

Titel: Sulfidproduktion i trykledninger

Tema: Pumpestrategier og Flowhastigheders indvirkning på sulfidproduktion

Projektperiode: 01-08-08 til 12-01-09

Deltagere: Morten Sandersen

Morten Sandersen

Vejledere: Asbjørn Haaning Nielsen

Oplagstal: 4

Sideantal: 38

Afsluttet den 12-01-09

Rapportens indhold er frit tilgængeligt, men offentliggørelse (med kildeangivelse) må kun ske efter aftale med forfatterne.

Forord

Denne rapport er blevet udarbejdet på efterårssemestret 2008 af afgangsstuderende på diplomingeniøruddannelsen på 7. Semester i miljøteknik ved Aalborg Universitet, institut for Kemi-, Miljø og Bioteknologi.

Rapporten med titlen: sulfidproduktion i trykledninger henvender sig til studerende og vejledere.

Asbjørn Haaning Nielsen, Assistent Professor, Aalborg Universitet, sektion for Miljøteknik har været hovedvejleder på projektet.

Rapporten er udgivet i 4 eksemplarer.

Tak til:

Asbjørn Haaning Nielsen, Assistent Professor, Aalborg Universitet, sektion for Miljøteknik

Henrik Koch, Tekniker, Aalborg Universitet, sektion for Miljøteknik.

Resume

I Danmark har en centralisering af spildevandsrensning medført at spildevandet ofte må transporteres over lange strækninger, hvilket ofte sker ved brug af trykledninger. De lange opholdstider, samt manglende geniltning af spildevandet kan i mange tilfælde medføre dannelse af sulfid i spildevandet, hvilket kan skabe problemer for rørsystemet efter trykledningens udløb. Dette kan give problemer idet sulfid på svovlbrinte form kan mindske kloakkens levetid på grund af betonkorrosion. Ydermere kan svovlbrinte give lugtgener for omgivende miljø, samt i høje koncentrationer være livstruende for mennesker og dyr. Derudover kan transporten af spildevandet i trykledninger ofte være energikrævende idet der mange steder bliver brugt pumper der er dimensioneret til et større spildevandsflow end der er brug for at transportere.

Formålet med dette afgangsprøveprojekt var at undersøge hvilken indflydelse flowhastigheden har på sulfidproduktion i trykledninger, samt at undersøge to forskellige on/off pumpestrategiers indvirkning på sulfidproduktionen. Forsøgene blev udført på en pilot opstilling af en trykledning opstillet i et målebygværk i Frejlev.

Undersøgelserne af flowhastighedens indvirkning på sulfidproduktionen, viste at sulfidproduktionen var voksende jo højere flowhastighed forsøgene blev udført ved.

Undersøgelsen af de to pumpestrategier vidste at sulfidkoncentration blev mindre ved at pumpe med lav flowhastighed i en lang periode, end den blev ved at pumpe med høj hastighed i en kort periode.

English Abstract

Due to the centralisation of waste water treatment in Denmark, waste water must often be transported over large distances, which often takes place in pressure mains. The long retention times and the lack of reoxygenation of the waste water can in many cases prompt the formation of sulphide in the waste water following the pressure main. This is problematic because the sulphide, in the form of hydrogen sulphide, can reduce the lifetime of the sewer due to concrete corrosion. Moreover, the hydrogen sulphide can give rise to obnoxious smell in the surrounding environment, and can in high concentrations be life threatening to people and animals. Furthermore, the transportation of waste water in pressure mains can be energy intensive, because in many systems the pumps utilized have a greater flow rate capacity than needed for the transportation of the waste water.

The purpose of this thesis is to investigate the influence of the flow rate on the sulphide production in pressure mains, and to study the effects of two different on/off pumping strategies on the sulphide production. The experiments were carried out at a pilot installation at an inspection facility in Frejlev.

The investigation of the influence of the flow rate on the sulphide production showed an increase in sulphide production with increased flow rate.

The studies of the two pumping strategies showed an increased rate of sulphide production, when applying a high flow rate for a short period of time, compared to pumping at a low flow rate for a longer period of time.

Indhold

Forord.....	3
Resume.....	5
English Abstract.....	7
1. Indledning.	11
1.1 Sulfidproduktion i biofilm.	11
1.2 Sulfat og organisk stofs indvirkning på svovlbrinte dannelsen.....	13
1.3 pH og temperaturs indvirkning på sulfidproduktionen.	14
1.4 Anaerob opholdstid og areal/volume forhold.	15
1.5 Flow hastighedens indflydelse på sulfidproductionen.	15
1.6 Effekter af sulfidproduktion.	16
1.7 Bekæmpelse af sulfid i afløbssystemer.....	18
2. Problemformulering.....	19
3. Materialer og metoder.....	20
3.1 projektlokalitet.....	20
3.2 Forsøg opstilling.....	20
3.3 Opdyrkning af biofilm.	22
3.4 Forsøgsprocedure.	23
3.5 Forsøg med forskellig hastighed.	24
3.6 Forsøg med pumpestrategier.....	24
3.7 Bestemmelse af sulfidproduktions rate.....	25
3.8 Bestemmelse af diffusive grænselag.	26
3.9 Beregning og normalisering af data.	26
4. Resultater og diskussion.	27
4.1 Forsøgs med forskellige hastigheder.	27
4.2 Resultater af forsøg med forskellige pumpestrategier.	30
4.3 Virkelighed og model.	35
5. Konklusion.....	37
6. Litteraturliste.....	38
7. Appendiks.....	39
Sulfid bestemmelse.....	39

1. Indledning.

Sulfid problemer i afløbssystemer i Danmark har været et kendt fænomen siden midten af 1980'erne. Dette skyldes primært centraliseringen af spildevandsrensning, idet dette har medført lukning af mange mindre renseanlæg. Lukningen af de mange mindre renseanlæg har medført en længere transport af spildevand fra de mindre byer til byer med større renseanlæg. Transporten kræver i mange tilfælde brug af trykledninger, idet spildevand ikke kan transporteres ved hjælp af gravitationsledninger på grund af landskabets terræn forskelle. [Miljøstyrelsen 1988.] Spildevandet i pumpe-sumpe samt trykledninger bliver relativt hurtigt iltfrit (10-30 min.) [Hvitved-Jacobsen, 2002] dette skyldes den biologiske aktivitet og den manglende forgeniltning [miljøstyrelsen 1988.]. De iltfrie forhold er grundet i en række kemiske og mikrobielle processer, som forløber under forbrug af ilt. I pumpe-sumpe og dertil hørende trykledninger, hvor der kan være relativ lang tid mellem pumpestart, vil svovlbriendedannelsen blive større grundet i en længere anaerob opholdstid [Hvitved-Jacobsen, 2002]. Af energibesparende årsager har nogle pumpestationer i dag fået installeret frekvensomformere, hvilket giver mulighed for at ændre på pumpestrategien [Andersen et al, 2006]. Under anaerobe forhold fremkommer svovlbriente (H_2S) som et restprodukt efter en omsætning af sulfat og organisk stof. Denne omsætning foretages af sulfatreducerende bakterier som bruger sulfat (SO_4^{2-}) som elektronacceptor ved oxidation af organisk stof. Den dannede svovlbriente vil efter trykledningens udløb forårsage en række uønskede effekter afhængig af, hvor stor en mængde svovlbriente der er blevet produceret i trykledningen. Disse effekter kan fremkomme som lugtgener, korrosion af beton og metaller, samt have en toksisk effekt på mennesker og dyr ved tilstrækkelig høje koncentrationer. Sulfid i spildevandet kan derudover også påvirke den efterfølgende rensningsproces på renseanlæggene. Omfanget af problemer i forhold til svovlbriente koncentrationer er oplyst i tabel 1 nedenfor.

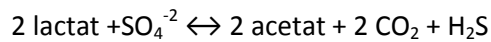
Tabel 1 viser omfanget af problemer i forhold til svovlbriente koncentrationer [Hvitved-Jacobsen, 2002].

Svovlbriente koncentration ($g S^* m^{-3}$)	Problem størrelse
<0,5	lille
0,5-2	mellem
2<	stort

I det følgende vil de vigtigste parametre, effekter og bekæmpelsesmetoder i forbindelse med sulfidproduktion i trykledninger blive kort beskrevet.

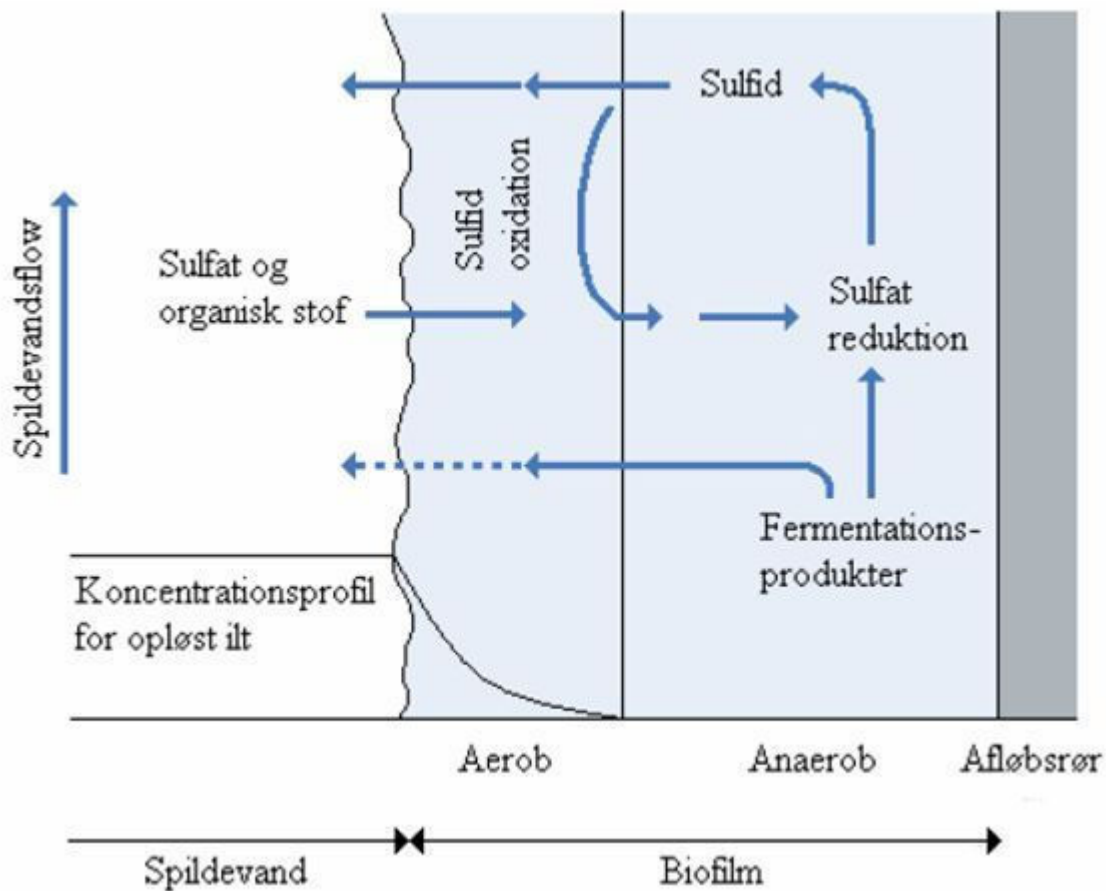
1.1 Sulfidproduktion i biofilm.

Sulfidproduktionen i trykledninger fremkommer hovedsageligt i den biofilm, der dækker indersiden af trykledningen. Der kan desuden være en sulfidproduktion i bundsediment, samt i mindre omfang i spildevandfasen på grund af løsrevne dele af biofilm, hvis disse skulle forekomme i trykledningen. Sulfid produceres af sulfatreducerende bakterier der lever under anaerobe forhold. Bakterierne omsætter opløst organisk stof, som derved kan diffundere ind i biofilmen under denne omsætning sker en reduktion af sulfat til svovlbriente. Nedenforstående ligning viser et eksempel med lactat som organisk stof på sådan en omsætning. [Miljøstyrelsen, 1988].



Ligning 1 viser en omsætning med sulfat og lactat til svovlbrinte og acetat. [miljøstyrelsen, 1988].

Sulfatreducerende bakterier kan udover sulfat også bruge andre oxiderede svovlforbindelser såsom sulfid (SO_3^{2-}) og thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) som substrat (elektronaccepter) [Miljøstyrelsen, 1988]. På figur 1 nedenfor ses hvorledes sulfidproduktionen i en biofilm forløber.



Figur 1 viser hvorledes sulfidproduktionen forløber i biofilm frit efter [hvitved-jacobsen, 2002].

