



rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Arbetsmiljö och miljöeffekter av massaindustrins miljö- anpassning

Perättiksyra som blekkemikalie
samt förstudie av slutning av
processvattenströmmar

Olof Cerne, Klas Ancker och Päivi Palokangas
B 1326
Stockholm, januari 1999

IVL

Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning Swedish Environmental Research Institute

Organisation/Organization Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning	RAPPORTSAMMANFATTNING Report Summary
Adress/Address Box 21060 100 31 STOCKHOLM	Projekttitel/Project title
Telefonnr/Telephone 08-729 15 00	Anslagsgivare för projektet/Project sponsor Rådet för arbetslivsforskning
Rapportförfattare, author Olof Cerne, Klas Ancker, Päivi Palokangas	
Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report Arbetsmiljö och miljöeffekter av massaindustrins miljöanpassning Perättiksyra som blekkemikalie samt förstudie av slutning av processvattenströmmar	
Sammanfattning/Summary <p>Effekter på arbetsmiljö och yttre miljö vid användning av perättiksyra, PAA, som blekkemikalie för pappersmassa samt effekter på arbetsmiljö vid slutning av processvattenströmmar i massaindustrin har studerats. Två bruk, Bruk A och Bruk B, som använder PAA och två bruk, Bruk C och Bruk D, som gjort olika slutningsåtgärder har besökts. På Bruk A och Bruk B gjordes intervjuer samt mätningar av PAA i luft med FTIR. På bruk C och D gjordes intervjuer.</p> <p>Blekning med PAA har några fördelar jämfört med klordioxidblekning. Exponering för klordioxid försvinner. Brand- och explosionsrisk vid hantering med klorat och klordioxid försvinner. Utsläppen av klororganiska föreningar minskar. Vattenförbrukningen minskar. Energiförbrukningen vid tillverkning av kemikalier minskar.</p> <p>Det finns också nackdelar med PAA-blekning. Luften är besvärlig att andas och har en otrevlig och irriterande lukt när halterna av PAA överstiger 0,1 ppm. På både Bruk A och Bruk B, uppmättes högre halter än 0,1 ppm i ett kylaggregatrum. De toxikologiska riskerna med PAA är dåligt kända. Hantering av väteperoxid och komplexbildare ökar jämfört med klordioxidblekning. Komplexbildare är otoxiska men svårnedbrytbara. Jämfört med klordioxidblekning används en högre blektemperatur vid PAA-blekning. Detta gör att risken för brännskador är större.</p> <p>Flera slutningsåtgärder studerades. Tidigare har visats att recirkulering av processvatten ökat problemen med luftburna mikroorganismer och endotoxiner. Överlag innebär slutningsåtgärderna förbättringar för arbetsmiljön t ex i form av bättre klimat och mindre halkrisk. I ett fall har underhållsarbete tillkommit som innebär tunga lyft och risk för brännskador.</p> <p>Brandfara, explosionsrisk och osäkerhet kring toxikologin talar för försiktig hantering av PAA. Hantering av PAA i större mängd skall ske i samråd med Sprängämnesinspektionen. Forskningsbehov finns vad gäller toxikologi kring PAA. Vidare forskning föreslås också på arbetsmiljöeffekter av slutning.</p>	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område, näringsgren eller vattendrag/Keywords arbetsmiljö, massaindustrin, perättiksyra, blekkemikalier, slutning, FTIR, arbetsmiljömätningar	
Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data	
IVL Rapport B 1326	
Beställningsadress för rapporten/Ordering address IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm, Sweden	

Innehållsförteckning

Sammanfattning	3
Summary	4
Förord	5
1. Bakgrund	7
2. Projektets syfte	7
3. Metoder	7
3.1 Intervjuer och datainsamling	7
3.2 Arbetsmiljömätningar	8
4. Beskrivning av de besökta bruken - perättikssyra	9
4.1 Bruk A	9
4.2 Bruk B	9
5. Hälsa- och miljöeffekter med perättikssyra	9
5.1 Allmänt om PAA	9
5.2 Hälsorisker vid exponering	10
5.3 Lukt	10
5.4 Brand- och explosionsrisker	11
5.5 Miljörisker	11
6. Resultat och diskussion - perättikssyra	12
6.1 Bruk A	12
6.1.1 Sammanfattning av förändringarna vid bruk A	12
6.1.2 Förändringar i produktionen vid bruk A	14
6.1.3 Förändringar i arbetsmiljön vid bruk A	15
6.1.4 Mätresultat vid bruk A	16
6.1.5 Förändringar i yttre miljö vid bruk A	16
6.2 Bruk B	18
6.2.1 Genomgång av produktionen vid bruk B	18
6.2.2 Genomgång av effekterna i arbetsmiljön vid bruk B	18
6.2.3 Mätresultat på bruk B	19
6.2.4 Genomgång av effekterna i yttre miljö vid bruk B	21
6.3 Energiförbrukning vid massaproduktion	21
6.3.1 Jämförelse av energiförbrukning vid TCF och ECF:	21
6.3.2 Tillverkning av kemikalier	21
6.3.3 Energiförbrukning vid olika led i framställning av massa:	22
6.4 Förslag till åtgärder	23
6.5 Förslag till fortsatt forskning	23
7. Beskrivning av de besökta bruken - slutning	24
7.1 Bruk C	24
7.2 Bruk D	25
8. Resultat och diskussion - slutning	26
8.1 Allmänt	26
8.2 Arbetsmiljö	26
8.3 Förslag till fortsatt forskning	27
9. Referenser	27
Bilaga 1. Frågeformulär som användes vid miljöteknisk utvärdering av perättikssyra som blekkemikalie samt slutning av processvattenströmmar	31
Bilaga 2. FTIR-instrumentet	33
Bilaga 3. Energiåtgång för tillverkning av olika kemikalier	37
Bilaga 4. Beräkning av energiåtgång för tillverkning av olika kemikalier samt beräkning av energiinnehåll i ved och massa	39

Sammanfattning

Effekter på arbetsmiljö och yttre miljö vid användning av perättiksyra, PAA, som blekemikalie för pappersmassa samt effekter på arbetsmiljö vid slutning av processvattenströmmar i massaindustrin har studerats. Två bruk, Bruk A och Bruk B, som använder PAA och två bruk, Bruk C och Bruk D, som gjort olika slutningsåtgärder har besökts. På Bruk A och Bruk B gjordes intervjuer samt mätningar av PAA i luft med FTIR. På bruk C och D gjordes intervjuer.

Blekning med PAA har några fördelar jämfört med klordioxidblekning. Exponering för klordioxid försvinner. Brand- och explosionsrisk vid hantering med klorat och klordioxid försvinner. Utsläppen av klororganiska föreningar minskar. Vattenförbrukningen minskar. Energiförbrukningen vid tillverkning av kemikalier minskar.

Det finns också nackdelar med PAA-blekning. Luften är besvärlig att andas och har en otrevlig och irriterande lukt när halterna av PAA överstiger 0,1 ppm. På både Bruk A och Bruk B, uppmättes högre halter än 0,1 ppm i ett kylaggregatrum. De toxikologiska riskerna med PAA är dåligt kända. Hantering av väteperoxid och komplexbildare ökar jämfört med klordioxidblekning. Komplexbildare är otoxiska men svårnedbrytbara. Jämfört med klordioxidblekning används en högre blektemperatur vid PAA-blekning. Detta gör att risken för brännskador ökar.

Flera slutningsåtgärder studerades. Tidigare har visats att recirkulering av processvatten ökat problemen med luftburna mikroorganismer och endotoxiner. Överlag innebär slutningsåtgärder förbättringar för arbetsmiljön t ex i form av bättre klimat och mindre halkrisk. I ett fall har underhållsarbete tillkommit som innebär tunga lyft och risk för brännskador.

Brandfara, explosionsrisk och osäkerhet kring toxikologin talar för försiktig hantering av PAA. Hantering av PAA i större mängd skall ske i samråd med Sprängämnesinspektionen.

Forskningsbehov finns vad gäller toxikologi kring PAA. Vidare forskning föreslås också på arbetsmiljöeffekter av slutning.

Summary

A study has been carried out to investigate the effects on working environment and external environment when using peracetic acid, PAA, as a pulp bleaching chemical and also to investigate the effects on work environment when minimising the process water flow in the pulp industry. Two pulp mills that use PAA and two pulp mills that have taken different steps to minimise the water consumption were visited. Interviews and measurements of PAA in the air with a FTIR-instrument were made on the first two mills. On the other two mills interviews were made.

Bleaching with PAA has some advantages compared to bleaching with chlorine dioxide. The exposure to chlorine dioxide is eliminated. Fire and explosion hazards due to handling of chlorate and chlorine dioxide are eliminated. The emission of chloro-organic compounds and the water consumption are reduced. Also the energy consumption when producing chemicals is reduced.

Bleaching with PAA has some disadvantages. The air has an unpleasant and irritating odour when the concentration of PAA exceeds 0.1 ppm. In both the two mills higher concentrations than 0.1 ppm were detected in a room with a refrigerating unit. Health hazards when exposed to PAA are unknown due to insufficient toxicological data. The handling of hydrogen peroxide and complexing agent is increased compared to bleaching with chlorine dioxide. Complexing agents are nontoxic but have low degradability. Compared to bleaching with chlorine dioxide a higher bleaching temperature is used when bleaching with PAA. This means that the bleaching department has warmer climate and the risk for burns increases.

Several measures to minimise the water consumption were studied. One problem has been described earlier. Recirculating of process water increases the exposure to microorganisms and endotoxins. In general the measures means improvements in the working environment, for example better climate and less risks for accidents due to slippery floor. In one case some maintenance work arose that introduced risks due to heavy lifting and risks for burns.

Fire hazards, explosion hazards and uncertainty in the toxicology point towards careful handling of PAA. Handling of PAA in large quantities require consultation with the Swedish National Inspectorate of Explosives and Flammables.

There is a need for research about the toxicology of PAA. Further research is also suggested on the effects on working environment due to measures taken to minimise the water consumption.

Förord

IVL har under en lång följd av år arbetat med många olika projekt rörande massa- och pappersindustrins miljöpåverkan. Denna studie har genomförts för att kartlägga effekterna i arbetsmiljön och den yttre miljön vid införande av PAA, perättiksyra, som blekemikalie i massaindustrin. Dessutom har en förstudie genomförts för att kartlägga effekterna på arbetsmiljön av slutning av processvattenströmmar främst i blekeri och renseri.

Vi vill framföra ett tack till alla de på de besökta massabruken som hjälpt till att ta fram uppgifter för detta projekt samt till projektets referensgrupp som varit ett värdefullt stöd i arbetet.

Studien har genomförts med stöd från Rådet för arbetslivsforskning. Arbetsmiljömätningarna har genomförts med stöd från en kemikalietillverkare och de två bruken som använder PAA.

