resultatet. Klorat i utgående avlopp till Östersjön var 0,0 samtliga dagar förutom den 16/4 då värdet var 0,1 mg/l. Övriga data är hämtat från Lois för att kunna jämföra med avvikelser i fabriken under försökets gång. Samtliga natriumbisulfitflöden kan anses vara normala.

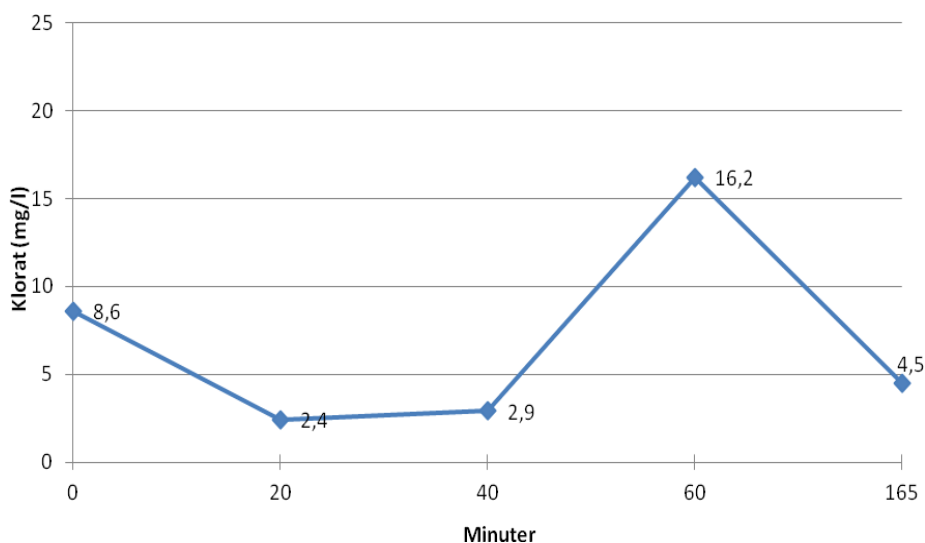
5.2 Experiment 1: Stopp natriumbisulfit restsyra



Figur 3. Visar hur klorathalten ökar med tiden efter att natriumbisulfiten till restsyran har stängts av under 60 minuter. Efter 60 minuter satsas natriumbisulfit igen och klorathalten avtar.

Efter 20 minuter utan tillsats av natriumbisulfit till restsyran visade provresultatet på värden under detektionsgränsen. Först efter 40 minuter kunde 1,2 mg klorat/l påvisas och vid sista provet efter en timme var värdet 23.4 mg/l. Klorathalten var tillbaka till noll efter 150 minuter efter påslag igen.

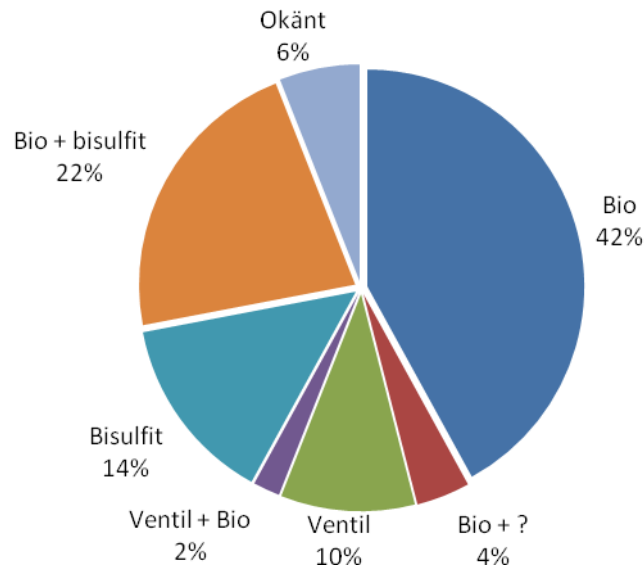
5.3 Experiment 2: Stopp natriumbisulfit restsyra och restgastorn



Figur 4. Visar hur klorathalten ökar med tiden efter att båda natriumbisulfitflödena har stängts av under 60 minuter. Efter 60 minuter satsas natriumbisulfiten igen och klorathalten avtar.