Som vist på figur 1 diffunderer sulfat og organisk stof ind i biofilmen. I det anaerobe lag af biofilmen vil opløst organisk stof blive reduceret af sulfatreducerende bakterier eller fermenteret af andre bakterier til korte fede syrer. Dette er favorable for de sulfatreducerende bakterier da de både kan få energi ud fra det let omsættelige organiske stof og de korte fede syrer. Herefter vil det dannede sulfid enten blive oxideret tilbage til sulfat for igen at kunne indgå i sulfatrespiration eller diffundere ud i spildevandet [Hvitved-Jacobsen 2002][Miljøstyrelsen 1988].

Som vist på figur 1 er størstedelen af biofilmen anaerob, dette skyldes at ilt ikke kan nå at diffundere hele vejen gennem biofilmen inden den er forbrugt. Dette resulterer i at den indre del af biofilmen vil være helt anaerob, når al ilt og nitrat/nitrit er forbrugt. Grundet den lave ilt koncentration i spildevandet i trykledninger vil det aerobe lag i biofilmen ikke forekomme, hvilket resulterer i at al den dannede sulfid vil diffundere ud i spildevandet og koncentrationen af sulfid vil være højere. [miljøstyrelsen 1988][Hvitved-Jacobsen 2002].

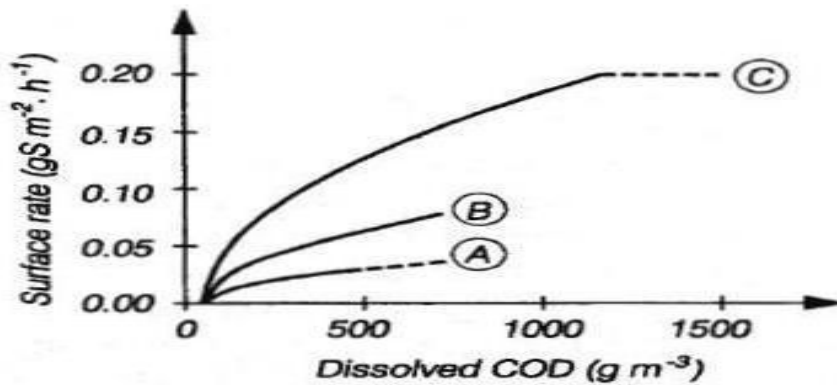
1.2 Sulfat og organisk stofs indvirkning på svovlbrinte dannelsen.

Dannelsen af sulfid kræver tilstedeværelsen af opløst organisk stof og sulfat i spildevandet. Der er i spildevandet indeholdt sulfat, hvilket er grundet i, at det er indeholdt grundvandet, samt det tilføres fra brugen af vaskemidler og specielle industrier. Grundvandet kan indeholde forskellige koncentration fra lokalitet til lokalitet. I dansk spildevand varierer sulfatkoncentrationen typisk mellem 20-50 mg $SO_4 - S/l$. Ses der på sulfat som en begrænsende faktor for sulfidproduktionsraten vil dette afhænge af biofilmen. Ved biofilm med en tykkelse $< ca. 0,1$ mm. vil begrænsningen opstå ved koncentrationer under ca. 0,1 mg $SO_4 - S/l$ i spildevandet. Ved biofilm med en tykkelse på ca. 0,5 mm. vil begrænsningen opstå ved ca. 5 mg $SO_4 - S/l$. Som tidligere beskrevet forekommer sulfat i dansk spildevand typisk i koncentrationer mellem 20-50 mg $SO_4 - S/l$ og regnes derfor ikke som en begrænsende faktor i danske afløbssystemer [miljøstyrelsen, 1988].

Grundet de anaerobe forhold i biofilm i trykledninger vil mængde og kvalitet af organisk stof have indflydelse på sulfidproduktionen. Sulfatreducerende bakterier udnytter organisk stof som kuldstof kilde i form af kortkædede fede syrer, alkoholer og aminosyrer. Disse stoffer indeholdes i spildevandet, men findes også i biofilmen som restprodukter fra andre bakterier. For at det organiske stof kan diffundere ind i biofilmen skal det være opløst, derfor kræver det en hydrolyse af det organiske partikulære stof før det kan diffundere ind i biofilmen, hvilket resulterer i at det kun er en begrænset del af det partikulære organiske stof der har indflydelse på sulfidproduktionen. Sammensætningen af det organiske stof afhænger af døgnvariationen samt hvilke industrier der er tilkøbt afløbssystemet, her tænkes på industrier med særlig højt COD-indhold i deres spildevand såsom levedsmiddel industrier. Er et afløbssystem tilkøbt sådanne industrier vil dette ofte bidrage til en højere vækstrate. Undersøgelser foretaget af (Per halkjær 1988) har vist, at i spildevand med et tilsat indhold af opløst substrat på over 400 mg/l er biofilmen fuldt penetreret. Ved sådanne koncentrationer af substrat vil sulfidproduktionsraten være uafhængig af substrat.

På figur 2 ses overfladeraten som funktion af spildevand indeholdt opløst COD.

Hydrogen Sulfide in Sewer Networks

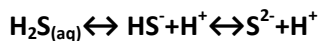


Figur 2 viser overfladeraten som funktion af opløst COD frit efter [hvitved-jacobsen, 2002].

Det ses af figur 2 (C) at overfladeraten følger en ½-ordens rate indtil biofilmen er fuldt penetreret, hvilket ud fra figur 2 (C) sker ved en koncentration af opløst COD på ca. 1200 g/m³ hvorefter den slår over i en 0-ordens rate.

1.3 pH og temperaturs indvirkning på sulfidproduktionen.

pH's indflydelse på svovlbrinte ligger ikke i dannelsen, men i hvilken form sulfidet er på. Dette skyldes en syrebaseligevægt mellem ikke dissocierede svovlbrinte (H₂S) og dissocierede svovlbrinte, hydrogen sulfid (HS⁻) og sulfid (S²⁻). Denne syrebaseligevægt gør at svovlbrinte udveksles mellem gas og vandfasen, afhængig af pH-værdien i spildevandet. Ligning 2 nedenfor viser syrebaseligevægten mellem H₂S, HS⁻ og S²⁻.



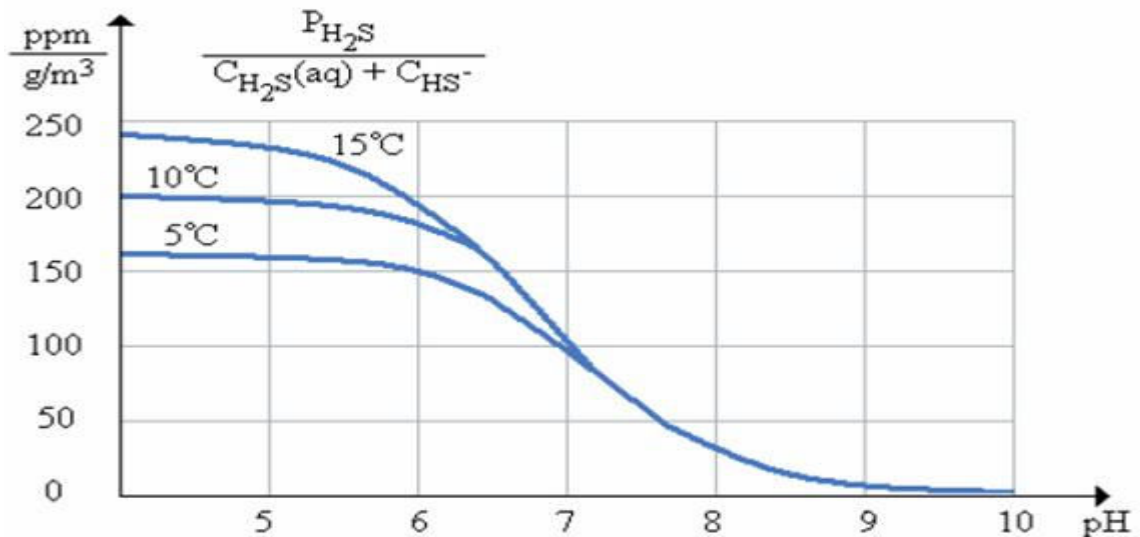
Ligning 2 viser syrebaseligevægten mellem H₂S, HS⁻ og S²⁻ [Hvidtved-jacobsen, 2002]

Ud fra ligning 2 udgør ligevægten mellem svovlbrinte og hydrogensulfid den vigtigste når man ser på afløbssystemer i Danmark idet pH i spildevandet skal være over 14 for at sulfid er dominerende [Miljøstyrelsen, 1988]. Ligevægten for udvekslingen mellem gas og vandfase afhænger udover pH også af temperaturen. Dette grundet i at gas og vandfasens svovlbrinte forhold udtrykkes af Henry's lov som kan ses i ligning 3 nedenfor [hvidtved-Jacobsen, 2002].

$$p_{\text{svovlbrinte}} = H_{\text{svovlbrinte}} * X_{\text{svovlbrinte}}$$

Ligning 3 viser udtrykket for Henry's lov, hvor P_{svovlbrinte} er patial tryk i atm. for svovlbrinte i gasfasen, H_{svovlbrinte} er Henry's konstant for svovlbrinte ved en given temperatur og X_{svovlbrinte} er molbrøken for svovlbrinte [hvidtved-Jacobsen, 2002].

Når der sker en temperatur stigning vil Henry's konstanten blive større og ligevægten blive forskudt mod gasfasen. se ligning 3 [miljøstyrelsen, 1988].



Figur 3 viser ligevægt koncentration af H₂S mellem gas og vandfasen ved forskellige temperaturer og pH [Hvitved-Jacobsen, 2002]

Udover syrebaseligevægten har temperaturen også indflydelse sulfidproduktionsraten. De sulfatreducerende bakterier øger deres omsætningsrate med en faktor 3-3,5 ved en temperatur stigning på 10 °C. Medtages diffusions hastigheden over membranen samt andre bakteriers indvirkning på sulfidproduktionen øges omsætningsraten kun med en faktor 2 [Hvitved-Jacobsen, 2002] og [Miljøstyrelsen, 1988]. Denne temperaturafhængighed bevirker at sulfidproduktionen i Danmark vil være mest kritisk i de varme sommer måneder [Miljøstyrelsen, 1988].

1.4 Anaerob opholdstid og areal/volume forhold.

Den tid spildevandet er udsat for iltfrie forhold benævnes som den anaerobe opholdstid. Længden af den anaerobe opholdstid, kan være afgørende for om sulfidproduktionen kommer op på et kritisk niveau. I en trykledning afhænger den anaerobe opholdstid af bl.a. ilt og nitrat/nitrit indholdet i spildevandet i indløbet, idet dette skal være opbrugt inden de anaerobe forhold vil eksisterer.

Udover ilt, nitrat/nitrit koncentration, afhænger den anaerobe opholdstid i trykledninger ved konstant flow, også af trykledningen diameter og længde. Opholdstiden stiger i takt med en større diameter på ledningen. Dette modvirkes dog af et mindre biofilmsareal pr. spildevands volumen, hvilket resulterer i en mindre volumenspecifikrate for sulfidproduktionen [Hvitved-Jacobsen, 2002].

1.5 Flow hastighedens indflydelse på sulfidproduktionen.

Sulfidproduktionen sker som tidligere nævnt hovedsagelig i biofilmen, og afhænger blandt andet af diffusionen af substrat ind i biofilmen, tykkelsen af biofilmen og det diffusive grænse-

lag. Det diffusive grænselag kan betragtes som det spildevand som ligger helt tæt op af biofilmen, hvilket ofte har en laminar strømning, og er det lag som substratet skal diffundere gennem, for at nå ind i biofilmen. Substrat diffusionen ind i biofilmen afhænger af turbelensen af spildevandet da denne er afgørende for hvor stor en mængde af substratet indeholdt i spildevandet der bliver tilgængelig for bakterier på trykledningens inderside og sediment. Biofilmens tykkelse samt dens diffusive grænselag er derfor afgørende for sulfidproduktionens omfang. Ved flowhastigheder over 0,8 m/sek. i trykledninger vil mængden af sediment være ubetydelig, og biofilmen være relativ tynd. Ved flowhastigheder over 0,8 m/sek. vil det diffusive grænselag desuden være relativ tyndt, hvilket gør det favorabelt for sulfat og opløst organisk stoffer at diffundere ind i biofilmen. I trykledninger med en flowhastighed under 0,8 m/sek. vil der sætte sig sediment i rørene og biofilmen vil være relativ tyk, dette vil give en højere biomassekoncentration i rørene, samtidig med det diffusive grænselag vil relativt tykt, hvilket gør det svært for opløst ilt og organiske stoffer at trænge ind i biofilmen [Hvitved-Jacobsen, 2002].