Klas Ancker, Olof Cerne och Päivi Palokangas

Ordlista

ECF står för Elementary Chlorine Free och används för att beteckna massa som blekts utan klorgas men med klordioxid. I Sverige upphörde klorgasblekning i början på 90-talet.

TCF står för Totally Chlorine Free och används för att beteckna massa som blekts med kemikalier helt utan klor.

% ISO är enheten när man beskriver ljusheten hos massa. 100 % ISO är helvitt och 0 % är svart. Massa som har ljusheten 90 % ISO kallas fulljus massa. Man kan då också säga att massan har ISO-talet 90.

Teckenförklaring till bleksekvenserna

- D** klordioxid (ClO_2)
- E** extraktionssteg, alkalisk tvätt
- O** syrgassteg
- Q** tvätt med komplexbildare (EDTA eller DTPA)
- P** väteperoxid (H_2O_2)
- PAA** perättiksyra
- EOP** E, O och P görs i samma steg
- PO** P och O görs i samma steg
- DO** D och O görs i samma steg

1. Bakgrund

Inom massa- och pappersindustrin har de senaste åren flera processintegrerade åtgärder genomförts för att miljöanpassa produktionen. Dessa åtgärder är exempel på s.k. renare produktion, som är ett effektivt sätt att lösa miljöproblem vid källan. Renare produktion innebär dock inte bara att man löser problem. Samtidigt introduceras nya processer och kemikalier, vilket i sin tur kan innebära att både arbetsmiljön och belastningen på den yttre miljön förändras. Samtidigt som man löser problem kan alltså nya problem uppkomma. Dessa samband finns beskrivna i flera skrifter (1, 2).

IVL har i flera projekt studerat effekterna av processintegrerade åtgärder inom massa- och pappersindustrin (3, 4). Utgångspunkten i dessa projekt har varit att kartlägga hur arbetsmiljön påverkas av yttre miljöåtgärder.

Den metod som IVL utvecklat, miljöteknisk utvärdering, har använts också inom detta projekt, och innebär att skillnaden mellan de gamla och nya processerna studeras. Utgångspunkten är att kartlägga förändringar i produktionen för att sedan granska hur dessa återverkar på arbetsmiljö och yttre miljö (5).

2. Projektets syfte

Projektets syfte har varit att kartlägga och utvärdera effekterna på arbetsmiljö och yttre miljö vid byte från olika blekkemikalier till perättiksyra, PAA (peracetic acid) för blekning av pappersmassa samt vid slutning av processvattenströmmar.

3. Metoder

3.1 Intervjuer och datainsamling

Den största informationskällan är intervjuer med personal på massabruken. Som stöd vid intervjuerna användes ett frågeformulär, se bilaga 1. Frågeformuläret användes i ett IVL-projekt om blekning med väteperoxid och ozon (3). Detta frågeformulär är en modifierad variant på det som finns redovisat i "Bra eller dåligt för miljön - blir arbetsmiljön och den yttre miljön bättre efter förändringen?" (5). Vi har intervjuat personer inom olika kompetensområden (skyddsingenjörer, miljöansvariga, driftsansvariga och driftspersonal) på bruken. Intervjuerna genomfördes vid besök på bruken. Besök har även gjorts vid de arbetsplatser som berörts av förändringarna. För uppgifter om påverkan på den yttre miljön och energiförbrukning har uppgifterna från bruken kompletterats med data från litteratur och samtal med andra industrier.

Användning av perättikssyra har studerats vid två bruk. Slutning har också studerats vid två bruk.

3.2 Arbetsmiljömätningar

PAA i luft har mätts med ett sk FTIR-instrument. Mätmetoden som används i detta projekt är utvecklad av Bo Galle vid IVL (6). En översiktlig beskrivning av instrumentet och mätteorin återfinns i bilaga 2. FTIR-instrumentet har även anpassats, vidareutvecklats och testats för arbetsmiljömätningar (7, 8). Denna utveckling av FTIR-instrumentet har möjliggjort mätningarna i detta projekt. Mätningarna har gjorts med en makrokyvett i två olika varianter. Makrokyvetten har i det ena fallet varit sluten, vilket innebär att luft pumpats till makrokyvetten från en viss plats. De halter som då erhålls återspeglar halten i den punkt varifrån luften tagits. I den andra varianten har mätning gjorts med en öppen makrokyvett. FTIR-instrumentet analyserar då luften som finns mellan de två speglarna som står 5 m från varandra och utgör makrokyvettens ändar. Det resultat som erhålls anger medelvärdet över den 5 m långa sträcka som mätningen utförts på.

På bruk A gjordes mätningar på fyra platser och på bruk B gjordes mätningar på fyra platser, se tabell 1. Detaljredovisning av mätresultaten återfinns i avsnitt 6.1.3 och 6.2.3.

Tabell 1. Redovisning av mätplatser och mättider för mätning av perättikssyra, PAA, vid bruk A och B.

Bruk	Mätplats	Mättid	Typ av makrokyvett
A	kylrum	1 h 22 min	öppen
	TM4-rummet	10 min	sluten
	Tvättfilter, steg 2	45 min	sluten
	PAA-dosering, vid impellerpump	29 min	sluten
B	I kylrum, öppna portar	1 h 24 min	öppen
	I kylrum, stängda portar	5 h 58 min	öppen
	Vid dosering av PAA	13 min	sluten
	Vid arrangerat spill av massa	28 min	öppen

PAA har en lättidentifierbar lukt, och därför var det lätt att hitta de platser där PAA förekom i halter över luktgränsen. Detektionsgränsen för FTIR-instrumentet är 0,05 ppm och luktgränsen verkar ligga något under denna nivå. Detektionsgränsen är den gräns vid vilken vi bedömer att en säker kvantifiering av halten kan göras. Under detektionsgränsen kan också PAA-halter bestämmas, men dessa halter innehåller betydande osäkerheter.

I samband med besöken vid de två bruk där slutning av processerna studerades, genomfördes inga arbetshygieniska mätningar.

4. Beskrivning av de besökta bruken - perättikssyra

4.1 Bruk A

Bruk A tillverkade under 1997 180 000 ton sulfatmassa av barrved. Av denna blektes 135 000 ton med klordioxid och 40 000 ton med PAA. 5 000 ton var oblekt massa. Bruket kör de olika kvaliteterna en i taget kampanjvis. Skillnaden mellan klordioxidblekning och PAA-blekning har studerats.

Bleksekvensen vid ECF-massa är D₁-EOP-D₂-D₃.

Bleksekvensen vid TCF-PAA-massa är Q₁-PAA-Q₂-EOP-P.

4.2 Bruk B

Bruk B tillverkade under 1997 306 000 ton sulfatmassa av barrved. Av denna blektes 150 000 ton med PAA till 90 % iso och 156 000 ton blektes med väteperoxid till mellan 70 och 85 % iso. Bruket kör de olika kvaliteterna kampanjvis. PAA-blekningen har studerats. Eftersom man tillverkar olika typer av massa med väteperoxid respektive PAA så är det inte möjligt att göra en jämförande studie. Vissa jämförelser har dock ändå gjorts.

Bleksekvensen vid TCF-väteperoxid-massa är Q₁-EOP-Q₂-PO.

Bleksekvensen vid TCF-PAA-massa är Q₁-EOP-PAA-Q₂-PO.

5. Hälsa- och miljöeffekter med perättiksyra

Uppgifter om perättiksyra har inhämtats från litteraturen (27, 28, 30), internet (20) och genom personlig kommunikation (18, 26, 27).

5.1 Allmänt om PAA

PAA förekommer i två former; jämviktperättiksyra och destillerad perättiksyra. Jämviktssyran är en blandning av ättiksyra och väteperoxid vilka, beroende på komponenternas koncentration, ger en blandning av perättiksyra, ättiksyra, väteperoxid och vatten i jämvikt. I destillerad PAA har man destillerat av PAA från jämviktsblandningen och har endast ren PAA i vattenlösning.

5.2 Hälsorisker vid exponering

PAA är starkt frätande och oxiderande. Vilken halt man exponeras för av PAA samt tiden man är i kontakt med PAA avgör skadans omfattning.

Vid inandning irriteras luftvägarna kraftigt vilket orsakar hosta och svårigheter att andas. PAA är kraftigt irriterande och kan vid höga halter orsaka lungödem (vätskeutgjutning i lungorna). Inandning i högre halter kan ge dödliga skador. Höga halter och upprepade exponering kan ge kroniska effekter såsom skador på lever och njure. Vid långvarig och upprepade kontakt kan sår i andningsvägarna, näsblödningar och kronisk bronkit uppstå.

Vid hudkontakt vitnar huden omedelbart och därefter kan rodnad, blåsor och möjligen frätsår uppstå.

Stänk i ögonen irriterar ögonen och ger svullna ögonlock. PAA kan ge bestående skador på hornhinnan.

Förtäring är osannolik beroende på den starka stickande lukten. PAA är toxiskt vid förtäring. Om man skulle lyckas svälja PAA, skulle det ge sårbildningar på och blödning i munslemhinnan, matstrupen och magsäcken. Stora mängder saliv skulle bildas med risk för kvävning. Nedsväljning av PAA skulle sannolikt ge illamående och kräkningar. Kräkningarna skulle även kunna leda till kemisk lunginflammation. Snabb sönderdelning av PAA till syrgas innebär en gasbildning som om den blir kraftig kan göra att magsäcken brister.

Inga studier om PAA:s allergiframkallande egenskaper är kända. Data saknas även för effekter på reproduktion och cancerframkallande egenskaper.

Det finns ännu inget hygieniskt gränsvärde för PAA. Hygieniska gränsvärden för väteperoxid är 1 ppm (NGV) resp 2 ppm (TGV) och för ättiksyra 1 ppm (NGV) resp 15 ppm (TGV). Vår bedömning är att PAA är mer aggressivt än t ex väteperoxid och ättiksyra, varför PAA borde ha ett lägre gränsvärde än 1 ppm.

5.3 Lukt

Vid exponering av låga halter PAA kan till en början en skarp, irriterande lukt kännas. Lukt av PAA kan uppfattas vid 0,05 ppm. Efter en stunds exponering försvinner förmannelsen / lukten av PAA. Även om halten successivt ökar kan luktupplevelsen försvinna.

Luktsinnets känslighet för olika substanser varierar mellan olika individer. För vissa substanser varierar känsligheten mycket mellan individer. Det är inte känt hur känslig-

heten varierar för PAA. Det är möjligt att känsligheten trubbas av hos människor som vistas regelbundet i PAA-haltig luft

Vid en incident vid ett sjukhus där en stor mängd PAA spilldes ut fick flera personer bestående luftvägsskador. Det finns idag enbart knapphändiga och en del motstridiga uppgifter om effekterna av PAA på människor.