Det första referensprovet innan experimentet började påvisade 8,6 mg klorat. Efter att natriumbisulfiten stängts av helt sjönk värdet och efter 20 minuter fanns 2,4 mg/l. Först efter 60 minuter kunde en större förändring visas. Sista referensprovet togs 165 minuter efter påslag av natriumbisulfiten och visade på 4,5 mg klorat/l.

5.4 Förklaringar höga kloratvärdet



Figur 5. De vanligaste orsakerna till överskridna kloratvärden vid 50 tillfällen i utgående avlopp mellan nov 2011 och maj 2012. Ventil = den ventil som avgör om processvattnet går via eller förbi biobassängen. När den varit stängd eller delvis stängd anses det som en källa. Bio = biobassängen har inte renat 100 %. Bio + ? = biobassängen har inte renat 100 % + okänd orsak. Bisulfit = avvikelser från flöden av natriumbisulfiten som med stor sannolikhet har påverkat klorathalten. Okänt = inget av tidigare nämnda faktorer har varit orsak.

Figur 5 är baserad på olika faktorer som kan vara anledningen till varför uppmätta kloratvärden överskridit riktvärdet vid 50 tillfällen. Faktorerna har en direkt effekt på hur höga halter klorat som går ut i utgående avlopp och när någon eller några av dem avviker har det ansetts som en orsak (se Bilaga 2). Samtliga värden mäts kontinuerligt och sparas i Lois. Samtliga 50 värdena är uppmätta i utgående avlopp.