Ved transport af spildevand ved hjælp af pumpning, er spildevandet ikke i konstant bevægelse. Pumpningen er styret af spildevandsmængden, der tilstrømmer til pumpeumpen. Når denne er pumpet tom stoppes pumpningen i en periode. I mange tilfælde vil spildevandet stå stille i hovedparten af tiden. Generelt er der meget lidt viden omkring sammenhængen mellem sulfidproduktionen og flow.[Melbourne and metropolitan Board of Works, 1989]. Undersøgelser af Hartmann (1967) viste en sammenhæng mellem den biologiske reaktionsrate i biofilm og flowhastigheden. Undersøgelserne viste at den biologiske reaktionsrate faldt i takt med en lavere flowhastighed, dette kan tilskrives diffusionen af næringsstoffer til biofilmen, hvilket også må kunne antages for de sulfatreducerende bakteriers reaktionsrate.

Som tidligere beskrevet er brugen af frekvens omformere flere steder blevet taget i brug på grund af energibesparelse. I Håndbog i energibesparelser(PSO, 2006) er der vist, at en pumpestation der går over til frekvensformerdrift kan mindske antallet af pumpestarter væsentlig. Konsekvensen heraf vil dog være at pumpehastigheden reduceres væsentligt i perioder af døgnnet. Der udover koster det energi at starte og stoppe en pumpe. Ydermere giver det også en mulighed for at undgå de håre on/off starter og i stedet kører med bløde on/off starter(30-120 sek.) hvilket er skånende for bl.a. pumpe motor og komponenter i eltavler, samt reducere eller helt fjerne trykstød og dermed forlænge trykledningens levetid. Det vigtigste ved brug af frekvensomformer når der ses på flowhastigheder og sulfid er at brugen af frekvensomformer gør det muligt at regulere på flowhastigheden.[PSO, 2006].

1.6 Effekter af sulfidproduktion.

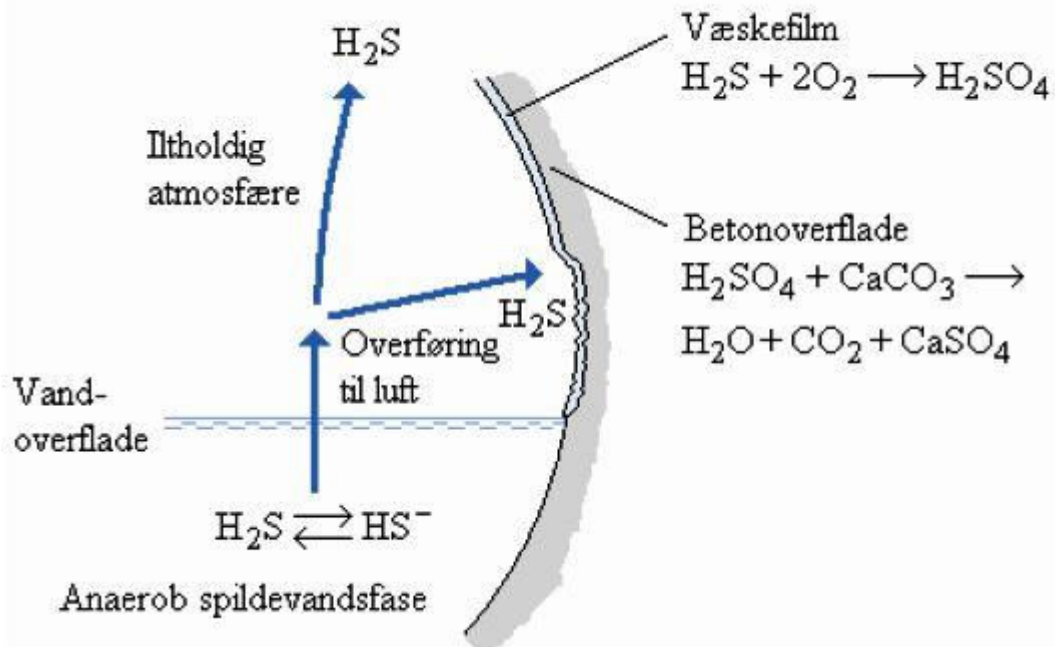
Som tidligere beskrevet kan der forekomme nogle negative effekter i forbindelse med sulfidproduktion i afløbssystemer. I tabel 2 nedenfor er der oplyst de vigtigste effekter angående lugt og sundhedsmæssige effekter af H₂S ved given koncentration i atmosfæren.

Tabel 2 viser lugt og sundhedsmæssige effekter ved givne koncentrationer i atm.[Hvitved-jacobsen, 2002].

Effekter	Koncentrationer i atm. (ppm)
Lugtgrænse	0,1-0,2
Ubehagelig lugt	3-5
Hygiejnisk grænseværdi pr. arbejdsdag	10
Alvorlig synspåvirkning	50-100

Inaktivering af lugtesanser	150-250
Livsfarlig væskesamling i lungen	300-500
Stærk påvirkning af nervesystemet og død	500-1000
Umiddelbart respirationsstop og død	1000-2000

Udover generne oplyst i tabel 2 ovenfor kan der i gravitationsledninger efter udløb fra trykledninger forekomme korrosion af betonrørene. Dette skyldes at H_2S i atmosfæren kan absorbere til den fugtige overflade på indersiden af betonrøret, og ved bakterielt eller kemisk hjælp blive iltet til svovlsyre (H_2SO_4). Betonens alkalinitet ($CaCO_3$) kan efterfølgende neutralisere svovlsyren. Dette resulterer i at betonoverfladen nedbrydes til gips ($CaSO_4$) [Miljøstyrelsen, 1988]. Korrosionen kan i visse tilfælde overstige 4-5 mm. pr. år [Mori et al., 1991.] Figur 4 nedenfor viser princippet i betonkorrosion.



Figur 4 viser princippet i betonkorrosion [Hvitved-jacobsen, 2002][Miljøstyrelsen, 1988].

I tilfælde hvor der er sulfidproduktion bør komponenter i elektriske anlæg være beskyttet, idet svovlbrinte i luften kan reagere med en række metaller under dannelse af tungtopløselige sulfider. Det er derfor vigtigt at styre og reguleringsanlæg i pumpestationer er beskyttet mod svovlbrinteholdig atmosfære.

Sulfid kan på flere måder indvirke på rensningsprocesserne på rensesanlæggene. H_2S benyttes som substrat af trådformede bakterier såsom *Thiothrix* og *Beggiatoa*, hvilket kan det give problemer i forbindelse med sedimentation af slammet, Dette kan resultere i en større slamflugt fra rensesanlægget ud i recipienten. [Miljøstyrelsen, 1988].

1.7 Bekæmpelse af sulfid i afløbssystemer.

Der er benyttet flere forskellige metoder til bekæmpelse af svovlbriente i afløbssystemers med sulfid problemer, såsom tilsætning af luft, ren ilt og nitrat for at nedsætte de anaerobe forhold i spildevandet, eller kemisk udfældning ved tilsætning af jernsulfat, hvorved den dannede sulfid bindes kemisk. Der kan også benyttes en rensning af trykledningen ved at regelmæssigt kører en rensegris gennem trykledningen som derved fjerner en stor del af den sulfidproducerende biofilm, hvorved sulfidproduktionen kan holdes nede.[Hvitved-Jacobsen, 2002].

2. Problemformulering.

Sulfidproduktion i forbindelse med brug af trykledninger til transport af spildevand over lange distancer, er et udbredt problem. På trods af problemets udbredelse er der meget lidt viden om hvordan pumpehastigheden påvirker svovlbrintedannelsen. Brug af frekvensformerdrift af trykledninger giver mulighed for at regulere på den flowhastighed spildevandet bliver pumpet med.

Ovenforstående leder frem til følgende problemstilling:

- Hvordan påvirker Flowhastigheden svovlbrintedannelsen i trykledninger?
- Hvad er effekten på svovlbrinteproduktion ved forskellig pumpe strategier?

3. Materialer og metoder

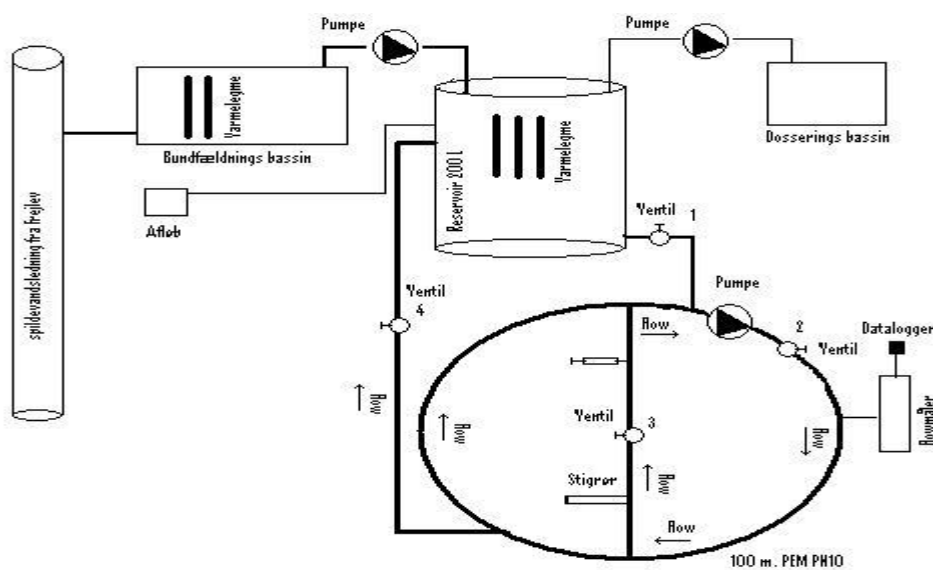
Ovenstående problemstilling vil blive undersøgt ved udførelse af eksperimentelle undersøgelser af sulfidproduktionen i en pilotskala trykledning. I de følgende afsnit vil valg af projektlokalitet og materialer samt metoder til de, i projektet udførte forsøg blive beskrevet.

3.1 projektlokalitet

I nærværende projekt blev der lavet en model af en trykledning, samt tilhørende reservoir til skala forsøg. Opstillingen til skala forsøget blev opstillet i et målebygværk i Frejlev sydvest for Aalborg. Frejlev har et indbyggertal omkring 2000 indbyggere [Hvitved-Jacobsen og Scaarup-Jensen, 2004] Byen har kun enkelte erhversbebyggelser og består primært af privat bebyggelse. 67% af byens kloaksystem er fælles kloakeret og omkring 33% separat kloakeret [Vollertsen et al, 2002] Spildevandet består hovedsagelig af husspildevand. Valget af denne lokalitet er grundet i, at der i målebygværket er mulighed for at tappe frisk spildevand fra ledningssystemet over i forsøg opstillingen. I de følgende afsnit vil materialer og metoder til de, i projektet udførte forsøg blive beskrevet.

3.2 Forsøg opstilling

Forsøgene blev lavet i en pilotopstilling som ses på figur 5 nedenfor.



Figur 5 viser en skitse af den anvendte forsøgsopstilling.

I tabel 3 ses specifikationer for den anvendte forsøgsopstilling.

Tabel 3 viser specifikationer for trykledningen i forsøgsopstilling.

A/V Forhold i trykledning	Vol. trykledning	Længde trykledning	Rør dia- meter udvendig	Rør dia- meter indvendig	Vol. reservoir	Vol. Bundfældnings bassin
m ⁻¹ .	L.	m.	mm.	mm.	L.	L.
125	80	100	40	32	200	60

Forsøgs opstillingen bestod af en 100 m trykledning af PEM PN10 rør. Til trykledningen var monteret et 200 L reservoir som blev forsynet med spildevand fra et 60 L bundfældningsbassin ved brug af en forsyningspumpe (TOTTON PUMPS NEMP 50/7). Fra bundfældningsbassinet blev der med faste intervaller overført frisk spildevand til reservoir fra Frejlev opland. I toppen af reservoiret var der lavet et overløb der sørgede for at en del af spildevandet i reservoiret blev udskiftet, når der blev tilført frisk spildevand. I bundfældningbassin og reservoir var der neddykket varmelegemer. Ydermere var der til reservoiret tilkoblet en dosseringspumpe, der gjorde det muligt at dosere substrat. På rørstykket der forbandt reservoir med trykledningen var der monteret en ventil (1) der gjorde det muligt at justere tilførslen af spildevand til trykledningen. Efter ventil (1) var der monteret en pumpe (TOTTON PUMPS NEMP 50/7). Efter pumpen var der igen monteret en ventil (2) og et Flowmeter (Siemens SITRANS FM MANGFLO) det gjorde det muligt at justere flowet i trykledning. Efter flowmåleren var der monteret et T-kryds hvis efterfølgende rør gjorde det muligt at recirkulere gennem eller udenom reservoiret ved hjælp af to ventiler (3 og 4) På det rør der førte flowet uden om reservoiret var det monteret et stigrør der blev brugt til at til udskiftning af spildevand i systemet og til substrat til sætning når der blev kørt forsøg. Efter ventil nr. 3 var det ført en kanyle ind i trykledningen til prøveudtagning.