5.4 Brand- och explosionsrisker

PAA hålls av kvalitetsskäl kyld till -10 - 0 °C. Vid högre temperatur hydrolyserar PAA och övergår till jämviktsperättiksyra. Denna sönderdelningsreaktion avger inte någon energi och är alltså ofarlig från brand- och explosionssynpunkt. PAA kan även sönderdelas exotermt, d v s under utvecklande av energi, vid kontakt med vissa tungmetaller eller övergångsmetaller och vissa salter av dessa metaller. Om sönderfallet äger rum i en sluten behållare byggs det upp ett tryck som innebär explosionsrisk. 40 %-ig PAA exploderar också om den upphettas till 110 °C. I lösning är PAA okänslig för stötar men den kristallina syran har exploderat vid -20°C.

PAA är brandfarligt. Vid kontakt med organiskt material utvecklas värme som kan antända PAA eller det organiska materialet.

För hantering av PAA kravs tillstånd enligt Sprängämnesinspektionens föreskrifter om hantering av organiska peroxider (9). Föreskrifterna täcker emellertid inte förvaring i cistern utan behandlar endast förvaring i små behållare. Sprängämnesinspektionen arbetar med att utöka föreskrifterna med ett avsnitt om förvaring i cistern.

5.5 Miljörisker

PAA är mycket giftigt för alger och bakterier och vid utsläpp till reningsverk hämmas den biologiska aktiviteten. Det är dock inte utrett om det är PAA i sig själv eller väteperoxidinnehållet som ger tillväxthämning. När PAA och väteperoxid kommer i kontakt med organiskt material börjar sönderfallet snabbt och ättiksyra och vatten bildas. Ättiksyran är i sig otoxisk för alger. PAA bidrar p.g.a. sitt kolinnehåll till COD och BOD vid utsläpp.

PAA:s stabilitet har testats genom att studera PAA:s sönderfall i en koncentration av 100 mg/l i vassle (jämförbart med avloppsvatten). Efter en timme hade 85% sönderfallit. 215 mg/l PAA-lösning i kontakt med pressad potatis (jämförbart med pappersmassa) visar efter 60 min ca 70% sönderfall och efter 150 min 96% sönderfall. Vid sönderfallet elimineras toxiciteten. PAA bryts ned till 99% i mark på 20 minuter.

PAA är vattenlöslig och mobil i vattenmiljön. PAA är lättnedbrytbar i vattenmiljön genom hydrolys. Halveringstiden är 120 timmar. PAA adsorberas inte i mark och sediment.

Miljöfaran är begränsad beroende på att PAA inte är bioackumulerbar, bryts ned lätt både i syrefattig och syrerik miljö. Inte heller nedbrytningsprodukterna är farliga för miljön.

6. Resultat och diskussion - perättikssyra

6.1 Bruk A

6.1.1 Sammanfattning av förändringarna vid bruk A.

På bruk A har skillnaden mellan klordioxidblekning och PAA-blekning studerats. Tabell 2 sammanfattar resultaten på bruk A.

Tabell 2. Sammanfattning av observerade effekter på bruk A vid byte från klorjordioxidblekning till PAA-blekning. Effekterna beskrivs mer utförligt i kapitel 6.1.3 och 6.1.4.

	Arbetsmiljö		Yttre miljö	
	försviner	tillkommer	försviner	tillkommer
Oacceptabla effekter				
Önskade effekter	Exponering för klorjordioxid försviner. Minskad svavelsyrahantering Brand- och explosionsrisk med klorat och klorjordioxid försviner. Klorgasbildning vid uppstart försviner	Explosionsrisk vid tillverkning, transport och förvaring av PAA. Besvärligt att andas och otrevlig och irriterande lukt när halterna av PAA överstiger 0,1 ppm. Varmare i vissa lokaler, sämre arbetsklimat.	Utsläppen av klororganiska föreningar minskar. Vattenförbrukning minskar med 6-7 m ³ /ton massa. Energiförbrukning vid tillverkning av kemikalier minskar.	
Övriga effekter		Hantering av väteperoxid och komplexbildare ökar.		Utsläpp av komplexbildare, DTPA, tillkommer.
Okända effekter eller misstanke		Riskerna med PAA är dåligt kända Terpenhalterna kan öka i renseniet p.g.a. färskare ved. Massan är varmare vilket gör att risken för brännskador kan öka.		Eventuellt ökad energiförbrukning på bruket. Eventuellt ökade transportavstånd för ved. Kan tas ut av minskad import.

6.1.2. Förändringar i produktionen vid bruk A

På bruk A har man börjat producera TCF-massa med hjälp av PAA. Man producerar fortfarande ECF-massa, d.v.s. man bleker med klordioxid. Bytet av blekteknik gäller således bara en del av produktionen. Produktionsmetoden är i stort sett densamma med PAA som med ClO_2 . Inga ombyggnationer i blekeriet har gjorts för PAA-blekningen.

Vid ECF-blekning tillverkas klordioxid vid bruket. Tillverkningen av klordioxiden görs kontinuerligt, in-line. Råvarorna är natriumklorat, svavelsyra och metanol.

Vid TCF-blekning slipper man tillverkning av klordioxid och de tillhörande kemikalier-na. Hanteringen av PAA tillkommer. PAA kommer i kyltankbil från Kemira i Helsingfors eller från Eka i Göteborg. Den lossas av chauffören under viss kontroll från PAA-ansvarig från bruket. Lossningen tar 2 timmar. Ett kylhus är byggt för att ta emot PAA, lagras den i en tank på 200 m^3 och pumpas till blekeriet. Man använder 38 %-ig PAA. Man har provat 25 %-ig och 38 %-ig PAA. PAA lagras, vid $-8 \text{ }^\circ\text{C}$ om den är 38 %-ig och vid $+2 \text{ }^\circ\text{C}$ om den är 25 %-ig. PAA kyls genom att den pumpas kontinuerligt från tanken genom en värmeväxlare och tillbaka till tanken igen. När man kör PAA-kampanj pumpas PAA från cisternen till en dagtank på några hundra liter varifrån PAA pumpas vidare till blekeriet.

PAA-blekningen kräver ved av bättre kvalitet. Det beror på att vid PAA-blekningen används mycket väteperoxid som bryter ner en del cellulosa-fibrer. Kvalitetskraven innebär:

- Färskare ved, vid PAA-blekning omsätter man veden på 3 veckor jämfört med 6 veckor för ECF-massa.
- Högre gran/tall-kvot, gärna 100 % gran. Granvedsfibrerna är längre än tallvedsfibrerna och ger ett starkare papper.
- För PAA-blekningen används inte importved i samma utsträckning som i ECF-produktionen.
- För PAA-blekningen hugger man helst flisen själv. Den sågverksflis som man köper håller inte alltid tillräckligt hög kvalitet.

Massautbytet är lägre vid PAA-blekning. Hur mycket finns det inga siffror på.

Man får ut mer tallolja vid tillverkning av TCF-massa, eftersom färskare ved används.

PAA-blekningen görs vid högre temperatur än ECF-massan. Temperaturerna skiljer sig främst i EOP-steget där man har 85°C vid ECF-massa och 108°C vid PAA-blekning. Vid första D-steget respektive första Q-steget är temperaturen 70°C (ECF-massa) respektive 85°C (PAA-blekning).

6.1.3 Förändringar i arbetsmiljön vid bruk A

Ungefär 2 personer per år kommer till sköterskan efter att ha andats in klordioxid. De får hostmedicin för att lindra besvären. Det är osäkert hur många som utsätts för lägre doser. Operatörerna har tillgång till en flaska hostmedicin så de behöver inte gå till sköterskan vid mindre besvär. Sköterskan har inte märkt några bestående men.

Klorlarmet går flera gånger per vecka vid ECF-körning. Sensorerna sitter på strategiska ställen och det räcker att gränsvärdet överskrids vid en sensor för att larmet ska gå. Då går larmet i hela blekeriet. Vissa lokaler måste då utrymmas eller så måste andnings-skydd användas. Detta är ganska besvärligt och man funderar på att ändra systemet så att utrymningslarmet inte går förrän två sensorer larmar.

Vid uppstart av en ECF-kampanj tar det ett tag att få igång en jämn och bra klordioxid-tillverkning. I samband med uppstart eller störningar kan det bildas klogas. Det kan ta flera dagar att göra en balanserad igångsättning av klordioxidtillverkningen utan klor-gasbildning. Under tiden förlorar man mycket pappersmassa. Man har inte råd med det utan kör "snabbstart" på några timmar och låter det bildas klogas. Vilka klogashalter som förekommer är inte känt.

Hantering av klorat och klordioxid innebär brand och explosionsrisker. Även hantering av PAA innebär brand och explosionsrisker. PAA-anläggningen är godkänd av Spräng-ämnesinspektionen.

Vid PAA-blekning känner man lukten av PAA i kylhuset och vid ett par ställen i blekerilokalen, främst vid ventiler och avlopp. PAA gör luften besvärlig att andas och ger en irriterande och otrevlig lukt när halterna överstiger 0,1 ppm vilket är fallet i kylhuset. Det har hänt några gånger att man har spillt ut lite PAA.

Vid PAA-blekning tillkommer hantering av komplexbildare och man hanterar större mängder väteperoxid. Vi har inte undersökt hur detta har påverkat arbetsmiljön.

Det blir varmare i lokalerna vid PAA-blekning. Några personer uttryckte klagomål över detta. Vi gjorde inga mätningar av temperaturen. Företaget planerar att isolera alla rör för att minska temperaturen i lokalerna.

Massan är varmare vid PAA-blekning vilket kan innebära att risken för brännskador ökar dels om man kommer i kontakt med het utrustning, dels om massa skulle läcka ut, t ex i samband med ett haveri. S k överkörningar (då massa läcker ut från blektornen) är inte vanligare vid PAA-blekning än vid klordioxidblekning.

6.1.4 Mätresultat vid bruk A

Mätning av PAA gjordes i det sk kylrummet för förvaring av PAA. När dörrarna var stängda uppmättes ca 0,6 ppm PAA i luften. När dörrarna öppnades, så att det blev korsdrag (strax före kl 17), sjönk halterna till ca 0,15 ppm. Se **bild 4** nedan.