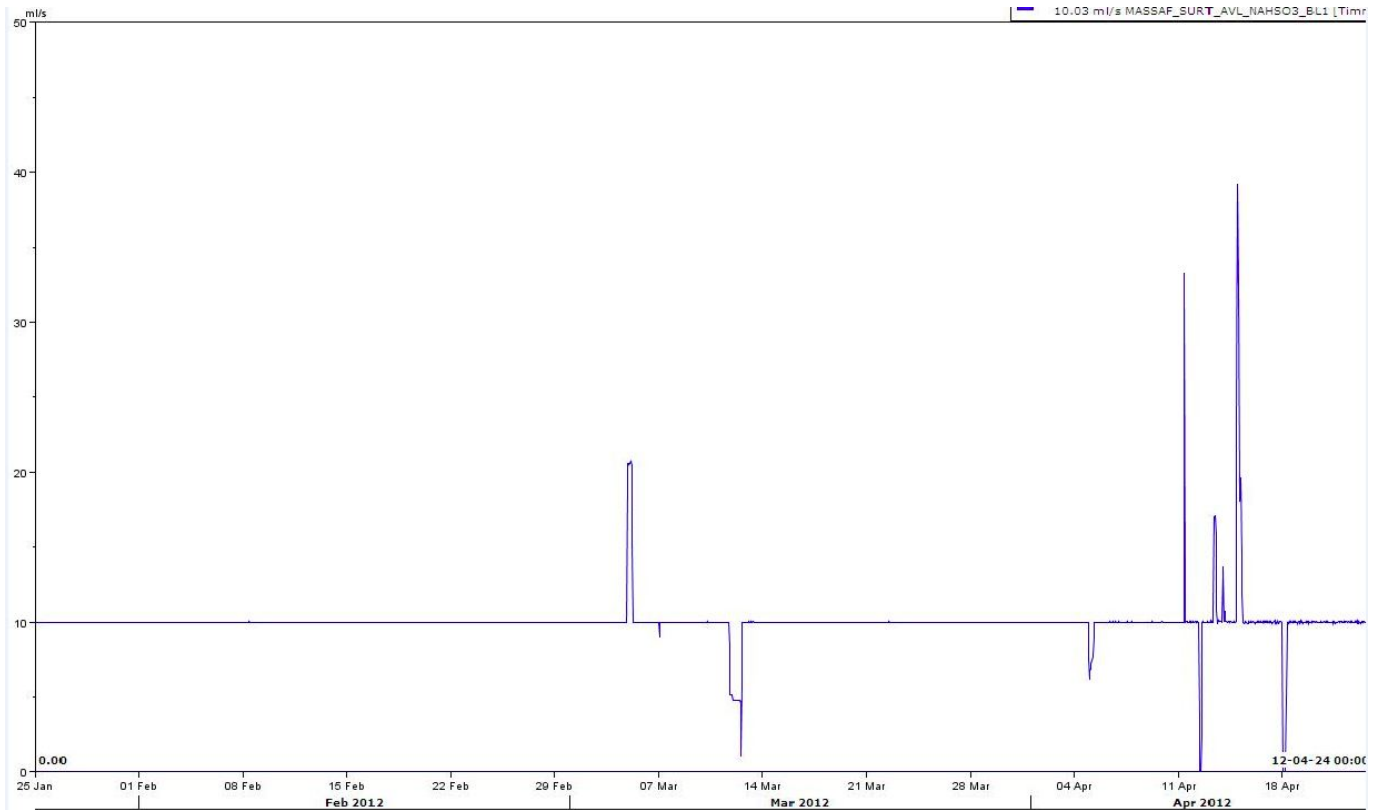
Om ventilen har varit stängd går vattnet från blekeriet inte genom biobassängen utan rinner ut i utgående avlopp, detta förklarar de största klorat topparna i figur 1. När något har varit fel på bioreningen fungerar inte reduktionen fullt ut och klorat hamnar i utgående avlopp. Flödet ut från bion är ungefär hälften så stort som det ut från utgående avlopp och därför motsvarar kloraten ut från bion hälften av det som påvisas. Vid ett par tillfällen har det varit mer klorat ut i avloppet än vad som kommit från bion vilket har kunnat förklaras med att något varit fel med natriumbisulfiten samtidigt.

På grund mätdata saknades kunde inte fler än 50 tillfällen analyseras med säkerhet. För att vara konsekvent utgick alla analyserade värde från 07.30 eftersom personal på labb tar ut kloratproverna vid den tiden. För hela tabellen hänvisas till bilaga 2.

Den främsta orsaken till att SCM har haft överskridna kloratvärden har berott på att biobassängen inte klarat av att reducera all klorat (42 % av fallen). Andra faktorer har också spelat in tillsammans med Bio, till exempel Bio + bisulfit 22 % och ventilen till biobassängen som stod för 10 %. Totalt var bion inblandad i 68 % av de 50 gånger som klorat översteg 0,3 mg/l och natriumbisulfiten 36 %. Samtliga tillfällen som klorat överstigit på

grund av bisulfiten har restlösningssystemet breddat vilket tyder på att restsyran är den största kloratkällan från kloroxidtillverkningen (se bilaga 2).

Figur 6. Visar hur flödet av natriumbisulfiten till restlösningssystemet varierat mellan januari och april 2012. (Lois 2012)



De gånger natriumbisulfiten var orsaken bakom höga klorathalter såg flödet till pumpgruppen ut som i figur 6. Den raka linjen, utan fluktuation, indikerade på 10,00 ml/s vilket visar att ledningen hade kristalliserats igen. I mars varierade flödet kraftigt vid ett par tillfällen för att senare vara konsant till omkring den 12e april. Efter omdragningen den 12e började flödet fluktuera igen.

6. Diskussion

Nedan diskuteras resultaten från föregående avsnitt samt en sammanfattning om natriumbisulfiten.