Figur 6 viser forsøgs opstillingen i målebygværket i Frejlev.

Efter forsøgsopstillingen var opstillet blev pumpes ydeevne bestemt ved at indstille flowet med ventil nr. 2 og der blev beregnet forskydningsspænding ved forskellige flow hastigheder resultaterne kan ses i tabel 4 nedenfor. For beregninger se CD-bilag 3.

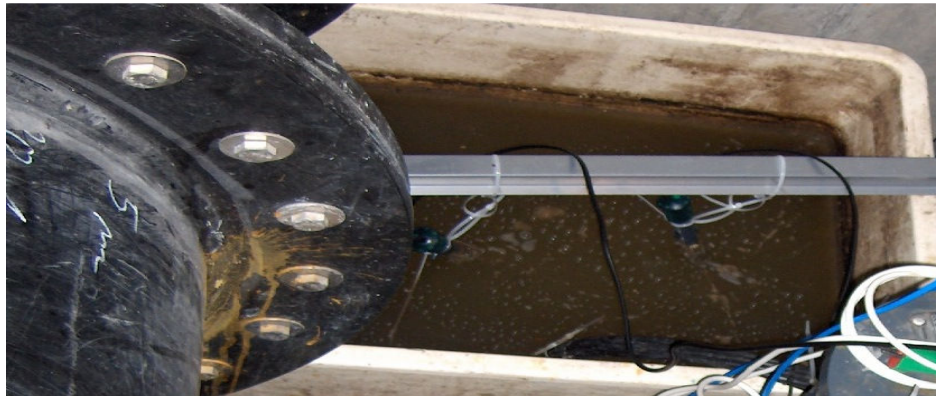
Tabel 4 viser eksempler på forskydningsspænding samt Reynolds tal i trykledningen ved forskellige flowhastigheder.

Flow (l/time)	Flowhastighed (m/sek)	Flowhastighed (m/time)	Forskydningsspænding (N/m ²)	Reynolds tal. (-)
2620,8	0,906	3259	6,1	7240
1900,8	0,656	2364	3,3	5250
1360,8	0,47	1692	1,7	3760
630	0,217	7833	0,4	1740

3.3 Opdyrkning af biofilm.

Biofilmen blev opdyrket over en periode på en måned, ved at lade spildevand køre igennem trykledning og reservoir ved max flow (2620,8 l/time), hvilket svarer til en forskydningsspænding på 6,1 N/m² (jf. tabel 4.) hvilket efter Winther *et al.* (2006) skulle være stort nok til at undgå sedimentafsætning i trykledningen, idet der anbefales en forskydningsspænding på ca.1,5 N/m² ved brug af trykledninger af plastrør. Der blev en gang i timen tilført 18 l. frisk spildevand fra bundfældningsbassinet ved hjælp af en forsyningspumpe der var indstillet til at pumpe i 30 sek. Hvilket gav spildevandet en opholdstid på 15,5 timer i systemet. På grund af en defekt kompressor, der skulle åbne for en ventil, der førte frisk spildevand over i bundfældningsbassinet stod biofilmen /systemet i flere dage uden tilførsel af frisk spildevand, hvilket sammen med et fald i temperatur gjorde at der ikke kunne måles nogen form for sulfidproduktion, om dette skyldes at de sulfatreducerende bakterier ikke har været aktive på grund af manglende næring samt fald i temperatur eller om biofilmen i trykledningen var blevet re-

vet løs af røret af vides ikke. Dette skete efter en måned på et tidspunkt hvor biofilmen næsten var dyrket. For at få sulfidproduktionen i gang igen, blev der til reservoiret tilkoblet en doseringspumpe der kontinuert doserede 400 ml. melasse hen over døgnet. Ydermere blev der sat tre varmelegemer i reservoir og to i bundfældningsbassinet, så temperaturen på spildevandet der kørte i systemet var på ca. 15-18 °C. Efter 8 dage begyndte der igen at være et målbart indhold af sulfid, hvorefter doseringen af melasse blev stoppet. Varmelegemerne blev forsat brugt gennem resten af forsøgsperioden. Nedenfor ses et billede af de to varmelegemer i bundfældningsbassinet.



Figur 7 viser de to varmelegemer nedsænket i bundfældningsbassinet

3.4 Forsøgsprocedure.

- Før hver forsøg blev startet blev spildevand i reservoir og trykledning uskiftet ved at åbne for hanen på stigrøret. På samme tid blev ventil nr. 3 og 4 lukket. Efterfølgende blev der pumpet et volumen på ca. 400 L frisk spildevand gennem systemet for at sikre at trykledning samt reservoir havde fået hele deres volumen fyldt med frisk spildevand.
- herefter blev ventil 1 lukket og ventil 3 og 4 åbnet, hvorved reservoiret blev bypass'et. Grunden til at ventil 4 blev åbent var for at undgå der blev suget luft ind i systemet når der blev taget prøver ud. Derefter blev ventil 2 indstillet til det flow man ønskede at kører forsøget ved.
- Ved forsøg med substrat tilsætning blev den ønskede mængde substrat tilsat via stigrøret (se billede figur 8 nedenfor) og der blev efterfølgende fyldt ca. 2 L frisk spildevand ned gennem stigrøret for at sikre at alt substrat kom helt ind i trykledningen
- Straks efter substrat tilsætning blev der taget en prøve ud. Prøveudtagningen foregik med en 2 ml. engangssprøjte (se figur 8 nedenfor)
- Efterfølgende blev der udtaget prøver efter ønskede intervaller.
- Der blev målt temperatur inden hvert forsøg blev sat i gang.



Figur 8. På billedet til venstre ses prøveudtagning og til højere ses substrat tilsætning

Analysen til bestemmelse af sulfidkoncentrationen blev udført efter Cline (1969). Metoden vil nærmere blive beskrevet i appendiks 1. Yderligere kan beregninger af sulfidkoncentration, samt sulfidproduktionsraten ses i CD-bilag 4 og 5.

3.5 Forsøg med forskellig hastighed.

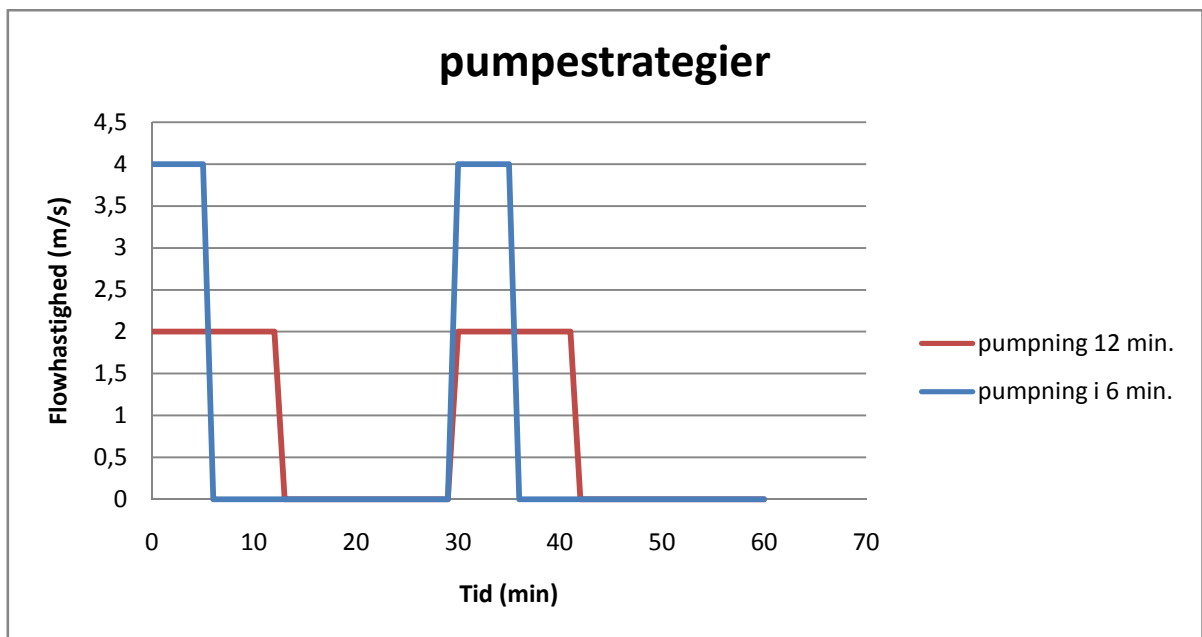
Til undersøgelse af de hydrauliske forholds indflydelse på svovlbrintedannelsen blev der kørt forsøg med forskellige flowhastigheder. Forsøgene blev udført som beskrevet i afsnit 3.4.

Der blev tilsat overskud af substrat ca. 1 gr. glukose pr. liter spildevand for at sikre at substrater ikke var en begrænsende faktor således der kunne forventes en konstant produktionsrate under forsøg jf figur 2. Tidligere undersøgelser har vist at glukose er et godt substrat til bakterier der lever i de fleste typer af spildevand[Nielsen *et al.* 1992]. Der blev straks efter substrat tilsætningen udtaget en prøve til bestemmelse af svovlbrintedannelsen. Efterfølgende blev der udtaget en prøve hvert 10 min. over de næste 150 min. forsøget stod på.

3.6 Forsøg med pumpestrategier.

Der blev laver undersøgelser af to forskellige pumpestrategiers indflydelse på sulfidproduktion i en trykledning. Formålet med de to strategier er og undersøge hvilken af strategierne der vil give den mindste sulfidproduktion, da denne som beskrevet i afsnit (1.5) påvirker det omgivne miljø efter trykledningen. De to pumpestrategier blev simuleret som en on/off pumpestrategi som er den mest anvendte i trykledninger i dag. Af figur 9 ses de to følgende pumpestrategier.

- Pumpestrategi 1
Der blev pumpet 6 min ved max hastighed hver 30 min.
- Pumpestrategi 2
Der blev pumpet 12 min ved $\frac{1}{2}$ max hastighed hver 30 min.



Figur 9 viser en skitse af to on/off pumpestrategier over en 60 min. Periode.

Ved start af hvert forsøg blev der tilsat overskud af substrat ca. 1 gr glukose pr liter spildevand for at sikre at substrat ikke var en begrænsende faktor (jf. 1.2) I disse forsøg blev pumpen on/off starten manuelt. Der blev udtaget en prøve til bestemmelse af sulfidproduktion omkring 30 sek. før pumpningen blev stoppet mens spildevandet stadig var i bevægelse. Forsøg og bestemmelse af sulfidproduktionen blev udført som beskrevet i afsnit 3.4 og 3.5.

3.7 Bestemmelse af sulfidproduktions rate.

Sulfidproduktionsraten blev bestemt ud fra de målte sulfidkoncentration som blev udført efter metoden beskrevet i appediks 1. Sulfidkoncentrationerne blev plottet som funktion af tiden, hvor efter det blev lavet en tendenslinje af typen $ax+b$ hvor fra raten kan beskrives ud fra hældning af linjen som a . for yderlige beregninger se CD-bilag 5. Ydermere blev sulfidproduktionsraterne korrigeret efter ligning 4

$$K_2 = K_1 * \alpha^{(T_2 - T_1)}$$

Ligning 4 beskriver en temperatur korregering af en ratekonstant [Hvitved-Jacosen, 2002.]

Hvor:

- K_2 = Den temperatur korrigerede sulfidproduktionsrate.
- K_1 = Den ratekonstant beregnet ved temperaturen T_1
- T_1 = Temperaturer af spildevandet da forsøget blev lavet.
- T_2 = Den temperatur der ønskes at korrigere til.
- α = Temperatur koefficient.

For at se nærmere på beregninger se CD-bilag 5.

3.8 Bestemmelse af diffusive grænselag.

Det diffusive grænselag er nogenlunde sammenfaldende med det laminare grænselag (viskose vægslag), der opstår ved turbulent strømning [Wanner og Gujer, 1986]. Tykkelsen kan beregnes med ligning 5 [Rouse, 1996]

$$L_L = 11,6 * v * \rho^{(0,5)} / \tau^{(0,5)}$$

Ligning 5 beskriver tykkelsen af det diffusive grænselag [Rouse, 1996]

hvor

- L_L = Tykkelsen af det laminare sublayer.
- v = Viskositeten af vand.
- τ = Forskydningsspændingen.
- ρ = Densiteten af vand.

