



AALBORG UNIVERSITY
STUDENT REPORT

ANVENDELSE AF SALPETERSYRLING (HNO_2) TIL SVOVLBRINTEBEKÆMPELSE PÅ PUMPELEDNINGER

Kandidatspeciale i Miljøteknologi

Morten Søndergaard Vinther



AALBORG UNIVERSITY
STUDENT REPORT

Department of Chemistry and Bioscience
Aalborg University
Fredrik Bajers Vej 7H
9220 Aalborg East
Denmark
Tel.: (45) 9940 3605
<http://www.en.bio.aau.dk>

Dansk titel:

**ANVENDELSE AF SALPETERSYRLING (HNO_2) TIL
SVOVLBRINTEBEKÆMPELSE PÅ PUMPELEDNINGER**

Engelsk titel:

**APPLICATION OF FREE NITROUS ACID (HNO_2) FOR HYDROGEN SULFIDE
PREVENTION ON FORCE MAINS**

Projekt:

10. semesters kandidatspeciale, Efterårssemesteret 2014

Forfatter:

Morten Søndergaard Vinther

*Studerende på kandidatuddannelsen i Miljøteknologi ved Institut for Kemi og Biovidenskab,
Aalborg Universitet*

Vejleder:

Asbjørn Haaning Nielsen

Lektor i Sektion for Vand og Miljø ved Institut for Byggeri og Anlæg, Aalborg Universitet

Oplagstal: 3

Sideantal: 38 (inkl. appendiks)

Bilagsantal og -art: 3 + CD

Afsluttet den 12. januar 2015

FORORD

Denne rapport, omhandlende en nyudviklet doseringsmetode til at undgå svovlbrinteproblemer i pumpeledninger, udgør et kandidatspeciale i Miljøteknologi ved Aalborg Universitet. Projektet er blevet udarbejdet fra d. 1/9-2014 til d. 12/1-2015. Asbjørn Haaning Nielsen, Lektor ved Sektion for Vand og Miljø, har været vejleder på projektet.

Der rettes en tak til laboratoriefunktionær, Jytte Dencker, for hjælp i laboratoriet og gode input i forhold til udførelsen af forsøg. Derudover rettes en tak til Martin Thau og Ole Quorning fra Randers Spildevand A/S for et indblik i deres overvejelser vedrørende drift og anlægning af pumpeledninger og generel svovlbrintebekæmpelse.

RESUMÉ

Spildevandsbehandlingen i Danmark og Europa bliver centraliseret, samtidigt med at mere spredt bebyggelse bliver kloakeret. Dette kan betyde flere svovlbrinteproblemer fra pumpeledninger i mindre dimensioner, hvilket giver et behov for svovlbrintebekæmpelse, der er billig og med fordel kan anvendes på disse pumpeledninger.

Projektet undersøger salpetersyring-dosering (FNA; Free Nitrous Acid; HNO_2), som er en nyudviklet metode til svovlbrintebekæmpelse i pumpeledninger. Projektet er delt op i fire dele; litteraturstudie, batchforsøg, forsøg på pumpeledning og økonomi. De fire dele leder op til en vurdering om FNA er rentabelt i forhold til de konventionelle metoder under danske forhold.

Svovlbrinte bliver dannet ved sulfatreduktion til sulfid i anaerobe pumpeledninger og bliver flygtig, når spildevandet møder atmosfæren. Flygtig svovlbrintegas kan da give lugt og korrosionsproblemer. Sulfid bliver hovedsagligt produceret i pumpeledningens biofilm, og især hvis pumpeledningens dimensioner er lave bliver produktionen i biofilmen betydningsfuld. Af den grund er FNA baseret på inhibering af biofilmen og især de sulfatreducerende bakterier, da disse er langsomt voksende.

FNA blev tilført som natriumnitrit og saltsyre til anaerob spildevand i batchreaktorer i forskellige koncentrationer og sulfidkoncentrationen blev målt til forskellige tider. Forsøget viste at FNA havde en negativ effekt på sulfidproduktion. Ud fra forsøget blev det bestemt at afprøve en sammensætning af FNA ved pH 6 og 40 mg-N/L nitrit på en pumpeledning ved eksponering i 2,2 timer.