6.1 Kartering av klorat

Om bisulfiten reducerade fullt ut den 23/4 är svårt att säga då förutsättningarna för provtillfället var något annorlunda. Till skillnad från de andra gångerna satsades 13 ml natriumbisulfit/s istället för 14 och förhållandet mellan natriumklorat och väteperoxid in i primärreaktorn var marginellt lägre (Lois 2012). Det sistnämnda kan ha inneburit att mindre klorat blev reducerat till klorgas varpå mer klorat följde med vattnet ut till pumpgropen. Genom att satsningen av natriumbisulfit samtidigt var lägre gynnar det en högre klorathalt.

Eftersom klorat inte påvisades i pumpgropen under något av mättillfällena innebär det att natriumbisulfiten reducerade restsyran och kanske flödet från restgastornet den 23/4 som innehöll 6,3 mg/l. Det kan också bero på att en sådan låg halt späds ut i pumpgropen och inte detekterades i jonkromatografen. Vid väldigt låga klorathalter bli mätosäkerheten större, delvis på grund av att bakgrundsbrus från andra ämnen kan inverka (Larsson 2012).

Om pumpgropen visar noll borde även klorat i utgående avlopp visa noll, vilket det inte gjorde den 16/4. Enligt Lois kom det inte från externreningen, därför beror det troligtvis på att fabriksförutsättningarna var annorlunda när provtagningen skedde samma dag.

Trots att skillnaden i restlösningscisternen varierar från 700 till 2300 mg klorat/l tillsattes samma mängd natriumbisulfit för att reducera kloraten. I fallet med 700 mg/l kan det antas att mer natriumbisulfiten än nödvändigt har tillsatts eftersom samma mängd kunde reducera 2300 mg/l.

6.2 Experiment 1: Stopp natriumbisulfit restsyra

Att halten klorat fortsätter att vara lågt under de första 40 minuterna kan bero på, som tidigare nämnt, att bisulfit översattsas och tillsammans med ett långsamt utflöde i pumpgropen kan det finnas kvar bisulfit efter avstängning. Detta skulle förklara varför det blir cirka 40 minuter förskjutning innan klorathalten sticker iväg, först då har förmodligen överskottet av natriumbisulfit hunnit reagera med kloratet som ständigt tillförs. Analysen visar att natriumbisulfiten har en god reduktionsförmåga.

6.3 Experiment 2: Stopp natriumbisulfit restsyra och restgastorn

Inte helt oväntat påminner grafen om samma som i Experiment 1. Ändå finns en del oväntade resultat som varför halten klorat var 8,6 mg/l innan försöket ens hade påbörjats. Under försökets gång var klorathalten i restsyran 1275 mg/l och båda flöden av natriumbisulfit var normala. Tidigare har det inte påvisats något klorat i pumpgropen när halten klorat har varit 2300 mg/l (se Experiment 1) med liknande flöde av natriumbisulfit, därför borde de 8,6 mg/l komma från annat håll.

Jämför man de två första mätvärdena under försökets gång med de i Experiment 1 är skillnaden mellan 20 och 40 minuter mycket mindre. Förklaringen kan vara att natriumbisulfiten i restgastornet fortsätter att cirkulerar i tornet och har en längre uppehållstid än natriumbisulfiten i restsyran, vilket innebär att flödet är någorlunda konstant ett tag till. Annars gäller samma teori om att bisulfiten efter avstängning finns kvar i pumpgropen och reagerar med kloraten tills allt är förbrukat och då drar klorathalten iväg.

Att toppen efter 60 minuter i Experiment 2 är lägre än i Experiment 1 var oväntat med tanke på att båda natriumbisulfitflödena var avstängda vid Experiment 2 till skillnad från Experiment 1. När hänsyn togs till produktionen blev resultatet rimligare. Den 24e april, när

toppen var 23,4 mg/l, var klordioxidproduktionen drygt 2,5 ton/dygn mer vilket gjorde att mer restsyra tillverkades och därmed förbrukning av natriumklorat (Lois 2012). Dessutom var uttaget av restsyran till tallojlekokeriet nästan 100 ml/s lägre jämfört med Experiment 2. Tillsammans kan dessa faktorer ha påverkat flödet till pumpgropen och därmed koncentrationen av klorat.