For beregninger se CD-bilag 1.

Ved stillestående spildevand vil opblandingen af spildevandet være minimal og der vil opstå en koncentrationgradient fra centrum af røret ud mod biofilmen. Det diffusive lag antages således at være lig med rør diameter under sådanne forhold.

3.9 Beregning og normalisering af data.

Til at sammenligne de målte sulfidkoncentrationer fra pumpestrategierne er der beregnet sulfidkoncentrationer ud fra et målt datasæt fra et forsøg med kontinuert pumpning. De beregnede og målte data er derefter normaliseret for at kunne undersøge om det er muligt at estimere sulfidkoncentrationer ved en pumpestrategi ud fra datasæt med sulfidkoncentrationer fra et forsøg lavet med kontinuert pumpning.

Sulfidproduktionsraten ved forskellige flowhastigheder er blevet beregnet med prognosefunktionen i excel, som laver en lineær regression af et datasæt også derefter beregner en ny y-værdi for en given x-værdi, hvilket derfor kan bruges til at bestemme en sulfidproduktionsrate i forhold til en bestemt hastighed, dette er dog under antagelse af en lineær udvikling af sulfidproduktionsraten.

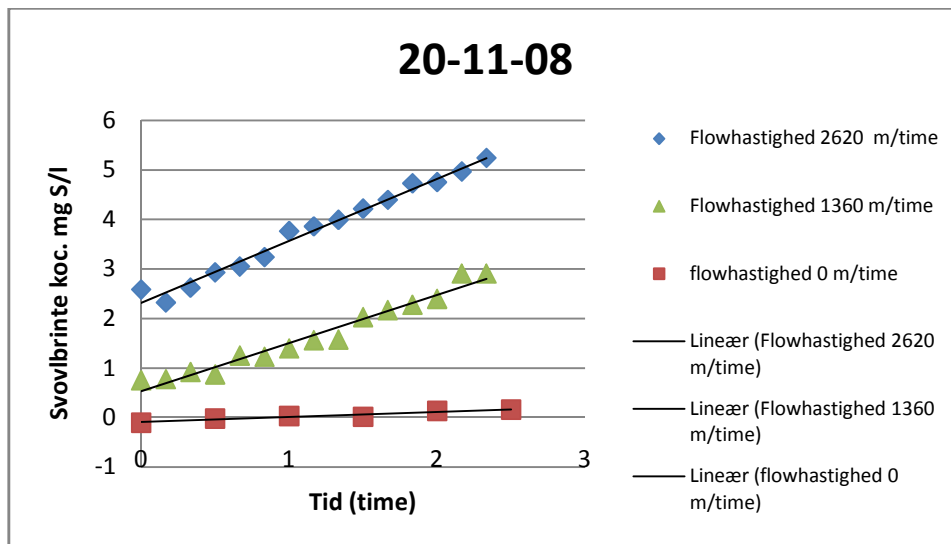
4. Resultater og diskussion.

Formålet med projektet var, at undersøge flowhastighedens indvirkning på sulfidproduktionen, samt at undersøge sulfidproduktionen ved forskellige pumpestrategier. Idet følgende vil resultater blive præsenteret og diskuteret.

Der blev i starten af forsøgsperioden vejet et rørstykke, med henblik på bestemmelse af biofilmstykkelsen, men efter manglende spildevands tilførsel, på grund af defekt kompressor, blev biofilmen revet af, hvilket har resulteret i målingerne ikke er brugbare. Der forventes dog at biofilmen har været relativ tynd, i det biofilmen er opdyrket ved et flow på ca. 0,90 l/s og en forskydningspænding på 6,12 N/m². Jf. afsnit 1,6 og 3,3.

4.1 Forsøg med forskellige hastigheder.

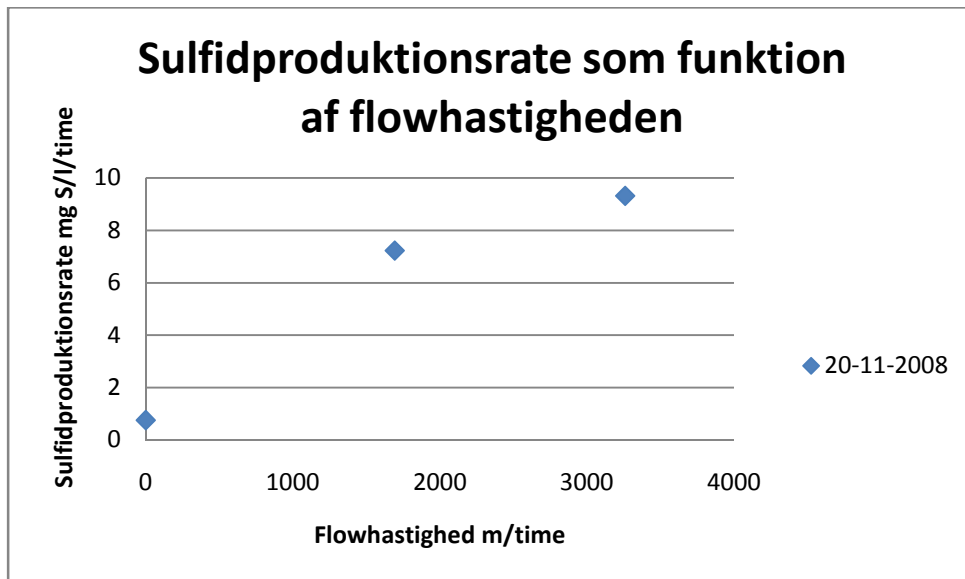
I undersøgelsen af flowhastighedens indvirkning på sulfidproduktionen i en trykledning er der lavet forsøg med forskellige hastigheder. På figur 10 ses resultaterne for forsøg lavet den 20-11-08 med hastigheder på 2620, 1360 og 0 m/time. Beregninger ses i CD-bilag 5.



Figur 10 viser udviklingen i sulfidkoncentration over tid ved hastigheder på 2620 og 1360 samt 0 m/time.

På figur 10 ses, at sulfiddannelsen foregår hurtigere ved højere hastighed. Udviklingen i sulfid som funktion af tiden er lineær, hvilket var forventet, idet substratet ikke var begrænsende. Ud fra figur 10 ses det, at sulfidkoncentration fra start ikke er det samme. Dette kan skyldes at der har været sulfid bundet i biofilmen fra foregående forsøg, som kan være blevet frigivet i starten af det nye forsøg, når spildevandet er blevet skiftet. Dette stemmer også over ens med rækkefølgen, hvormed forsøgene er lavet d.20-1-08, hvor det første forsøg blev lavet med en flowhastighed på 0 m/time, hvorefter der blev lavet et forsøg med en flowhastighed på 1360 m/time efterfulgt af et forsøg med en flowhastighed på 2620 m/time

På figur 11, ses sulfidproduktionsraten som funktion af flowhastigheden, for forsøgene i figur 10. Beregninger ses i CD-bilag 5.

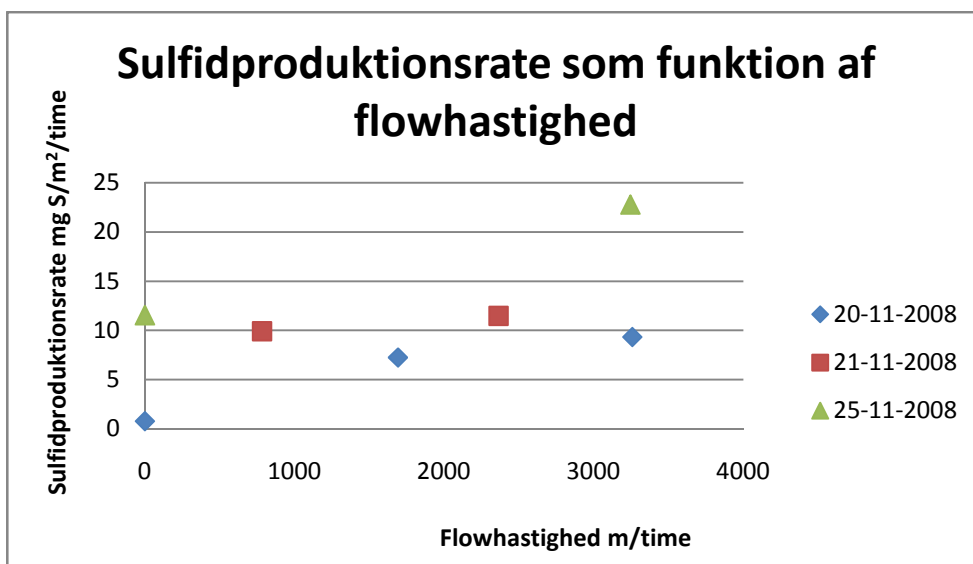


Figur 11 Viser sulfidproduktionsraten som funktion af flowhastigheden af forsøg lavet d. 20-11-08.

Figur 11 illustrere sammenhængen mellem sulfidproduktionsraten i forsøgene vist i figur 10. Tilsvarende forsøg blev gentaget over en periode med forskellige flowhastigheder.

Undersøgelserne er foretaget inden der var etableret en moden (steady state)biofilm. Der blev således observeret en betydelig variation fra dag til dag af sulfidproduktionsraten, hvor tendensen var, at sulfidproduktionsraten steg i løbet af prøvetagningen.

På figur 12 ses sulfidproduktionsrater fra flere forskellige dage, hvilket har gjort det umuligt at lave forsøgene under ens forhold. Det var således ikke mulig, at reproducere forsøgene med samme resultater. Alle forsøg viste dog samme tendens med stigende sulfidproduktionsrate som funktion af flowhastigheden. Beregninger ses i CD-bilag 5.



Figur 12 viser sulfidproduktionsraten som funktion af flowhastigheden fra forsøg lavet på tre forskellige dage.

Af figur 12 ses det, at der er en variation i sulfidproduktionsraten i dagene hvor der er blevet lavet forsøg, hvilket kan skyldes, at biofilmen på dette tidspunkt stadig har været under vækst,

så biofilmen tykkelse er vokset over perioden hvor forsøgene, fra figur 12 er blevet lavet. Om der er en lineær sammenhæng mellem flowhastighed og sulfidproduktionen vides ikke. På grund af dagsvariationen er det ikke mulig at sammenligne resultaterne og påvise om sammenhængen er lineær, eller følger en mætningskinetik. Af figur 12 ses samme tendens, idet sulfidproduktionsraten generelt stiger ved øget flowhastighed.

Ud fra figur 12 ses det, at maksimalraten over forsøgsperioden ligger omkring 22 mg S/m²/time, hvilket stemmer godt overens med en undersøgelse af virkelige trykledningssystemer udført dansk husspildevand af Nielsen (1998) viste en maksimal sulfidproduktionsrate på ca. 22,5 mg S/m²/time.

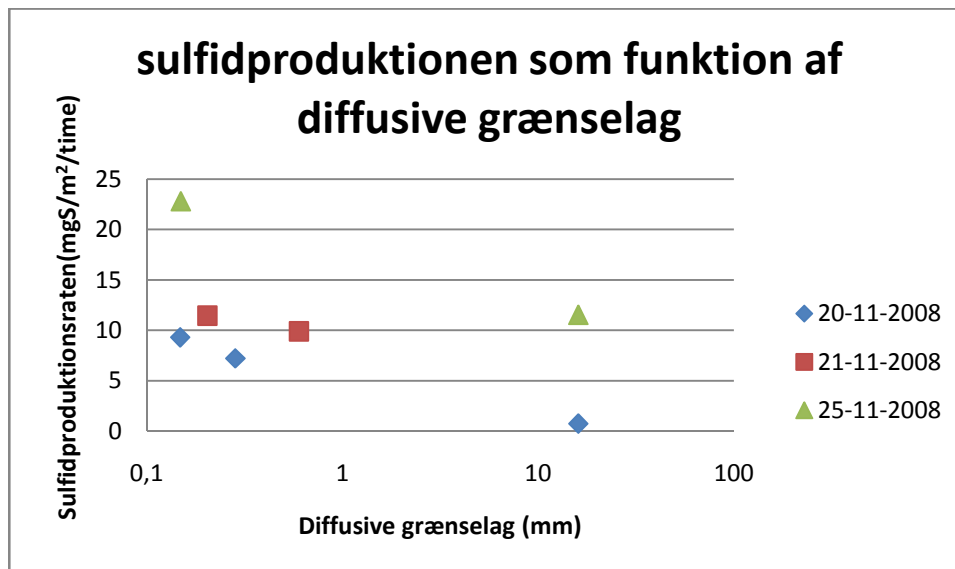
I tabel 5 ses Reynolds tal og sulfidproduktionsratene, samt deres tilhørende forskydnings-spændinger og flowhastigheder for forsøgende i figur 12.