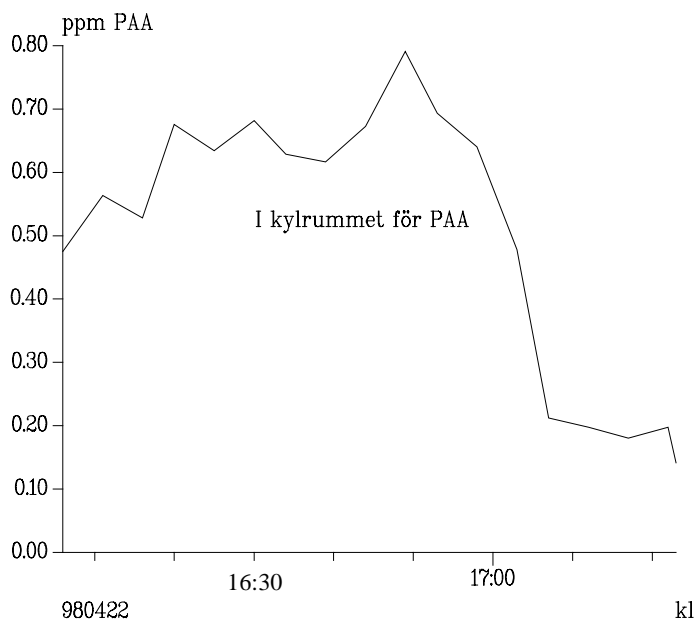


Bild 4. PAA-halter (ppm) i kylrummet.

Mätning av PAA-halten gjordes också vid tre andra platser. Samtliga dessa halter låg under mätmetodens detektionsgräns, d.v.s. cirka 0,05 ppm.

De FTIR-spektra som tagits har studerats med avseende på förekomst av andra ämnen än PAA. Några sådana ämnen har inte kunnat identifieras.

6.1.5 Förändringar i yttre miljö vid bruk A

Vid klordioxidblekning sker utsläpp av klor och klordioxid till luft i samband med uppstart eller störningar. Vid incidenter kan större mängder klorgas släppas ut. För kontroll av utsläpp till luft, mäts de samlade utsläppen av klordioxid och klorgas. Villkoret för utsläpp av klor och klordioxid till luft är 0,2 kg/ton massa räknat som klor. Under 1997 uppmättes utsläppen till 0,08 kg/ton massa. Mätning görs 4 gånger per år. Eftersom mätning inte görs kontinuerligt eller mycket ofta så är det möjligt att man missar klorgasutsläppen som sker vid uppstart av ECF-kampanj.

Vid PAA-blekning sker inga utsläpp av klor eller klordioxid. Inga andra luftutsläpp tillkommer såvitt vi kunnat bedöma, förutom små mängder PAA och ättiksyra.

PAA-blekningen förbrukar mindre vatten än ECF-blekningen. Genom att tvätta mindre sparar man 6-7 m³/ton massa. Totalt sett förbrukas 107 m³ vatten/ton massa räknat som årsmedelvärde av både ECF- och TCF-produktion. Det är ett tvättsteg mellan PO-steget och P-steget som är avstängt vid PAA-blekning. Vid ECF-blekning behövs motsvarande tvättsteg (mellan PO-steget och D₂-steget) för att kunna sänka pH (PO-steget är alkaliskt och D-stegen är sura) och för att ta bort löst organiskt material från PO-steget. Om man inte tar bort det organiska materialet så ökar kemikalieförbrukningen och utsläppen av AOX.

PAA-blekningen ger något lägre COD-utsläpp, 48 kg/ton massa, än ECF-blekningen som ger 53 kg/ton massa.

PAA-blekningen ger utsläpp av komplexbildare, DTPA, 0,7 kg/ton massa 1997 (villkor 2 kg/ton massa) vilket inte ECF-blekningen gör.

EDTA, ethylenediaminetetraacetic acid och DTPA, dietylenetriaminepentaacetic acid är de komplexbildare som används i massaindustrin vid TCF-blekning. De används för att binda metalljoner som annars skulle bryta ner blekkemikalierna. Utsläppen består av oreagerad komplexbildare samt EDTA- respektive DTPA-komplex med olika metaller, främst magnesium, kalcium, mangan och järn. Komplexbildarna och deras metallkomplex är mycket vattenlösliga och förväntas därför stanna i vattenfasen och inte interagera med slam och sediment. De har konstaterats ha låg toxicitet mot bakterier, fytoplankton, *Daphnia spp.* och fisk och de är inte bioackumulerbara. De är däremot mikrobiellt svårnedbrytbara och kan därför anrikas i recipienten vilket talar mot deras användning. Järnkomplexen av EDTA och DTPA, vilka endast utgör en liten del av utsläppen, kan omvandlas fotokemiskt till ämnen vilka i sin tur troligtvis är mikrobiellt nedbrytbara i recipienten. Hastigheten på den fotokemiska omvandlingen i recipienten begränsas av mängden ljusinstrålning, siktdjup och vattenomblandningen. De andra metallkomplexen av EDTA och DTPA är fotokemiskt stabila men kan i viss omfattning överföras till järnkomplex. Forskning pågår för att ytterligare klarlägga komplexbildarnas effekter och omvandlingsprocesser. (21,23).

Den högre temperaturen vid PAA-blekning innebär en högre energiförbrukning. Det är dock oklart hur energibalansen ser ut om man börjar studera helheten. De kemikalier som krävs för PAA-blekning kräver t.ex. inte lika mycket energi vid tillverkning som ECF-kemikalierna. Den ökade mängden tallolja som erhålls vid tillverkning av PAA-blekt massa används för energiutvinning och ger därmed ett energitillskott.

6.2 Bruk B.

På bruk B har effekterna av PAA-blekning studerats men vi har inte gjort någon direkt jämförelse med väteperoxidblekning eftersom olika massakvaliteter tillverkas med de olika blekmetoderna. Vid intervjuerna kom det ändå fram resultat av jämförande karaktär eftersom det är ofrånkomligt att man jämför t ex dagens arbetsmiljön med arbetsmiljön innan PAA började användas.

6.2.1 Genomgång av produktionen vid bruk B

På bruk B producerar man sedan flera år enbart TCF-massa. 1996 började företaget bleka en del av produktionen med PAA. Nu bleker man fulljus massa, 90 % iso, med PAA. När man bleker med enbart väteperoxid så tillverkar man massa med ljushet 70-85 % iso. Massautbyte varierar mellan 44 och 47 % beroende på årstid. Jämfört med blekning med klordioxid, anses massautbytet inte ha förändrats efter introduktionen av PAA-blekning.

Det är noga med vedkvaliteten vid all TCF-blekning. Ungefär 50 % gran och 50 % tall används. Man använder både köpflis och flis som man hugger själv. Ingen ved importeras.

Produktionsmetoden är ungefär samma som tidigare. Det som tillkommit är säkerhetsrutiner vid hantering av PAA. Chauffören lossar själv men operatörerna håller koll. Det gör de vid lossning av alla kemikalier.

6.2.2 Genomgång av effekterna i arbetsmiljön vid bruk B.

En del i personalen upplever en generell försämring av arbetsmiljön när PAA introducerades, i och med att risknivån höjdes. Personalen var glada för att bli av med klordioxiden med allt vad det innebar med masker o.s.v. när man för några år sedan gick över till TCF blekt med väteperoxid. "Men med PAA fick vi tillbaka skyddsmaskerna."

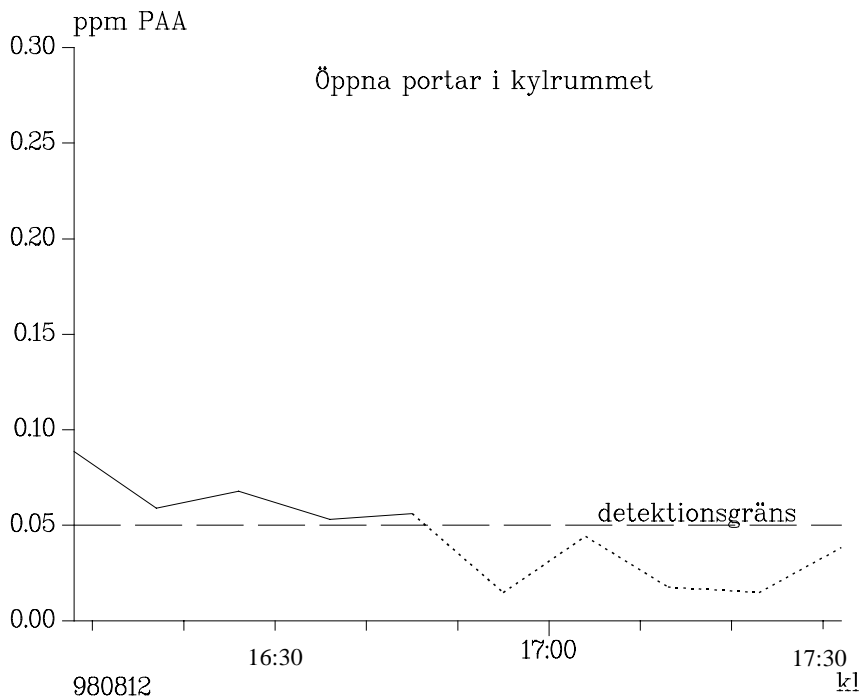
En del i personalen upplever en viss oro för den nya kemikalien. Man vet inte så mycket om den. Det finns inga gränsvärden. Den luktar illa och det sticker i näsa och ögon vid exponering. Man vet att det finns explosionsrisker med den och att det inte finns några erfarenheter av att hantera den i så här stora volymer. De tycker dock att det har blivit lite bättre efterhand. "Det var värst i början". "Provkörningarna var struliga, bristfälliga utrustningar, det slarvades med skydd och säkerhet". Det finns fortfarande en osäkerhet bland personalen, speciellt bland mekaniker och servicepersonal som inte har direkt med kemikalierna att göra men som kan få ta hand om utrustning som har varit i kontakt med kemikalierna. En del av de intervjuade personerna tycker att det blev betydligt bättre och

tryggare när pilotanläggningen byttes till den stora anläggningen. "Sedan dess har det inte varit några incidenter och det har varit bra utbildning".