Referensprovet 165 minuter efter visar att klorat reduceras efter att bisulfiten har satsats. Att det fanns 4,5 mg/l kvar är förvånande med avseende på Experiment 1 som trots högre produktion inte hade något klorat kvar 150 minuter. Om uppehållstiden för vätskan i restgastornet varit känd hade man vetat hur stor tidskillnaden var från att natriumbisulfid satsades till dess att den runnit igenom hela tornet och reducerat klorat. Troligtvis fortsatte klorat att tillföras till pumpgropen under en viss tid efter påslag i restgastornet.

6.4 Förklaringar höga kloratvärden

Flöden och produktion kan förändras på bara några minuter i fabriken vilket är svårt att ta hänsyn till. En osäkerhetsfaktor för vissa av värdena kan ha uppstått ifall provtagningen för klorat skedde före eller efter 07.30. Så länge som avvikelser inte är för stora borde det inte ha påverkat resultatet.

Att natriumbisulfiden inte reducerade under vissa perioder berodde med stor sannolikhet på att ledningen var igenpluggad. I normala fall fluktuerar flödet med ett par tiondels ml/s och anpassas efter höga värden i utgående avlopp, vilket inte skedde under perioden som undersöktes. En gemensam faktor för samtliga höga värden som berodde på natriumbisulfiden, var att satsningen låg på 10,00 ml/s under en längre tid. Tittar man på natriumbisulfidflödet efter ombyggnaden den 12/4 har det börjat fluktuerar igen (se Figur 5).

Trots att det varit fel på satsningen berodde utsläppen främst på att bion inte reducerade all klorat. De högsta utsläppen som låg runt 20-30 mg/l inträffade när ventilen var stängd vilket gjorde att allt klorat i processvatten från blekeriet passerade förbi. De värden vars orsak var okänd kan bero på att klorat funnits i något av biflödena till pumpgropen som nämndes i avsnitt 5.6. Det kan också bero på som tidigare nämnt att 07.30 stämde dåligt överrens med när proverna togs ut på riktigt och därför kan förutsättningarna i fabriken varit annorlunda.

6.5 Natriumbisulfiden, en summering

Från början var en av hypoteserna att de höga klorathalterna berodde på att natriumbisulfiden inte reagerade fullt ut med kloraten i pumpgropen på grund av utspädning, samt att andra förekommande ämnen kunde ha försämrat reaktionen. Efter att natriumbisulfiden drogs om har klorat i utgående avlopp varit under riktvärdet förutom vid tre tillfällen, varav två gånger när biobassängens reduktion inte varit fullständig (se bilaga 2).

Antingen kan det bero på att satsningen är mer effektiv nu eller också att det faktiskt sker en satsning över huvudtaget eftersom flödet inte verkar ha pluggat igen. I stort sett lyckades man till stor del lösa problemet genom omdragningen. Om det sen beror på att ledningsröret för natriumbisulfiden inte hunnit pluggat igen eller för att utspädningseffekten eliminerades får vara osagt.

Efter kloratkarteringen visade det sig att 10 ml natriumbisulfid/s räckte för att reducera både 700 och 2300 mg klorat/l, vilket antydde på att minimumsatsningen kan vara för stor. I och med att det innebär en kostnad för SCM att använda natriumbisulfid var det intressant att beräkna den teoretiska mängd klorat som 10 ml natriumbisulfid/s kunde ta hand om. Tyvärr gick det inte att genomföra beräkningen fullt ut då nödvändig data för exempelvis kloratflöden inte fanns. Dock verkar det som att 10 ml/s med sannolikhet reducerar de flesta klorathalter från restlösningscisternen, vilket anses som det viktigaste.