Tabel 5 viser sulfidproduktionsraten, samt Reynolds tal ved tre flowhastigheder fra forsøgene vist i figur 12.

Dato for forsøg	Flowhastighed (m/time)	Forskydningsspænding (N/m ²)	Reynolds tal [-]	Strømnin g	Sulfidproduktionsrate (mg S/m ² /time)
20-11-08	3260	6,1	7240	Turbulent	9,3
25-11-08	3250	6	7210	Turbulent	22,8
21-11-08	2360	3,3	5250	turbulent	11,5
20-11-08	1690	1,7	3760	turbulent	7,2
21-11-08	630	0,4	1740	turbulent	9,9
25-11-08	0	0	0		11,5
20-11-08	0	0	0		0,8

Ud fra tabel 5 og figur 12 ses, at sulfidproduktionsraten stiger når hastigheden på spildevandet øges. Holder (1994) har udført forsøg, foretaget i en roterende tromle reaktor, og undersøgt sulfidproduktionsratens afhængighed af Reynolds tal. Forfatteren konkluderede, at der for Reynolds tal mellem 0 og 2000 vil være en stigende sulfidproduktionsrate, og for Reynolds tal over 2000 en konstant rate. Ses der eksempelvis på data fra d. 20-11-08, i tabel 5, fremgår det at sulfidproduktionsraten er stigende, hvorfor resultaterne ikke stemmer overens med (Holder 1994). Der ses dog samme tendens som Holder (1994) beskriver, idet sulfidproduktionsraten stiger mere mellem det første og det andet datapunkt end mellem det andet og det tredje datapunkt. Når der ses på resultaterne fra d. 21-11-09 og d. 25-11-09, viser de ikke samme tendens, idet der kun er to datapunkter fra de pågældende dage. Generelt er der en stor usikkerhed i tendensen for alle forsøgende, idet der kun to og tre data punkter, hvilket resulterer i at tendensen bliver lineær.

Den stigende sulfidproduktionsrate ved øget spildevandshastighed ligger til grund i, at det diffusive grænselag mindskes, idet forskydningsspændingerne øges. Herved nedbringes den tid det tager for substratet at komme fra spildevandsfasen og ind i biofilmen. Dette stemmer overens med erfaringer gjort af De Beer et al. (1996), som også beskriver, at det diffusive grænselag bliver mindre ved en forøgelse af spildevandshastigheden, hvorved overførselsraten af substrater, fra spildevandsfasen til biofilmen, forløber hurtigere. Det kan derfor forventes, at der er en vis sammenhæng mellem sulfidproduktionsraten og tykkelsen af det diffusive grænselag. På figur 13 ses sulfidproduktionsraten som funktion af tykkelsen af det diffusive grænselag. Beregninger ses i CD-bilag 1.



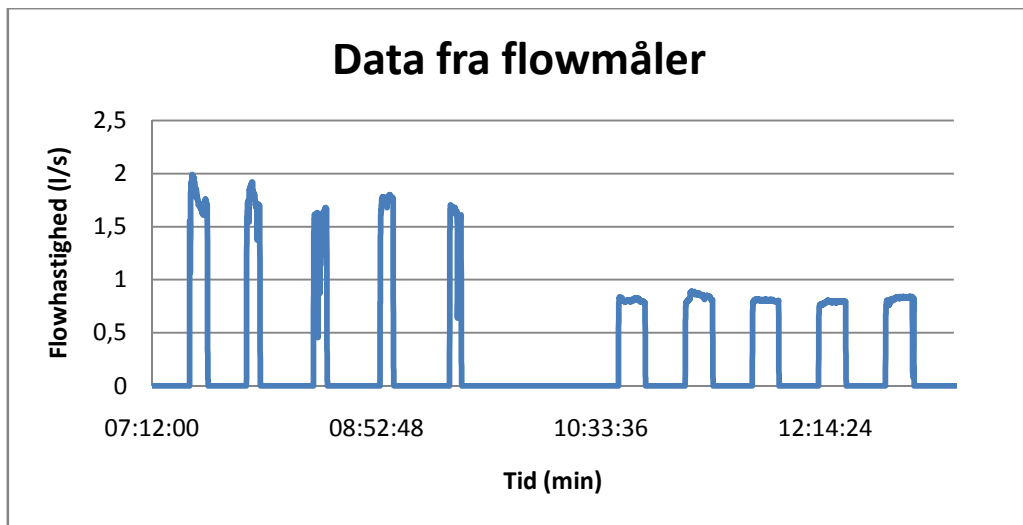
Figur 13 viser sulfidproduktionen som funktion af det diffusive grænselag

Ud fra figur 13 ses, at sulfidproduktionen falder ved en øgelse i tykkelsen på det diffusive grænselag. Dette stemmer godt overens med Hvitved-Jacobsen (2002) og De Beer et al. (1996) der beskriver, at det difussive grænselag vil blive tyndere i takt med højere flowhastighed, hvilket giver bedre mulighed for substrater til at trænge ind i biofilmen. Dermed forbedres vilkårene for de sulfatreducerende bakterier for at tilkomme sig næring, hvilket vil resulterer i en højere sulfidproduktion.

4.2 Resultater af forsøg med forskellige pumpestrategier.

Der er lavet forsøg med pumpestrategier, hvor der er pumpet i korte perioder med høj hastighed og lange perioder med lav hastighed. Grundet i små udsving i flowhastigheden, er der midlet over de målte data fra flowmåleren. På figur 14, ses et eksempel på måledata fra d. 30-11-08, hvor der blev pumpet med to forskellige pumpestrategier, hhv. 6 min pumpning og 12 min pumpning hver halve time. Som det ses af figur 14, er der små udsving i flovhastigheden i pumpeperioderne. Dette kan muligvis grundes i at bundfældningsbassinet kun har haft et volumen på 60 L desuden bliver der udskiftet et volume på ca. 400 L spildevand, inden start af hvert forsøg, hvorfor en stor del af spildevandet ikke opholde sig længe nok i bundfældningsbassinet til, at der når at ske en tilstrækkelig bundfældning. Dette kan resultere i, at der bliver

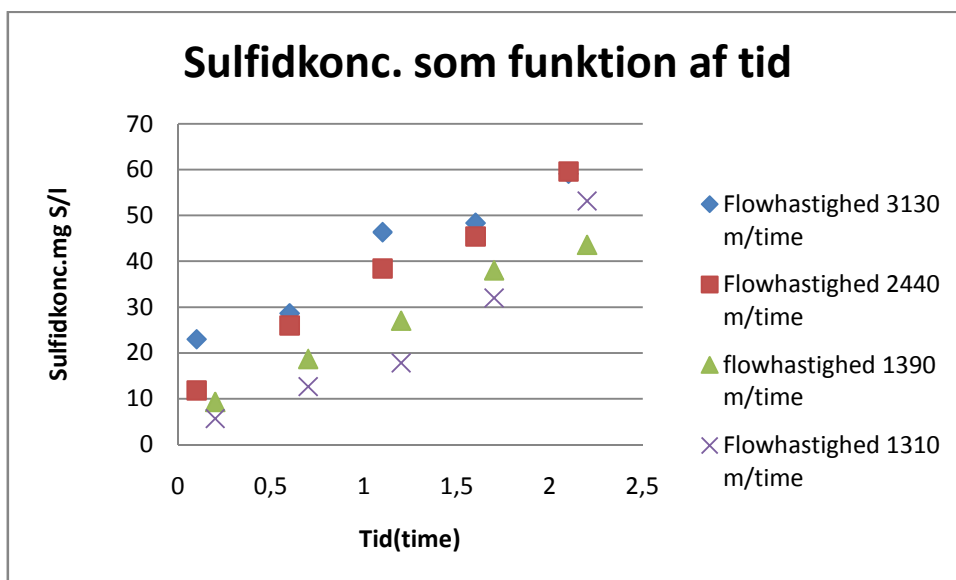
overført en del materiale over i pumpen, som under forsøget kan sætte sig i trykledningen, og dermed påvirker flowet under forsøget.



Figur 14 viser data fra flowmåler fra forsøg d. 30-11-08

Pumpningerne har været tidsstyret over en periode på 30 min hvor der har været pumpet i 6 og 12 min, og derefter pumpestop i 24 og 18 min. Pumpestrategierne fremgår mere detaljeret af figur 9 i afsnit 3.6.

I undersøgelsen af de to pumpestrategiers indvirkning på sulfidproduktionen i en trykledning blev der lavet forsøg med pumpetider på 6 og 12 min for hver halve time. I figur 15 ses sulfidproduktionen som funktion af tiden. Beregninger ses i CD-bilag 2.



Figur 15 viser sulfidkoncentrationen som funktion af tiden

Ud fra figur 15 ses det, at sulfid koncentrationen bliver større, når der pumpes ved højere flowhastigheder i kortere perioder. Ydermere ses der en koncentrationsforskydelse i starten af forsøget med en flowhastighed på 3130 m/time. Dette kan der være en fejl, idet der kan være blevet frigivet sulfid i starten af forsøget, hvis biofilmen skulle have indeholdt noget, der ikke

var blevet frigivet fra sidste forsøg. Dette er dog blevet forsøgt at undgå ved, at skifte hele spildevands volumet inden der er startet nyt forsøg.

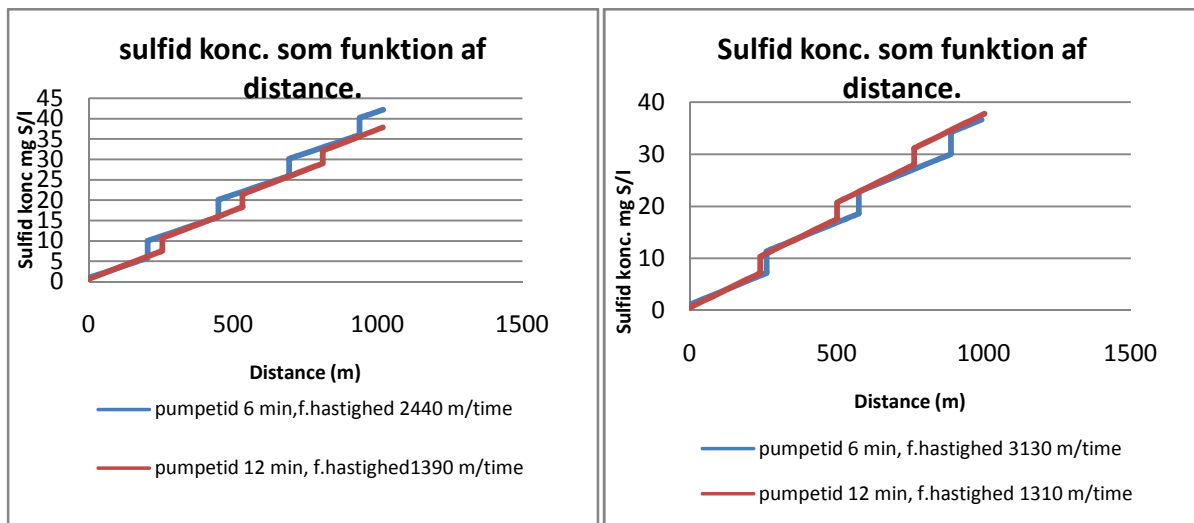
Flowhastigheder og pumpetider fra figur 15 anvendes til beregning af teoretiske sulfidkoncentrationer, som er på figur 16 og 17, og ses i tabel 6, som er delt op i to, hvor del 1 er knyttet til figur 16 og del to er knyttet til figur 17. Grunden til denne opdeling er udelukkende for overskuelighedens skyld.

Del 1		Del 2	
figur 15		figur 16	
Pumpetid (min)	Flowhastighed (m/time)	Flowhastighed (m/time)	Pumpetid (min)
6	2440	6	3130
12	1390	12	1310

Tabel 6 ses pumpetider og flowhastigheder fra forsøg plottet på figur 16 og 17. Data i del 1 er koblet til figur 15 og data i del 2 er koblet til figur 17.

I figur 16 er pumpestrategien med 6 min pumpning og 24 min pause, blevet beregnet med en pumpehastighed på 2440 m/time. Pumpestrategien med 12 min pumpning og 18 min pause er blevet beregnet med en pumpehastighed på 1390 m/time. For beregning se CD-bilag 6.