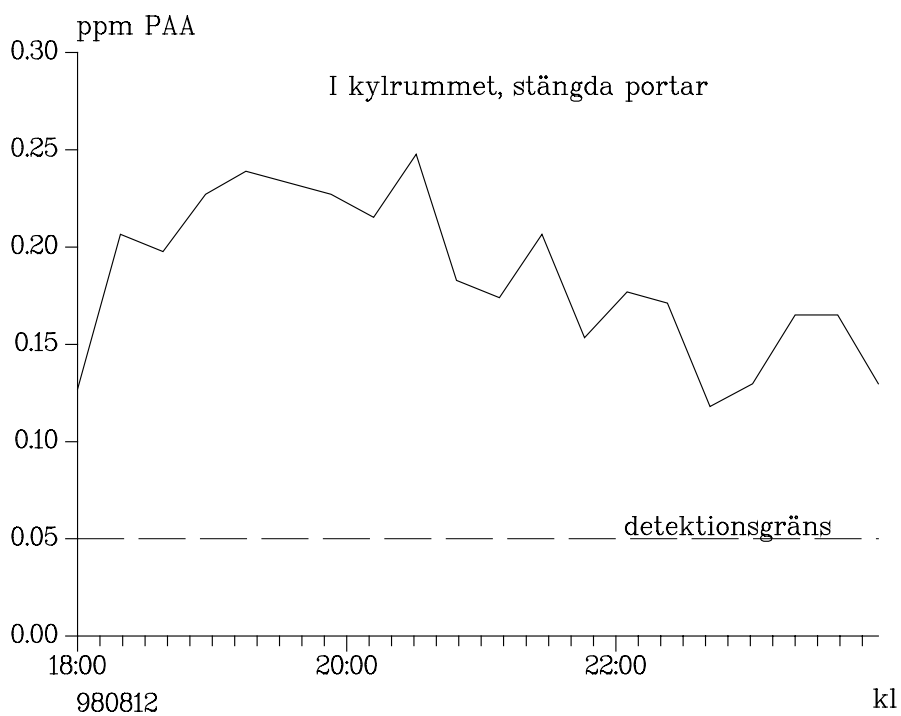
Företagssköterskan tycker att det är stor skillnad mellan TCF-blekning, både med PAA och väteperoxid, och klordioxid-blekning som upphörde för några år sedan. "Då var det många lättare tillbud och ibland lite allvarligare. Många kom och ville ha hostmedicin".

6.2.3 Mätresultat på bruk B

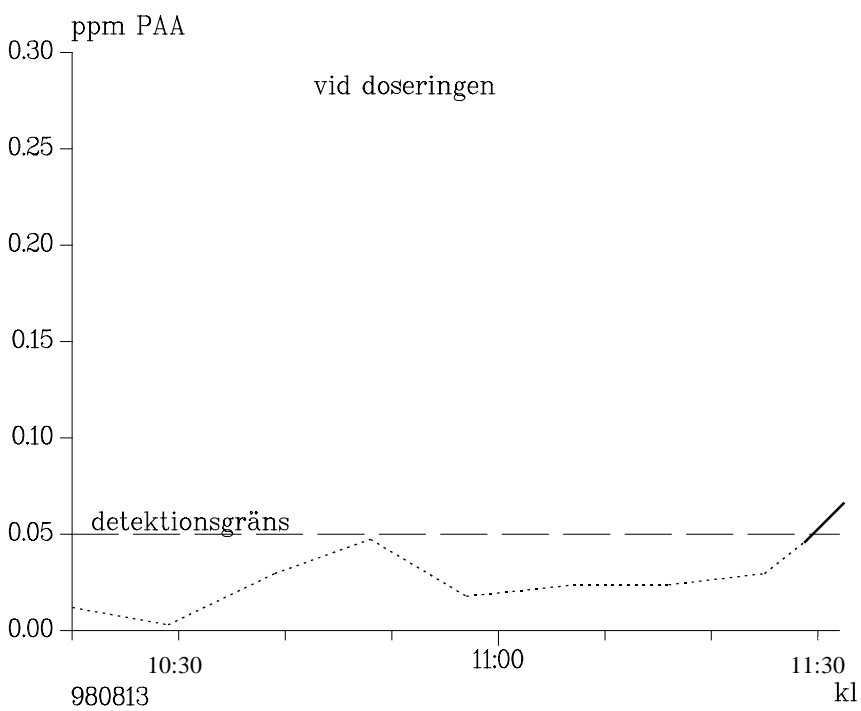
I bruk B mättes PAA-halten dels i kylrummet med öppna respektive stängda portar, dels vid dosering av PAA till massan. Se figurerna 5, 6 och 7 nedan.



Figur 5. PAA-halten (ppm) i kylrummet med öppna portar



Figur 6. PAA-halten (ppm) i kylrummet med stängda portar



Figur 7. PAA-halten vid doseringen med PAA till massan.

PAA-halten mättes dessutom vid ett arrangerat massautsläpp från en ventil i ledningen strax efter tillsatsen av PAA. IR-strålgången från instrumentet placerades rakt ovanför den heta massan, som svämmade ut över golvet. PAA-halten låg under detektionsgränsen, d.v.s. 0,05 ppm.

6.2.4 Genomgång av effekterna i yttre miljö vid bruk B

COD-utsläppen är 35-40 kg/ton massa vid produktion av 90-massa, då PAA används. Vid övrig produktion är COD-utsläppen 30 - 35 kg kg/ton massa. Företaget har tillstånd för 40 ton per dygn vilket motsvarar ungefär 39 kg/ton massa. Vid PAA-blekning är en del av de syreförbrukande substanserna ättiksyra. Vattenförbrukningen är 80-90 m³ /ton massa.

Vid PAA-blekning sker endast utsläpp av små mängder PAA och ättiksyra till luften.

PAA-blekning ger utsläpp av komplexbildare, EDTA, knappt 2 kg/ton massa. Företaget har tillstånd för 2 kg/ton massa. Se i kapitel 6.1.5 om utsläpp av komplexbildare.

6.3 Energiförbrukning vid massaproduktion

6.3.1 Jämförelse av energiförbrukning vid TCF och ECF:

Det är svårt att jämföra energiförbrukningen vid TCF och vid ECF av flera skäl:

- Tillverkning av TCF- och ECF-massa kan skilja i energiförbrukning p g a varierande massautbyte, koktemperatur, utbyte av energiinnehållande biprodukter och vedtransportavstånd.
- Jämförelser mellan bruk är svåra att göra. Det är svårt att jämföra ECF-produktionens energiförbrukning vid ett bruk med TCF-produktionens energiförbrukning vid ett annat bruk.
- Det är svårt att fördela energikostnaderna vid de bruk som kör både TCF och ECF, t ex bruk A. Bruken har i dagsläget inga bra metoder för att fördela energikostnaderna mellan TCF- och ECF-massa.

6.3.2 Tillverkning av kemikalier

I ett livscykelperspektiv är en viktig del av energiförbrukningen den energi som åtgår för tillverkning av kemikalier. I livscykelanalyser brukar man presentera en varas eller tjänsts miljöpåverkan i olika effektkategorier. Livscykelanalys av kemikalierna ligger utanför ramen för detta projekt. Vi har valt att göra en enkel sammanställning i tabell 3 av tillgängliga data om hur mycket kemikalierna kostar i energi vid ECF respektive TCF-blekning. Vi skiljer inte på om den använda energin är i form av värme eller elek-

tricitet. De uppgifter som sammanställts gäller för bruk A och B och är inte nödvändigtvis representativa för massaindustrin som helhet. En del av uppgifterna är hämtade från olika livscykelanalyser och en del kommer direkt från kemikalietillverkarna.

Tabell 3. Förbrukning av kemikalier och energiåtgång vid framställning av kemikalier till produktion av 90-massa på Bruk A och Bruk B.

Bruk och typ av massa	Energiåtgång vid tillverkning av kemikalier
Bruk A, ECF-massa	2500-3000 MJ/ton massa (bilaga 3)
Bruk A, TCF-massa	1500-1800 MJ/ton massa (bilaga 3)
Bruk B, TCF-massa	1400-1600 MJ/ton massa (bilaga 3)

När man använder sig av den här typen av data om energiförbrukning, finns det många osäkerheter man måste vara medveten om, t ex att kemikalietillverkning drar olika mycket energi i olika länder, vilket bl a styrs av elpriserna. Andra osäkerheter härrör från skillnader i var systemgränserna är satta i de livscykelanalyser som är refererade.

6.3.3 Energiförbrukning vid olika led i framställning av massa:

För att ge en uppfattning av storleksordningen på energiåtgången i olika led av framställningen av massa har vi gjort en sammanställning i tabell 4. Diskussionen i kapitel 6.3.1 och 6.3.2 om osäkerheter i data gäller i viss utsträckning även här.

Tabell 4. Sammanställning av energiförbrukning i olika led av massaframställning.

Produktionsled	Energiåtgång
Skogsbruk	500 MJ/ton massa (10)
Vedtransport	400 MJ/ton massa (bilaga 4)
Ångförbrukning på bruket	20300 MJ/ton massa (uppgifter från bruk A)
Kemikalietillverkning	1400-3000 MJ/ton massa (tabell 3)

Observera att tabell 4 inte redovisar alla led i massaframställningen, bl.a. saknas transport av kemikalier. Enligt bilaga 3 går det åt cirka 150 kg kemikalier/ton massa.

Som bakgrundsfakta kan nämnas att energiinnehållet i ved är cirka 43000 MJ/ton massa och att energiinnehållet i massa är cirka 17000 MJ/ton (bilaga 4).

6.4 Förslag till åtgärder

Vid blekning med PAA finns två viktiga arbetsmiljöaspekter att ta hänsyn till:

1. *Risk för explosioner* i samband med lagring av PAA. Om PAA ska tillverkas på plats vid bruken, finns också explosionsrisker som man måste ta hänsyn till vid planering av de nya processerna och i den dagliga driften.

Riktlinjer för förvaring av perättikssyra finns i SÄIFS (9). Dessa gäller dock ej för förvaring i cistern. Utökade föreskrifter för förvaring i cistern är dock på gång. För att säkerställa säkerheten, ska varje anläggning granskas och godkännas av Sprängämnesinspektionen.

2. *Risk för läckage av PAA från processen*. Mätningar tyder på att PAA inte avges i någon större omfattning från massa som bleks med PAA. Läckage kan dock förekomma från hantering av ren PAA t ex i kylrum och vid dosering av PAA till blekprocessen. I samband med haverier är det naturligtvis möjligt att utsläppen av PAA bli mycket kraftiga och brandrisk föreligger också om PAA kommer i kontakt med organiskt material.

För att minska risken för läckage, bör man förutom ett gott underhåll av anläggningen även utforma den med höga säkerhetskrav så att ett eventuellt läckage inte leder till utsläpp av stora mängder PAA.

Vid de två besökta bruken har utformning av PAA-lagring och -hantering diskuterats och utformats i samråd med kemikalieleverantören och Sprängämnesinspektionen.

Vid byte från ECF-blekning till PAA-blekning och vissa andra TCF-tekniker får man högre temperaturer i blekerilokalerna. För att förbättra arbetsmiljön i dessa föreslås att varma processdelar i blekeriet isoleras, så att värmeavgivningen till blekerilokalerna minskar och klimatet blir bättre (svalare).

Det vore önskvärt med gasvarnare som varnar för perättikssyra. Det är dock oklart om sådana varnare finns på marknaden idag.

6.5 Förslag till fortsatt forskning

Hälsoriskerna med PAA är delvis dåligt kända. Här finns behov av fortsatt forskning, bl.a. när det gäller långsiktiga effekter.

För att få bättre kunskap om vilka halter som skulle kunna förekomma i samband med ett haveri, borde mätning göras i samband med ett kontrollerat utsläpp av koncentrerad PAA i blekeriet.