Rent teoretiskt finns det potentiella besparingsmöjligheter om satsningen gjordes effektivare genom att den baserades på hur mycket klorat som finns i restsyran och endast satsas när restlösningscisternen breddar.

7. Slutsats

Natriumbisulfiten visade sig ha en god reduktionsförmåga för uppkommet klorat i klordioxidtillverkningen och därför tillkom det inget klorat från pumpgruppen till surt avlopp. Innan den 12/4 har flödet av natriumbisulfit varit igenpluggat en längre tid vilket gjorde att det inte skedde någon satsning av natriumbisulfit trots att mätaren indikerade på det. I samband med omdragningen samma dag började flödet att fluktuera, vilket visade att ledningen inte var igensatt. Sedan dess har riktvärdet endast överskridits tre gånger.

Enligt egna mätningar har 10 ml natriumbisulfit/s god reduktionsförmåga vilket innebär att så länge flödet inte pluggar igen reduceras klorat i restsyran effektivt. Förutom att natriumbisulfiten var igensatt kunde de flesta överstigna kloratvärdena förklaras med att nedbrytningen i biobassängens anaeroba del inte var fullständig eller att ventilen innan biobassängen var stängd, vilket gjorde att avloppsvattnet gick förbi och direkt ut till utgående avlopp. Södra Cell Mörrum bör inte ha några problem att klara riktvärdet i framtiden så länge natriumbisulfiten inte pluggar igen samtidigt som restlösningscisternen breddar.

8. Referenser

Anderson, L. (2012). Informationsägare <http://sodraportalen.sodra.com/sv/Enhet/Sodra-Cell-Morrum/Produktion/> [Hämtad 12.05.30].

Atkins, P. & Jones, L. (2010) *Chemical principles, the quest for insight*. 5th edition. New York: W.H. Freeman and Company.

Eka Engineering 2012. Tillgänglig från Internet: http://www.akzonobel.com/eka/products/plant_equipment_it/eka_engineering/products_services/process_equipment/eka_hp-a_process.aspx [Hämtad 12.05.08].

Eka operating manual (2009). Dokumentnummer 4-672 1021. Eka Engineering.

Lois (2012). Labb- och informationssystem. Databas inom Södra Cell Mörrum.

McIntyre, L. & Noton, L. (1990) Environmental Quality Monitoring Branch. Tillgänglig på Internet: <http://environment.gov.ab.ca/info/library/8314.pdf> [Hämtad 12.06.08].

Muna, A. & Sreekrishnan, T.R. (2001) *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review*. Advances in Environmental Research 5 (2001) 175-196.

Rosemarin, A., Lehtinen, K.J., Notin, M. & Mattsson J. (1993) *Effects of pulp mill chlorate on Baltic sea algae*. Fryksta: MFG Swedish Environmental Research Group.

SkogsSverige (2012). Tillgänglig på Internet: <http://skogssverige.se/node/38655> senast uppdaterad 2012-02-16 [Hämtad 12.05.15].

Van Wijk, D.J. & Hutchinson, T.H. (1994) *The Ecotoxicity of Chlorate Organism: A Critical Review*. Netherlands: Academic Press Inc.

Muntliga källor:

Bringsarve, P. (2012). Miljöingenjör Södra Cell Mörrum

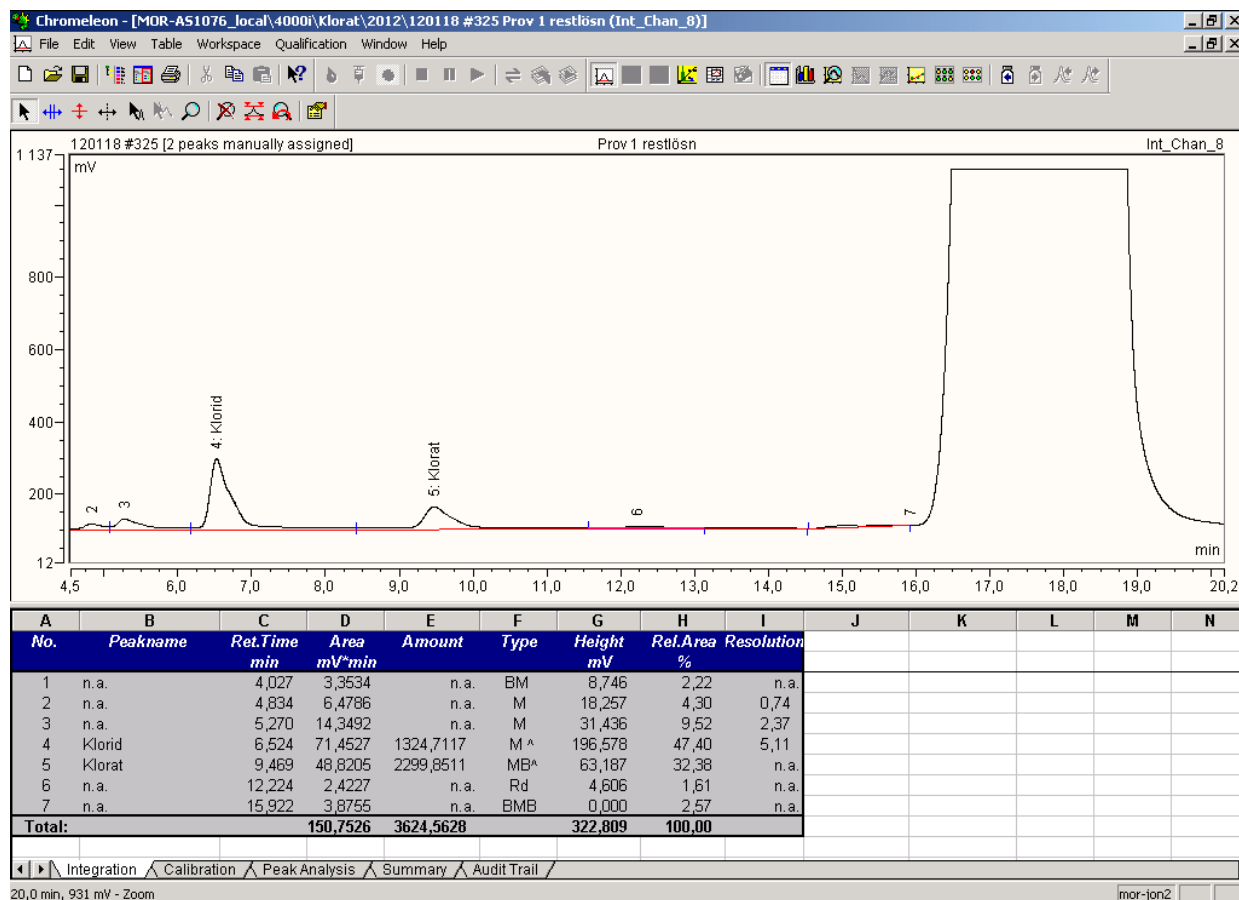
Larsson, Å. (2012). Labingenjör Södra Cell Mörrum

Tjernberg, B. (2012). Eka Engineering.

Öhlin, A. (2012). Projektledare Södra Cell Mörrum

9. Bilagor

Bilaga 1. Resultatet visat i Chromeleon från ett kloratprov som analyserats i jonspektrofotometern.



Bilaga 2. Tabell med resultat från ”Förklaring höga kloratvärden”.