I figur 17 er pumpestrategien med 6 min pumpning og 24 min pause blevet beregnet med en pumpehastighed på 3130 m/time. Pumpestrategien med 12 min pumpning og 18 min pause er blevet beregnet med en pumpehastighed på 1310 m/time. Beregning ses i CD-bilag 6.



Figur 16 og 17. Viser sulfidkoncentrationen som funktion af distancen.

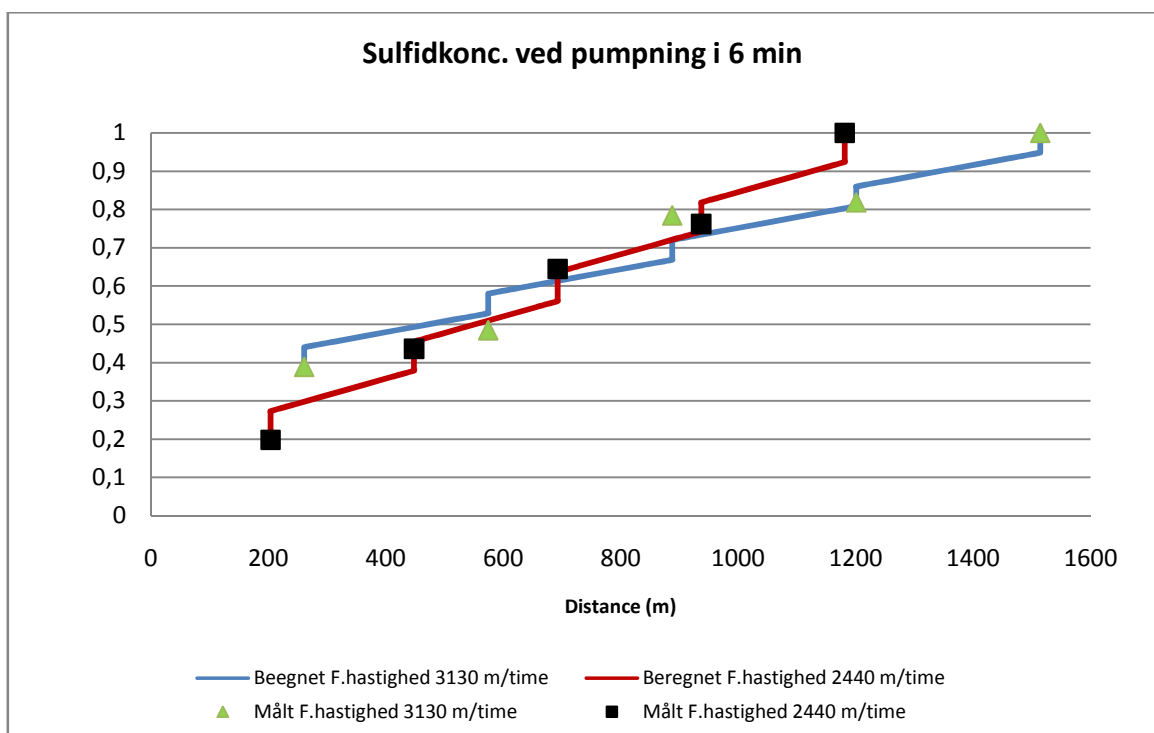
Af figur 16 ses sulfidkoncentration som funktion af distancen. Ved at pumpning i 6 min hver halve time, med en flowhastighed på 2440 m/time til vandet er flyttet 1000 m, vil der være opnået en sulfidkoncentration på ca. 42 mg S/l. Ses der på pumpningen i 12 min med en flowhastighed på 1390 m/time til vandet er flyttet 1000 m, vil der være opnået en sulfidkoncentration på ca. 37 mg S/l

Af figur 17 ses sulfidkoncentration som funktion af distancen. det ses at ved at pumpe i 6 min. med en flowhastighed på 3130 m/time til vandet er flyttet 1000 m, vil der opnåes en sulfid-

koncentration på ca. 36 mg S/l. Ved at pumpe i 12 min med en flowhastighed på 1310 m/time til spildevandet er flyttet 1000 m vil en sulfidkoncentration være kommet op på ca. 38 mg S/l.

Ud fra figur 16 ses, at det efter en distance på 1000 m, vil det være en pumpestrategi med en pumpetid 12 min, der giver den laveste sulfidkoncentration. Af figur 17 ses det, at efter vandet er pumpet 1000 m vil det være en pumpestrategi med en pumpetid på 6 min, der vil give den laveste sulfidkoncentration. Der ses umiddelbart ikke den store forskel på de to pumpestrategier.

For at sammenligne tendensen i udviklingen i de beregnede og målte forsøg, er datasættene blevet normaliseret ud fra samme start og stop kriterier. På figur 18 ses de beregnede og målte forsøg for pumpestrategien med en pumpetid på 6 min Pumpning og 24 min pumpestop. Beregning ses i CD-bilag 2.

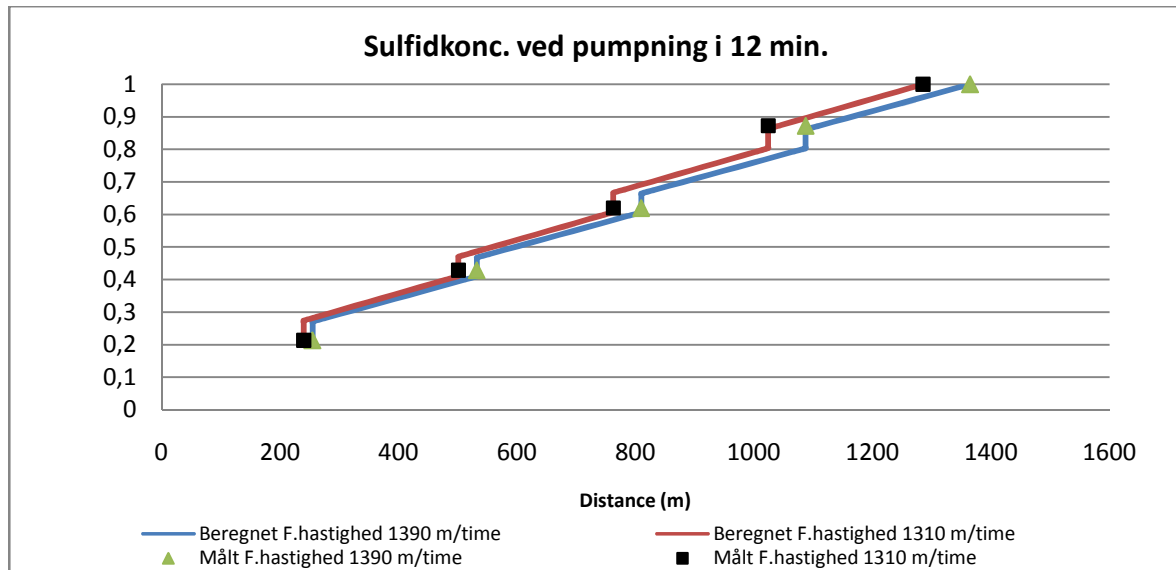


Figur 18 viser sulfidkoncentrationen som funktion af distancen for de målte og beregnede forsøg fra pumpestrategien med en pumpetid på 6 min pr 30 min.

Af figur 18 ses den beregnede flowhastigheder på 2440 m/time har en god korrelation med den målte flowhastigheder på med 2440 m/time.

Forsøget beregnet med en flowhastighed på 3130 m/time, og den målte for flowhastigheden på 3130 m/time, har en dårligere korrelation end figuren umiddelbart viser, da datasættet er normaliseret.

På figur 19 ses de beregnede og målte forsøg for pumpestrategien med en pumpetid på 12 min pumpning og 18 min pumpestop. Beregninger ses i CD-bilag 2.

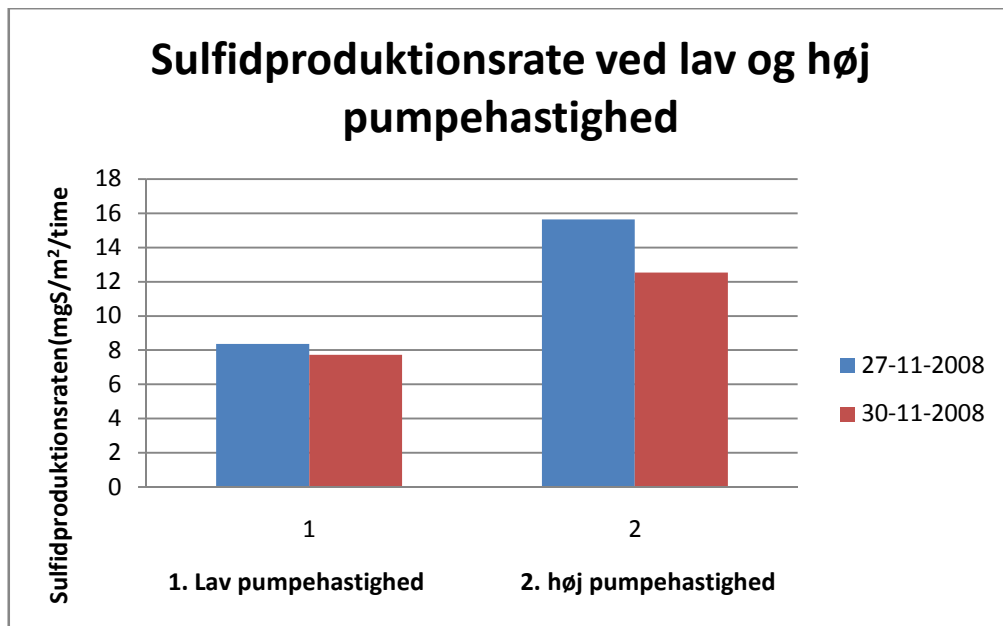


Figur 19 viser sulfidkoncentrationen som funktion af distancen for de målte og beregnede forsøg fra pumpestrategien med en pumpetid på 12 min pr 30 min.

Af figur 19 ses den beregnede forsøg med en flowhastighed på 1390 m/time har en god korrelation med den målte med en flowhastighed på 1390 m/time. Forsøget lavet med en flowhastighed på 1310 m/time har også en god korrelation med den beregnede, med en flowhastighed på 1310 m/time.

Når de målte og beregnede pumpestrategier sammenlignes, er der ikke umiddelbart stor forskel på de beregnede pumpestrategier, men de er også lavet på baggrund af en lineær tendens for sulfidproduktionsraten. Når man sammenligner de målte og beregnede pumpestrategier, er der en god tilpasning. Dette skyldes, at de er normaliserede og har samme startkoncentrationer, altså den målte startkoncentration. Dette er lavet for, at kunne sammenligne de målte og beregnede pumpestrategier, idet forskellen koncentrationerne var for stor, til at de kunne sammenlignes, muligvis på grund af dag til dag variationen af biofilmen. Det kan derfor ikke sluttes at der er opnået en optimal tilpasning imellem de målte og beregnede værdier, dog er der den samme tendens i udviklingen, når datasættene bliver normaliseret og får den samme startkoncentration.

For at sammenligne udviklingen i sulfidproduktion i de målte pumpestrategier, er sulfidproduktionsraten beregnet vist i figur 20. Beregninger ses i CD-bilag 8.



Figur 20 viser sulfidproduktionsraten fra forsøg lavet med lav og høj pumpehastighed. Farven på søjlerne indikerer hvilken dag forsøgene er blevet udført.

Det ses ud fra figur 20 at de laveste sulfidproduktionsrater bliver opnået ved at pumpe spildevandet ved en lav hastighed. Ud fra figur 20 ses at den laveste sulfidproduktion rate opnås ved at pumpe ved lavere flowhastighed over længere tid. Idet der er pumpet ca. samme spildevandsvolumen i forhold til tiden, ved at pumpe med lav hastighed længere tid end med høj hastighed, vil det være en fordel at pumpe spildevandet med lav hastighed over en længere periode frem for, at pumpe spildevandet med høj hastighed i en kort periode, Dette vil give en lavere sulfidkoncentration i udløbet af en trykledning.

4.3 Virkelighed og model.

Forsøgene blev udført på en mindre skalamodel af en trykledning, da det på den måde var mulig, at regulere på flere parameter end, hvis det havde været udført på en eksisterende trykledning. Der er fordele ved, at opstille en fuldsalamodel, idet man stadig ville have mulighed for at regulere en række parameter uden at komme for langt væk fra virkeligheden. Skulle der opstilles en fuldsalamodel, ville det have været meget tidskrævende og væsentligt dyrere at udføre. Det bedste ville absolut, være at have udført forsøgene på en eksisterende trykledning, da forholdene ville stemme overens med virkeligheden. Der ville dog også være flere ulemperne ved, at udføre forsøgene på en eksisterende trykledning, idet der kunne være en betydelig variation i spildevandets indhold af substrat. Desuden ville det være en dyr affære, når der i forsøgene skulle opnås overskud af substrat, de økonomiske omkostninger igen ville blive et problem, på grund af forsøgsperiodens placering i efteråret, hvor spildevandstemperaturer er så lav at det er nødvendig at tilføre vandet varme, for at holde bakterierne aktive nok til at danne svovlbrinte.. Ydermere ville det være svært at få lov til, at regulere på flowet på en eksisterende trykledning.