Om gasvarnare för PAA finns, bör de testas så att deras tillförlitlighet kan värderas. Speciellt viktigt är att studera om de är känsliga för ättiksyra eller ej, eftersom ättiksyra förekommer tillsammans med PAA. Om gasvarnare för PAA ej finns, finns behov av utveckling av sådana.

Vid PAA-blekning tillsätts komplexbildare, antingen EDTA eller DTPA. Miljö- och hälsoeffekterna av dessa bör studeras närmare.

7. Beskrivning av de besökta bruken - slutning

7.1 Bruk C

Bruk C tillverkade 365 000 ton sulfatmassa 1997 varav 275 000 ton barrvedsmassa och 90 000 ton lövvedsmassa. Bruket tillverkar även 80 000 ton CTMP-massa. Av råvaran till barrvedsmassan är ca 30 % sågverksflis och cirka 70 % rundved som huggs till flis på bruket.

Bruk C är ett TCF-bruk som använder ozon och väteperoxid. Blekeriet byggdes om 1996 och då bytte man samtidigt blekmetod. Tidigare blekte man med klordioxid. Bleksekvensen är OO-Q-OP-A-ZQ-PO.

Igångkörningen av ett nytt blekeri 1996 ledde till att vattenförbrukningen minskade. Det är svårt att säga hur mycket av den minskade vattenförbrukningen som beror på nya kemikalier och hur mycket som beror på ny teknik. Om man hade byggt ett nytt blekeri men fortsatt använda klordioxid så hade vattenförbrukningen också minskat men troligen inte lika mycket.

Följande ändringar har gjorts för att minska vattenförbrukningen och recirkulera processvattnet;

* På flera ställen i fiberlinjen tvättas massan mellan olika processteg. Det konventionella sättet är att massan passerar över ett tvättfilter och tvättas med stora mängder vatten under normaltryck. I en tvättpress pressas tvättvattnet igenom ett filter. Man uppnår samma tvättresultat med betydligt mindre mängd vatten. Fortfarande används traditionella tvättfilter men tvättpressar har installerats för flera tvättsteg.

* Tvättbalansstyrning har införts vilket innebär att flödet av tvättvatten i kokeri och blekeri är datorstyrda. Beräkningen av nödvändig vattenmängd blir därmed noggrannare och det blir mindre spill.

* Det kanalsystem som finns för spill har utvecklats och används mer genomtänkt, så att olika typer av vatten fångas upp tidigt och behandlas och / eller återanvänds.

* Tvättkapaciteten på brunfiber har ökat. Detta har inneburit färre överkörningar (utsläpp av massa) och också mindre spill. Bruket har utökat från två till tre tvättfilter på brunfibersidan.

* En skrubber har installerats på mesaugnen för att rena rökgaserna. Skrubbern avskiljer också svavel som återförs till processen. Den sluter alltså kemikalieflödet men påverkar inte vattenförbrukningen.

7.2 Bruk D

Bruk D tillverkade 2 000 000 ton sulfatmassa 1997 varav 1 600 000 ton barrvedsmassa och 400 000 ton lövvedsmassa. Bruk D är ett ECF-bruk. Bleksekvensen är O-O-D₁O-EO-D₂-D₃.

Följande ändringar har gjorts för att minska vattenförbrukningen och recirkulera processvattnet;

- Renseriets:

* 10 m³ filtrat från barkpressar och slamskruvar pumpas till sållhus och används som smörjvatten till flis i kokeriet. Det erhålls ur 280 m³ fub/tim från 3 linjer. Vatten från pumpgropar, ca 100 m³/tim pumpas till luftad damm. På prov renas vatten från pumpgroparna tillsammans med kokerivatten med fällning i en pilotanläggning. Investeringkostnaden ger utdelning genom mindre belastning på luftad damm.

* Från flockningstank kommer ett litet rejekt 1,2 m³/dygn. Det innehåller små barkrester och grus. Kommer senare att separeras och brännas. Städbark och dylikt eldas också.

- Kokeri-linje 1 och 2:

* Mängden färskvatten har minskat från 1500 m³/tim till ca 500 m³/tim. På prov renas utgående vatten med fällning, på samma sätt som på kommunala avloppsreningsverk. Kostnad för flockkemikalier á 6-7 kr / ton. Minskad energiåtgång genom mindre pumparbete, ca 1000 m³/tim.

8. Resultat och diskussion - slutning

8.1 Allmänt

Slutning av processvattenströmmar och andra åtgärder för att minska vattenförbrukningen ger många olika effekter både när det gäller ekonomi, produktionsteknik och kvalitet. Nedan ger några exempel;

* De olika slutningsåtgärderna ger mindre mängder vatten totalt sett i hela fabriken. Det kan påverka dimensioner och utformning av utrustning. Det blir också mindre avloppsvatten till sedimenteringsbassänger och luftade dammar vilket bl.a. sparar plats och energi.

* Slutning innebär en hög investeringskostnad men spar också mycket pengar i minskad vattenförbrukning. Ekonomin vid slutning har inte studerats närmare.

* Det nya spillsystemet på bruk C har inneburit att det blivit mindre jobb med att ta hand om utspild massa och annat spill. Nu blir det inte lika stora mängder spill, vilket också gör att det går åt mindre mängd skumdämpare.

* Införandet av tvättpressar på bruk C gör att massan får en högre torrhalt. Det kräver andra pumpar.

* Styrning av tvättvattnet på bruk C har blivit lättare att sköta och innebär mindre manuellt arbete, samtidigt som det blir mindre spill. Även störningarna i produktionen har blivit färre.

* Den ökade tvättkapaciteten för brunfiber på bruk C innebär lugnare produktion och färre störningar.

* Ett problem som uppkommit vid slutning på bruk C är oxalatutfällningar vid första Q-steget. Det beror på en kemisk reaktion när det oxalatrika vattnet tillförs en bas, varvid pH höjs.

8.2 Arbetsmiljö

Igångkörningen av den nya fabriken vid bruk C var en genomgripande förändring, där man kunnat vidta flera olika åtgärder för att minska vattenförbrukningen. En ny fabrik innebär normalt stora förändringar och oftast också förbättringar av arbetsmiljön. Flera av dessa förändringar handlar inte primärt om slutning, utan är mer kopplade till andra förändringar som skedde samtidigt, t ex övergång från kloridoxid till väteperoxid och ozon.

* Vid bruk C är det nu mycket behagligare luft i blekeriet. De nya tvättpressarna är slutna medan de gamla tvättfiltren var öppna vilket gav fuktig varm luft i lokalen. Förr var det mer stänk från tvättfiltren, vilket innebar större risk för brännskador. Vid överkörningar i tvättfiltren var det mycket jobb med att spola bort massa. Både stänkrisk och överkörningar har minskat avsevärt med de nya tvättpressarna.

* En nackdel ur arbetsmiljösynpunkt finns med tvättpressarna. Med jämna mellanrum bildas det pluggar i några av de rör där massan fördelas på tvättpressens två valsar. Det är tungt och besvärligt att få loss dem. Personalen står med långa spett och arbetar under tvättpressen för att försöka spetta loss massan, vilket innebär besvärliga arbetsställningar, olycksrisk och risk att få massa på sig. Ibland är massan varm.

* Halkrisken har minskat eftersom risken för att massa och skum ska spridas från spillvattensystemet minskat. Halkrisk har också minskat genom att tvättbalansstyrning införts, vilket innebär mindre spill av tvättvatten.

* Utökningen av tvättkapaciteten för brunfiber har inneburit att produktionen i mindre utsträckning drabbas av störningar, vilket minskat behovet av underhållsarbete.

8.3 Förslag till fortsatt forskning

Slutning av processvattenströmmar ofta är komplicerade och därför är också effekterna av åtgärderna svåra att klarlägga. En del av slutningsåtgärderna vore intressanta att studera närmare. Det är viktigt att även studera processteg före och efter det ställe där åtgärderna gjorts. Det fanns inte resurser i förstudien för att tillämpa denna systemsyn fullt ut. I förstudien besöktes endast två bruk. Det finns förmodligen fler slutningsåtgärder på andra bruk som är intressanta att studera. Eventuellt finns det behov av mätningar av kemiska ämnen, mikroorganismer och endotoxiner för att utvärdera olika slutningsåtgärder. Tidigare forskning har visat att recirkulering av processvatten i massa- och pappersindustrin ökat problemen med luftburna mikroorganismer och endotoxiner (31)

9. Referenser

1. Antonsson A-B. Idéskrift om sambanden mellan arbetsmiljö och yttre miljö. Arbetarskyddsnämnden 1992.
2. Antonsson Ann-Beth m fl. Yttre miljöarbetets effekter på arbetsmiljön. Utredningsrapport. Arbetslivsrapport 1998:15, Arbetslivsinstitutet 1998.
3. Bengtsson L, Wennberg L, Antonsson A-B. Effekter på arbetsmiljö och yttre miljö vid byte av metod för blekning av massa. IVL-publikation B 1209. Stockholm 1995.

4. Antonsson Ann-Beth, Bjurström Rasmus, Rondahl Lars, Rydevik Ulla, Några miljöåtgärders effekter på arbetsmiljön inom massa- och pappersindustrin. IVL-publikation B 966. Stockholm okt 1989.
5. Antonsson Ann-Beth, Ancker Klas, Bengtsson Leif. Bra eller dåligt för miljön - blir arbetsmiljön och den yttre miljön bättre efter förändringen? Arbetarskyddsnämnden 1994.
6. Mellqvist J, Arlander B, Kloo H. Infraröd fjärranalys för mätning av miljöstörande gasformiga ämnen i verkstadsindustrin. IVL-rapport B 1207, 1995.
7. Ancker K. LP-FTIR för kontinuerlig mätning av låga halter och reaktiva ämnen i arbetsmiljön. IVL-rapport B 1266, 1997.
8. Ancker K. LP-FTIR med en makro-kyvett för mätning i arbetsmiljön. IVL-rapport B 1284, 1998.
9. Organiska peroxider, Sprängämnesinspektionens författningssamling, SÄIFS 1996:4.
10. Nordpap DP 2/54, SCAN Forskrapport 682 1997.
11. I Bousteadt & M Farmer, Ecoprofile of peroxygen, Report for the peroxygen sector group of CEFIC, july 1996
12. Lennart Fredriksson, AGA, personlig kommunikation, 1998
13. LCA-sökning i SimaPro 4.0, Generator: ETH Zürich, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik (IVUK), Switzerland.EMPA, St. Gallen, Switzerland.
16. Acetyls, Life cycle emission data. BP Chemicals. 1994.
17. I Bousteadt & M Farmer, Ecoprofile of sodium chlorate, Report for the sodium chlorate sector group of CEFIC, july 1996
18. Ivan Dahlin m fl, Eka Chemicals, personlig kommunikation. 1997, 1998.
19. Anders Dahl, Sellkem, personlig kommunikation. 1998
20. Laboratory Safety, internetsida: www.hhmi/science/labsafe/lcss68.htm
21. Remberger M, Svenson A. The fate of EDTA and DTPA in aquatic environments receiving waste waters from two pulp and paper mills. IVL-rapport B 1256. 1997.
22. Furnander, Å, Life cycle assessment of dimethyl ether as a motor fuel, exj. 96:12, Chalmers university of technology, 1996.
23. Anders Svenson, IVL, personlig kommunikation. 1999
24. LCA-sökning i KCL EcoData
25. Energifakta, information från AB Svensk Energiförsörjning. Okt 1998
26. Bertil Lindeberg, Sprängämnesinspektionen, personlig kommunikation. 1998

27. Kjell Torén, Yrkesmedicinska Kliniken i Göteborg, personlig kommunikation. 1998
28. Varuinformationsblad, Perättiksyra. Eka Chemicals. 1998.
29. Braunschweiler, H, Peretikkahappo, Oy Finnish Peroxides. 1994.
30. Litborn, E, Perättiksyra - ett alternativ till TCF-blekning, Examensarbete, Institutionen för pappers- och massateknik, KTH. 1994.
31. Ancker K, Bengtsson L, Antonsson A-B. Endotoxiner i massa- och pappersindustrin. IVL-rapport B 1027, 1992.