Datum	Utg.Avi Klorat mg/l	In Kyl Klorat mg/l	Ut Bio Klorat mg/l	Red Klorat %	bredd restsyra >80%	Sulfit restgas ml/s	Sulfit restsyra ml/s	prod. Co2 ton/dag	ventil 0 = stängd 1 = öppen
2011-11-02	0,9	32	1,8	94,4	84	10	9	7	1
2011-11-07	1,1	61,8	0,5	99,2	84	3	9	4	1
2011-11-11	0,3	36	0	100	75	0	1	0	1
2011-12-12	3,9	59	8,3	85,9	76	0	8	0	0,7
2011-12-13	0,6	60,4	1,1	98,2	79	9	7	7	1
2011-12-14	0,7	53,4	0,4	99,3	79	8	7	7	1
2011-12-15	0,4	47,3	1	97,9	69	0	7	0	1
2011-12-16	0,3	69,6	0,1	99,9	68	15	7	11	1
2011-12-20	3	26,7	0	100	70	0	7	0	0,1
2011-12-21	21,8	43,8	0	100	77	15	7	9	0
2011-12-22	16	73	0,4	99,5	81	16	7	9	0,3
2011-12-23	0,5	45,2	0,8	98,2	81	16	7	8	1
2011-12-27	0,3	63,9	0,6	99,1	74	18	7	9	1
2011-12-28	0,4	62,1	0,5	99,2	82	16	7	9	1
2012-01-03	0,4	72,1	1,3	98,2	81	15	7	10	1
2012-01-25	21,5	54,3	0	100	82	15	10	10	0
2012-01-26	0,5	70,7	1,1	98,4	65	15	10	9	1
2012-01-30	0,5	78,2	0,1	99,9	65	0	10	0	1
2012-02-02	0,3	64,5	1	98,4	32	15	10	11	1
2012-02-17	0,7	60,8	2,1	96,5	48	0	10	1	1
2012-02-20	0,8	81,7	1,9	97,7	82	18	10	11	1
2012-02-21	0,5	71,2	1,1	98,5	82	18	10	11	1
2012-02-22	0,4	93,5	0,3	99,7	80	10	10	10	1
2012-02-23	0,6	97,8	1,2	98,8	82	15	10	10	1
2012-02-24	1,1	91,1	2,9	96,8	83	17	10	10	1
2012-02-27	0,9	91,7	2	97,8	81	17	10	9	1
2012-02-28	1,2	91	2,4	97,4	57	18	10	9	1
2012-02-29	0,6	7,3	3,9	46,6	82	0	10	0	1
2012-03-05	5,9	65,6	0,2	99,7	83	0	10	6	1
2012-03-07	0,9	81,5	0,1	99,9	83	16	10	9	1
2012-03-08	1,1	89,5	0,9	99	82	15	10	10	1
2012-03-09	0,4	87,8	0,2	99,8	82	15	10	8	1
2012-03-12	1	0,4	0,6	-50	81	0	5	0	1
2012-03-13	0,8	68,1	0,6	99,1	83	12	10	9	1
2012-03-14	0,8	76,5	1	98,7	83	13	10	10	1
2012-03-15	0,5	73,5	0,4	99,5	82	13	10	9	1
2012-03-16	1,2	55	3,1	94,4	72	0	10	1	1
2012-03-19	0,3	96,4	0	100	82	12	10	10	1
2012-03-23	29,3	82,7	0	100	82	3	10	3	0
2012-03-26	0,8	86,3	0	100	82	12	10	9	1
2012-03-27	1	79	0	100	82	12	10	9	1
2012-03-30	0,3	118	0	100	82	13	10	8	1
2012-04-02	0,4	51,1	0	100	82	8	10	6	1
2012-04-03	0,4	53	0	100	82	13	10	9	1
2012-04-05	0,8	62,4	0	100	82	1	8	9	1
2012-04-11	0,5	27,6	0,1	99,6	82	13	10	9	1
2012-04-12	1,3	132	0,7	99,5	82	14	10	9	1
2012-04-24	0,5	97,3	0,6	99,4	42	11	10	6	1
2012-05-08	0,6	42,1	0	100	83	17	10	10	1
2012-05-16	0,3	86,2	0,5	99,4	21	14	10	9	1