Fordelene ved at bygge en mindre skalamodel var at det var, muligt at regulere på parameter som flow, temperatur og substrat indhold af spildevandet, inden for en rimelig økonomisk og tidsmæssig ramme. Der var dog flere ulemper ved at udføre forsøgene i en mindre skalamodel, idet den ikke stemmer helt over ens med virkeligheden efter som:

- Trykledningen kun er 100 meter lang og spildevandet i virkeligheden ofte skal transporteres over meget længere afstande.
- A/V forholdet er mindre i virkeligheden end i trykledningen i forsøgsopstillingen.
- Temperaturen i virkelige trykledninger vil i forsøgsperioden være en del lavere end den temperatur forsøgene er lavet ved.

Trykledningens længde på 100 m. gjorde at opholdstiden i trykledningen kun kunne varieres mellem 1,6-13,3 min. medmindre pumpen blev stoppet. Grundet den forholdsvis korte opholdstid var det nødvendigt at recirkulerer spildevandet for, at opnå en opholdstid, der var mere i overensstemmelse med en situation i en virkelig trykledning. Det har derfor ikke været muligt, at opnå den naturlige variation i sulfidkoncentrationen der ville være i en naturlig situation i en virkelig trykledning.

A/V-forholdet af en trykledning ville i virkeligheden være meget mindre end den der blev benyttet forsøgsopstillingen, grundet i at biofilms arealet, i trykledning i forsøgsopstillingen, vil være meget større pr. spildevandsvolumen.

5. Konklusion.

Formålet med dette projekt var at undersøge, hvorledes spildevandets flowhastighed og forskellige on/off pumpestrategier indvirkede på sulfidproduktionen i en trykledning. På baggrund af undersøgelserne udført i dette projekt kan det konkluderes at:

- Der ved kontinuert pumpning i en trykledning blev dannet en større sulfidkoncentration jo højere flowhastighed spildevandet blev pumpet med, samt en højere sulfid produktionsrate.
- Resultaterne af undersøgelserne indikere at pumpning ved lav hastighed i længere tid giver lavere sulfidkoncentration end pumpning med høj hastighed i kort tid.

6. Litteraturliste.

DE Beer, D., Stoodley, P og Lewandowski, Z.(1996). " Liquid flow and mass transport in heterogeneous biofilms." Water Research 30(11):2761-2765

Holder, G. A. (1994). "application of biofilm theory to the prediction of sulfide production from bioslimes." Water Science and technology 29(10-11): 537-543.

Hvitved-Jacobsen, T. (2002). Sewer processes Microbial and Chemical process Engineering of sewer Network, CRC Press. ISBN: 1-56676-9264.

Hvitved-Jacobsen, T., Jytte, B., Nielsen, P. H., Jensen, N.A., Jensen, B. V ., Cristensen, K.K., Jacobsen, B.N., Lynggaard-Jensen, A. og Nickelsen, C(1988). Svolbrintedannelse og kontrol i trykledninger, Miljøstyrelsen 87-503-7392-7.

Melbourne and metropolitan Board of Works. (1989). [Technological standing committee on hydrogen sulphide corrosion in sewerage works.

Mori, T., M. Koga, Y. Hikosaka, T. Nonaka, F. Mishina, Y. Sakai, og J. Koizumi.(1991), Microbial corrosion of concrete pipes, H₂S production from sediments and determination of corrosion rate, Water Sci. Tech., 23(7-9),1275-1282.

Nielsen, P. H. (1988). Effect of sulfate and organic matter on the hydrogen sulfide formation in biofilms of filled sanitary sewers

Rouse, H. (1996). Elementary mechanics of fluids, Dover Publications Inc. 0-486-63699-2.

Schaarup-Jensen, K., Hvitved-jacobsen, T., Jytte, B. og Pedersen, T. (1998). A Danish sewer research and monitoring station. Water Science and Technology 37(1):197-204.

Vollertsen, J., Almeida, M. D. C. og Hvitved-Jacobsen, T. (1999). Effects of temperature and dissolved oxygen on hydrolysis of sewer solids. Water Research 33(14):3119-3126.

Wanner, O., Gujer, W. (1986). A multispecies biofilm model, Biotechnology and Bioengineering, volume 28. Issue 3.

Winther, Leif et al, Afløbstechnik, 5. udgave polyteknisk forlag (2006), ISBN: 87 502 0975 2

7. Appendiks.

Sulfid bestemmelse.

Per H. Nielsen
April 23, 1992

Analysis of sulfide (H_2S , HS^- and S^{2-})

Principle. Sulfide in the sample is precipitated and fixed as ZnS in a ZnAc solution. By adding a diamine reagent in HCl a blue colour is formed (methylene-blue method).

Reference: Cline, DJ (1969): Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 14: 454-458.

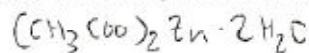
Reagents:

Diamine reagent, 1L (called Diamine-R):

- 500 ml conc. HCl p.a. and 500 ml distilled water. Mix and cool.
- dissolve in this 4.0 g N,N-dimethyl-p-phenyldiamine and 6.0 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
- the solution is stable for several months in refrigerator.
- this reagent is toxic, avoid any skin contact!

Hydrate

Zn-acetate (10 %):



1000 µl

- add 100 g Zn-acetate to 1.0 L distilled water containing 1 ml concentrated CH_3COOH .

0.5 ml = 500 µl

Procedure:

A. Concentration range 1-20 ppm S (or mg S/l) or 0.03-0.7 mM

1. Take 0.50 ml sample in a syringe without any air contact.
2. Fix the sample in 1.0 ml ZnAc (10%). Avoid any disappearance of the gas by placing the needle in the ZnAc solution. Clean the needle before taking next sample. The sample is stable for several days in refrigerator.
3. The sample is diluted with water to a total volume of 10.0 ml. Add 0.8 ml Diamine-R and wait at least 30 minutes (and not more than 2 hours).
4. Measure the absorption in a 1 cm cuvette at 670 nm. Use distilled water in the reference cuvette. The absorbance must be below 0.9. If it is higher another dilution must be performed. However a 2 times dilution can be performed on the sample after color development (with dest. water or 1 % ZnAc).
5. A blank without sulfide (10 ml water and ZnAc plus 0.8 ml Diamine-R) is measured (see later).

6. The concentration of sulfide in the sample is:

$$\text{H}_2\text{S (mg S/l)} = [\text{Abs} \cdot \text{constant}_2 - \text{constant}_1] \cdot 20 \text{ (dilution factor)}$$

The constants are calculated from the standard curve (see later).
dilution factor is in this case 20 (0.50 ml sample into 10.0 ml)

Abs. should be corrected for background: blank is 0.000 for distilled water and usually 0.005 for "clean" samples and 0.015 for "dirty" (e.g. wastewater) samples.

A "typical" equation (used spring 1992) is:

$$\text{mg S/l} = [1.059 \cdot \text{Abs} - 0.014] \cdot D$$

(1,24 - ab - 0,014) · D

B. Concentration range 0.1 - 1 ppm

1. Change the dilution by taking larger samples (up to 9.0 ml).

C. If smaller sample volume is desired, a total of 5.0 ml or 2.5 ml is convenient (reduce the amount of ZnAc so final conc. is 1 % and add 0.4 or 0.2 ml D-R).

NB !! If other dilutions are made, be sure that the ZnAc concentration in the sample after dilution, but before addition of D-R is 1 % (as the standard curve). Other concentrations will significantly affect the results!!

Interferences: Samples with a large content of suspended matter must be either filtered before spectofotometric measurements (after color development) or distilled with acid before analysis. See procedure for FeS determination.

Thiosulfate or sulfite at concentrations higher than 10 mg/l prevent colour development.

Standard curve for sulfide analysis:

240,18 g/mol

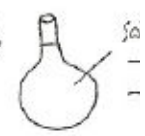
Principle: about 100 mg $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ is dissolved in 1 % ZnAc, the exact sulfide concentration is determined by iodometric titration and the colour development by adding Diamine-R for known amounts of sulfide is determined.

Reagents:

- ✓ 9 M H_2SO_4 : 50 ml distilled H_2O and 50 ml 98% H_2SO_4
- ✓ 0.002 M KIO_3 : dissolve 0.4280 g (dried 2 hours at 120 degree celcius) in distilled water to 1000 ml. Mole weight for $\text{KIO}_3 = 214.02$ (fresh prepared)
- ✓ 0.005 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: dissolve 1.2500 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in some distilled water, add 10 ml isobutanol and 0.10 g Na_2CO_3 (without water). Add dist. water until 1000 ml (fresh prepared).
- ✓ Starch indicator: 1.00 g starch and 100 ml H_2O is heated to 80-90 degree celcius (stirred). After cooling add 0.1 g salicylate (to conserve).

- ✓ 1% ZnAc: See above (dilute a 10% ZnAc)

10 g Zn-acetate



- Na_2S stock solution: About 100 mg fresh crystal are used:
- Take a large crystal and put it into distilled water
 - When the surface layer is removed (about 15-30 seconds) dry it by white tissue.
 - Break the crystal into smaller pieces using a mortar.
 - Take about 100 mg (write the exact weight down) and add it to the 100 ml flask with 1 % ZnAc. This is the stock solution.
 - Remember that sulfide is toxic and place all utensiles into a ZnAc solution immediately after use.
 - Remember that sulfide easily is oxidized by oxygen, so all handling has to be fast (but safe).

Glasware: All utensiles should be acid washed in 10 % HCL (and rinsed in distilled water).

Titration of thiosulfate and sulfide solution:

A. Determination of the molarity of the Na₂S₂O₃ solution:

- Add 25.00 ml 1 % ZnAc, 5.00 ml KIO₃, 1.00 g KJ, 1.00 ml 9 M H₂SO₄ and 5 drops starch in a flask with a magnet and stirr.
- Add the thiosulfate solution by a burette until colour change (12-13 ml)
- Make triplicate titration and calculate average (A ml)
- The thiosulfate concentration is $30 \times 0.002 / (A \text{ ml}) = B \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. It should be close to 0.005 M.

B. Determination of the molarity of the Na₂S solution:

- Dilute the stock solution 10 times (after shaking the stock solution, take 20 ml to a total of 200 ml in 1 % ZnAc)
- Add 25.00 ml of this Na₂S dilution, 5.00 ml KIO₃, 1.00 g KJ, 1.00 ml 9 M H₂SO₄ and 5 drops starch in a flask with a magnet and stirr.
- Add the thiosulfate solution by a burette until colour change (7-8 ml)
- Make triplicate titration and calculate average (C ml)
- The sulfide concentration (in mg/l) is:
 $16000 \times B \times (A-C) / 25 = D \text{ mg S/L (mgS/l)}$
- The sulfide concentration in the stock solution is $10 \times D = E \text{ mg S/L (mgS/l)}$. Compare this with the concentration calculated on the basis of weight measurements.

Standard curve, 0.015-0.090 mgS/l (ppm):

- Dilute the stock solution 100 times (after shaking the stock solution, take 1.0 ml to a total of 100 ml in 1 % ZnAc). This is the standard-curve stock solution.
- Place from this new standard solution (after shaking) following volumes in 6 sets (duplicate or triplicate) of test tubes:

	Volume (ml)	Concentration around	Concentration (mg S/l)
1	0.5 ml		0.015
2	1.0 ml		0.030
3	1.5 ml		0.045
4	2.0 ml		0.060
5	2.5 ml		0.075
6	3.0 ml		0.090

- Add 1 % ZnAc to 5.0 ml.
- Add ~~0.20 ml~~ 0.40 ml Diamine-R and shake.
- Read the absorbans at 670 nm after 30 minutes (after shaking). Use dest. water in reference cuvette.

Drawing standard curve:

- Draw the standard curve, make linear regression and find the equation: $Abs = \alpha \times C + \text{constant}_1$, where C is concentration in mg S/l.
- Calculate the equation to this form:
 $C = [Abs \times \text{constant}_2 - \text{constant}_3] \times \text{dil.}$
- Compare the result with earlier standard curves.

Spectrophotometer. – Uvmini-1240 SHIMADZU- Holm og Halby.

Vægt.