Frågeformulär som användes vid miljöteknisk utvärdering av perättikssyra som blekkemikalie samt slutning av processvattenströmmar

Detta frågeformulär är en modifierad variant på det som finns i skriften Bra eller dåligt för miljön - blir arbetsmiljön och den yttre miljön bättre efter förändringen? utgiven av Arbetarskyddsnaämnden 1993 (2).

Kontaktpersoner

Processteknik

Arbetsmiljö

Yttre miljö

1. Arbetsplats: _____

2. Beskrivning av förändringen

2.1 Förändring: _____

2.2 Ved _____ Produktion/år _____ Ljushet (då/nu) _____ / _____

Kappatal (nu) (före/efter syrgasblekning) _____ / _____ Massautbyte _____

Modifierad kok (ja/nej) _____ Luftad damm (ja/nej) _____

Bleksekvens (då) _____

(nu) _____

3. Använd(a) kemisk(a) produkt(er), material, utrustning(ar) etc (blekkemikalie, komplexbildare, hjälpkemikalier, annat)

a. före förändringen _____ b. efter förändringen _____

3.1 Produktnamn _____

3.2 Leverantör(er), transportsträckor: _____

3.4 Förbrukad mängd (per ton massa) _____

3.5 Speciellt hälso- eller miljöfarlig(a) kemikalie(r) eller material som ingår i produkten eller vid tillverkning av produkten _____

3.6 Innehåller eller tillverkas den kemiska produkten/materialet/utrustningen av någon ändlig resurs? _____

4. Förändringen har gett följande effekter för verksamheten (produktionstakt, arbetsmetoder, utrustning mm):

4.1 vid den arbetsplats som primärt berörs av förändringen (blekeriet): _____

4.2 vid produktionsavsnitt före förändringen (vedhantering, massakok etc): _____

4.3 vid produktionsavsnitt efter förändringen (avvattning, papperstillverkning, avloppsreningen etc) _____

4.4 vid underhåll, service, rengöring mm vid, före och efter arbetsplatsen där förändringen gjorts [vad gör man och hur ofta, mer eller mindre än förr, vilka risker (incidenter, olyckor), skyddsutrustning]: _____

4.5 på produktion, kvalitet, ekonomi mm (massautbyte, ljushet, styka etc): _____

6. Förändringen har fått följande effekter på arbetsmiljön. Förändring i:

6.1 exponering för kemiska ämnen (hud, inandning, via munnen): Besvär, irritation, lukt, hudkontakt?

Gamla och nya mätningar? _____

6.2 bullerexponering (nya och gamla mätningar) _____

6.3 vibrationsexponering: _____

6.4 arbetsbelastning: _____

6.5 arbetsorganisation och utbildning: _____

6.6 belysning: _____

6.7 säkerhet: (tillbud och olyckor (normal drift/underhåll). Skyddsutrustning.: _____

6.8 brand- & explosionsrisker (särskilda regler?): _____

6.9 personalens upplevelse: (lukt, besvär, arbetsbelastning, säkerhet, utbildning mm)

6.10 övrigt: _____

7. Förändringen har fått följande effekter på den yttre miljön. Förändring i

7.1 utsläpp till luft: (Normal drift & incidenter) _____

7.2 utsläpp till vatten (normal drift & störningar, förändringar i samlingsparametrar) _____

7.3 avfall: _____

7.4 energiförbrukning: _____

7.5 transporter: _____

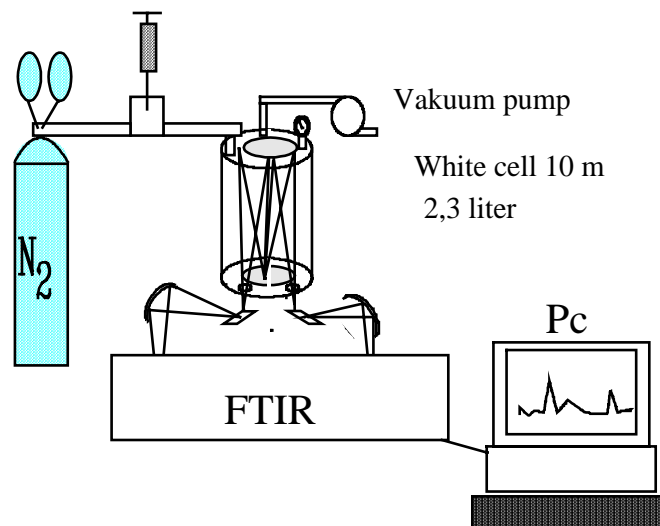
7.6 konsumentens påverkan på miljön, vid användning av produkten: _____

7.7 avfallet, när varan som produkten ingår i ska destrueras: _____

FTIR-instrumentet

Mätmetod

Med FTIR-tekniken mäter man olika ämnens ljusabsorption inom det infraröda området. För att åstadkomma den nödvändiga uppdelningen av olika ljusvåglängder används en så kallad Michelson-interferometer, där ljuset från två strålar får interferera med varandra och på så sätt ge upphov till ett interferensmönster. Ljuset får reflektera ett antal gånger mellan tre speglar, innan det träffar en detektor, vilken kyls med flytande kväve. Interferensmönster omräknas sedan med Fourier-ekvationer till ljusintensiteter och våglängder. Instrumentet kalibreras för olika ämnen i gasform med hjälp av en kyvett av White cell-typ, se **figur 1**. I denna kyvett blandas gaser med kända koncentrationer.



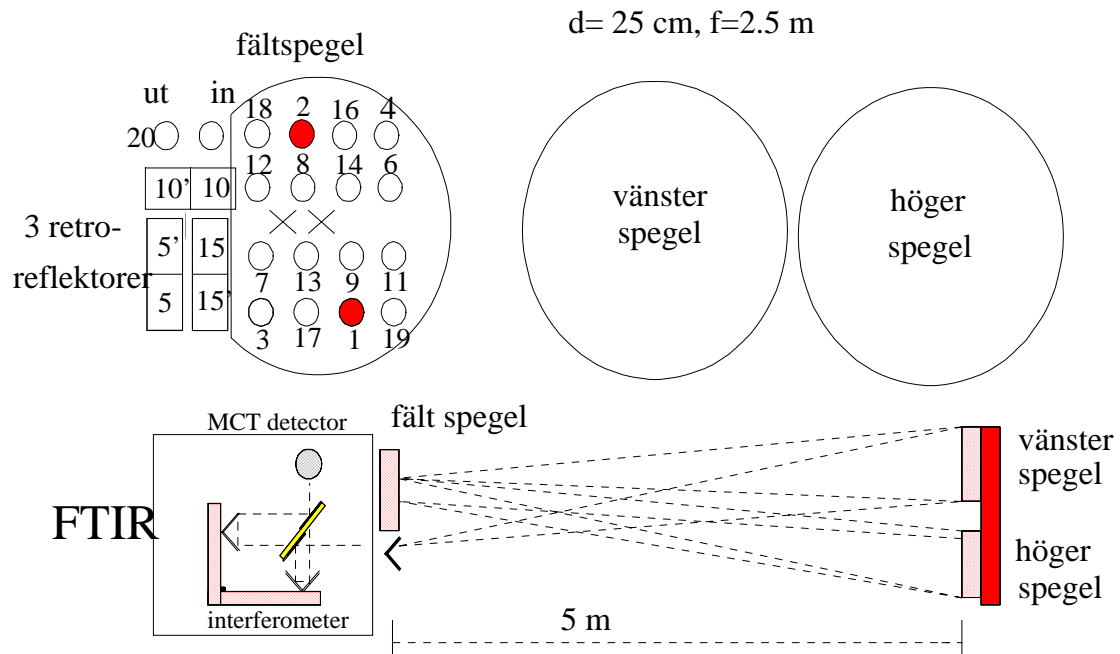
Figur 1. Schematisk bild av FTIR-instrumentet med en slutna White-cell.
Vid kalibrering injiceras en känd mängd i cellen.

Vid mätning kan ett analyspektrum tas under ca 2,5 minuter för varje provtagning, då kyvetten användes för genomströmmande provluft. Detta är den tid det normalt tar att byta ut större delen av luften i kyvetten.

Mätningen har vid denna mätning utförts med en utvecklad variant av ovanstående teknik, där den slutna cellen har ersatts med en öppen cell med mycket längre strålgång och därmed lägre detektionsgräns, en så kallad long path cell, LP-FTIR.

Figur 2 nedan visar principen för hur den unika öppna long path kyvetten fungerar. Den har utvecklats vid IVL. Det svagt divergerande ljuset från instrumentets ljuskälla (en glödande keram) får studsas 40 ggr mellan speglar placerade med 5 meters avstånd

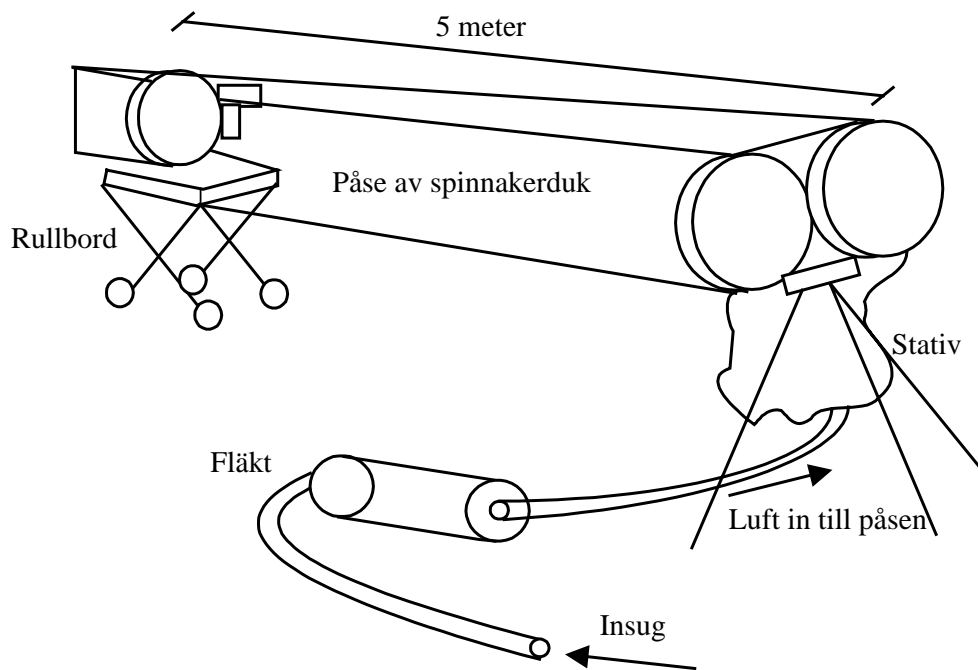
innan ljuset når instrumentets detektor. Tack vare de 3 reflektorerna fås en mycket stabil strålgång och en mycket stabil ljussignal. Härigenom erhålls en låg detektionsgräns tack vare den långa strålgången (200 meter).



Figur 2. Schematisk skiss över en öppen White cell.

Provtagningen är icke förstörande, genom att man ej behöver leda den undersökta luften genom provtagnings slangar och pumpar. Den uppmätta halten beskriver medelhalten i luften som passerar ljusstrålen mellan speglarna.

För att kunna mäta luft på plats där utrustningen kan vara svår att få plats med tillverkades en specialsydd genomströmningskyvett, en 5 meter lång påse, gjord av tunn spinnakerduk. Påsen omslöt speglar och instrument. Luft från en provtagningsplats leddes till denna "makro-kyvett" via slangar med luftpump. En schematisk skiss av detta visas i **figur 3** nedan



Figur 3. Schematisk skiss av spinnakerpåsen.

Utvärderingen av halten perättiksyra gjordes med ett bearbetningsprogram, Spectra Calc. Ett vidareutvecklat utvärderingsprogram har möjliggjort automatisk utvärdering av tidigare uppmätta och lagrade spektrum. Eftersom luftfuktigheten spelar stor roll vid de våglängder där perättiksyra har starkast absorption, måste utvärderingen av de uppmätta halterna dock ske manuellt. Detta har tagit mycket tid i anspråk.

Energiåtgång för tillverkning av olika kemikalier

Förbrukning av kemikalier och energiåtgång vid framställning av kemikalier till ECF-massa på Bruk A. Kemikalier av vilka används mindre än 1 kg/ton massa har inte tagits med. u s betyder att uppgift saknas.

Kemikalie	Energiåtgång vid framställning	Förbrukning av produkten per ton massa	Energiåtgång per ton massa
klordioxid	104,1 MJ/kg (bilaga 4)	20,8 kg	2236 MJ
väteperoxid	23 MJ/kg (11)	3	69 MJ
NaOH	5,9 MJ/kg (bilaga 4)	35 kg	177 MJ
O ₂	3,6 MJ/kg (bilaga 4)	25 kg	90 MJ
MgSO ₄	-2,3 (bilaga4)	4 kg	-9,2 MJ
Ca(OH) ₂	u s	10 kg	u s
CaO	3,5-7,8 MJ/kg (13)	35 kg	122,5-273 MJ
SO ₂ utom klor-dioxid-tillverkning	- 6 MJ/kg (13)	11 kg	-66 MJ/kg
H ₂ SO ₄ (96%) utom klordioxid-tillverkning	- 3,4 MJ/kg (13)	7 kg	- 24 MJ/kg
Summa	-		2595-2746 MJ

Förbrukning av kemikalier och energiåtgång vid framställning av kemikalier till TCF-massa på Bruk A. Kemikalier av vilka används mindre än 1 kg/ton massa har inte tagits med.

Kemikalie	Energiåtgång vid framställning	Förbrukning av produkten per ton massa	Energiåtgång per ton massa
PAA 38 %	20,3 - 22,1 MJ/kg (bilaga 4)	12 kg	243-265 MJ
väteperoxid	23 MJ/kg (11)	40 kg	920 MJ
NaOH	5,9 MJ/kg (bilaga 4)	30	118 MJ
DTPA (37 %)	32 MJ/kg (18)	4,8 kg	153 MJ
O ₂	3,6 MJ/kg (bilaga 4)	20 kg	72 MJ
MgSO ₄	-2,3 (bilaga4)	6 kg	-13,8 MJ
CaO	3,5-7,8 MJ/kg (13)	35 kg	122-273 MJ
SO ₂	- 6 MJ/kg (13)	5 kg	- 30 MJ
Summa			1584-1757 MJ

Förbrukning av kemikalier och energiåtgång vid framställning av kemikalier till TCF-massa på Bruk B. Kemikalier av vilka används mindre än 1 kg/ton massa har inte tagits med.

Kemikalie	Energiåtgång vid framställning	Förbrukning av produkten per ton massa	Energiåtgång per ton massa
PAA 38 %	20,3 - 22,1 MJ/kg (bilaga 4)	13,2 kg	280 MJ
väteperoxid, H ₂ O ₂	23 MJ/kg (11)	30 kg	690 MJ
NaOH	5,9 MJ/kg (bilaga 4)	25-30	147-177 MJ
EDTA (40%)	25 MJ/kg (18)	6 kg	150 MJ
Syre, O ₂	3,6 MJ/kg (bilaga 4)	30-35 kg	108-126 MJ
MgSO ₄	-2,3 (bilaga4)	5 kg	-11,5 MJ
H ₂ SO ₄	-3,4 MJ/kg (13)	18 kg	61,2 MJ
CaCO ₃	0,122 MJ/kg (13)	19,5	2,4 MJ
CaO	3,5-7,8 MJ/kg (13)	8,5 kg	30-66 MJ
Summa			1457-1541 MJ

Beräkning av energiåtgång för tillverkning av olika kemikalier samt beräkning av energiinnehåll i ved och massa.

Framställning av klordioxid (sker på bruket).

Till 1 kg ClO_2 går det åt 1,65 kg NaClO_3 , 1 kg H_2SO_4 , 0,18 kg metanol och 3 kg vattenånga vid 75 °C (19).

NaClO_3 kräver 57,24 MJ/kg vid framställning(23).

Metanol kräver 31,3 MJ/kg (22).

H_2SO_4 kräver -3,4 MJ/kg (13).

För att bilda 3 kg 75-gradig vattenånga går det teoretiskt åt $3 \times 2260 \text{ kJ/kg} + 3 \times ((75-20) \times 4,18 \text{ kJ/g kg}) = 7,5 \text{ MJ}$.

För 1 kg ClO_2 : $1,65 \times 57,24 + 0,18 \times 31,3 - 3,4 + 7,5 = 104,1 \text{ MJ/kg}$

Framställning av NaOH.

Till 1 kg NaOH går det åt 0,650 kg NaCl.

NaOH-produktionen kräver 1,55 kWh/kg = 5,58 MJ/kg.

NaCl kräver 0,43 MJ/kg.

För 1 kg NaOH: $0,43 \times 0,65 = 0,28 \text{ MJ}$. $5,58 + 0,28 = 5,86 \text{ MJ/kg}$ (10).

Framställning av O2.

Destillering från luft och kylning till flytande syrgas kräver cirka 1 kWh/kg = 3,6 MJ/kg syrgas (12).

Framställning av MgSO4.

Till ett kg MgSO_4 går det åt 0,5 kg SO_2 . I övrigt okänt.

SO_2 -tillverkningen kräver -6 MJ/kg (13).

Produktionen av ett kg MgSO_4 kräver 0,2 kWh = 0,72 MJ (24).

Ett kg MgSO_4 kräver $0,72 - 3 = -2,3 \text{ MJ/kg}$.

Framställning av PAA.

Framställning av 1 kg PAA 38% kräver 0,53 kg väteperoxid och 0,38 kg ättiksyra(18).

Produktionen kräver 0,8 - 1,3 kWh/kg = 2,9-4,7 MJ/kg (mellan 2 och 3,5 kWh/kg 100%-ig produkt) (18).

Produktionen av väteperoxid kräver 23 MJ/kg (11). $0,53 \times 23 \text{ MJ/kg} = 12,2 \text{ MJ/kg}$. Pro-

duktionen av ättiksyra kräver 13,5 MJ/kg(6). $0,38 \times 13,5 \text{ MJ/kg} = 5,2 \text{ MJ/kg}$.

(mellan 2,9 och 4,7) + 12,2 + 5,2 = 20,3 till 22,1 MJ/kg.

Diverse fakta och uträkningar om ved och massa.

1 ton massa kräver 5,6 m³ ved föb (enligt Bruk A).

1 m³ föb väger 900 kg (enligt Bruk A).

Medelavståndet vid lastbilstransport av skogsråvara till massabruken är 150 km (10).

Skogsråvaran transporteras med en 42 tons lastbil som drar 0,524 MJ/tonkm (10). För att få ett ton massa går det åt $5,6 \text{ m}^3 \times 0,9 \text{ ton} \times 150 \text{ km} \times 0,524 \text{ MJ/tonkm} = 396 \text{ MJ}$ eller cirka 400 MJ i transportenergi.

Torrhalten i ved är cirka 44 %. Ett ton massa kräver 2,2 ton ved räknat som torrs substans. Veden innehåller 19200 MJ/ton torrs substans (25). Veden innehåller $2,2 \times 19200 \text{ MJ/ton}$ massa = 42600 MJ/ton massa.

Torrhalten i massa är cirka 90 %. Massa innehåller 19200 MJ/ton (25). Ett ton massa innehåller cirka $0,9 \times 19200 \text{ MJ} = 17280 \text{ MJ}$.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbete för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

Forsknings- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie).

IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden.

IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt.

IVLs hemsida: www.ivl.se

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsserie registreras i IVLs A-serie.

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



IVL Svenska Miljöinstitutet AB

Box 210 60, SE-100 31 Stockholm
Hälsingegatan 43, Stockholm
Tel: +46 8 598 563 00
Fax: +46 8 598 563 90

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

Box 470 86, SE-402 58 Göteborg
Dagjämningsgatan 1, Göteborg
Tel: +46 31 725 62 00
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult
Aneboda, Lammhult
Tel: +46 472 26 20 75
Fax: +46 472 26 20 04