Afprøvningen blev udført på en opstillet pumpeledning i Frejlev, Danmark. Hvor de første tre doseringer viste en inhibering af sulfatreduktionen på 80 % i 3 dage, herefter begyndte effekten kontinuerligt at falde, hvorfor det blev konkluderet at en selektering af mikroorganismer i biofilmen havde fundet sted. Den sidste doseringsstrategi virkede på samme niveau som de første forsøg, hvor den samme sammensætning af FNA blev anvendt med eksponering i 37 timer. En doseringsstrategi, der kunne bibeholde sulfidproduktionen på et acceptabel niveau gennem ledningen blev ikke fundet, da pumpeledningen havde en abnorm høj opholdstid og areal/volumenforhold.

En kvalificeret bud på en doseringsstrategi til pumperøret blev fastlagt og denne viste, at FNA-dosering var konkurrencedygtig i forhold til almindelige kemikalieomkostninger på pumpeledningen. Det blev yderligere konkluderet at anvendelsen af FNA, i forhold til de konventionelle metoder, især ville være fordelagtigt på korte pumpeledninger med højt areal/volumenforhold.

ABSTRACT

The treatment of wastewater in Denmark and Europe becomes centralised and simultaneous are several low-density residential zones getting sewerage. This can imply further hydrogen sulphide problems from pressure mains with smaller dimensions, which give a requirement of a method that, prevent hydrogen sulfide, along with low-cost and an advantage when used on pressure mains with these dimensions.

The project examines FNA-dosing (Free Nitrous Acid; HNO_2), which is a newly developed method for hydrogen sulfide prevention. The project is divided in four parts; literature review, batch experiment, trial on pressure main, and economy. The four parts leads to an evaluation about if FNA is rentable in proportion to the conventional methods under Danish conditions.

Hydrogen sulfide is formed by sulfate reduction to sulfide in anaerobe pressure mains and becomes volatile, when the wastewater meets the atmosphere. Volatile hydrogen sulfide can then give malodours and corrosion problems. Sulfide is mostly produced in the biofilm of the pressure main, and especially in small dimensions, the production from the biofilm will be significant. For that reason, is FNA based on inhibition of the biofilm and particularly the sulfate reducing bacteria, since these are slow growing.

FNA was dosed as sodium nitrite and hydrochloric acid to anaerobe wastewater in batch reactors at different concentrations, and the sulfide concentration was measured at different time steps. The experiment showed that FNA had a negative effect on the sulfide production. On the basis of the experiment it was decided to test a composition of FNA at pH 6 and 40 mg-N/L nitrite on a pressure main with a exposure of 2,2 hours.

Trials were executed on a pressure main in Frejlev, Denmark. Where the first three dosages showed an inhibition of the sulfate reduction at 80 % for 3 days, hereafter the effect continually began to decrease, for that reason it was concluded that a selection of microorganisms in the biofilm had taken place. The last dosage performed on the same level as the first experiments, where the same composition of FNA was used with an exposure of 37 hours. A dosing strategy that could retain the sulfide production at a decent level through the main was not found, since the pressure main had an abnormal high retention time and area/volume ratio.

A qualified guess on a dosing strategy for the pressure main was determined and showed that FNA-dosage was competitive in terms of chemical expenses on the pressure main. Further, it was concluded that usage of FNA compared to the conventional would be advantageous at short pressure mains with high area/volume ratio.

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	Introduktion.....	1
1.1	Svovlbrintedannelse og frigivelse i et kloaknetværk.....	1
1.2	Lugt og toksicitet af svovlbrintegas.....	2
1.3	Korrosion af betonrør som følge af svovlbrintegas	3
1.4	Metoder til at undgå svovlbrintelugt- og korrosionsproblemer	3
1.5	Problemstilling.....	4
2	Litteraturstudie af salpetersyring	7
2.1	Generel beskrivelse af FNA's egenskaber	7
2.2	Anvendelse af FNA på anaerob biofilm og i pumpeledninger	8
3	Materialer og metoder.....	11
3.1	Effekt af FNA på sulfidproduktion i anaerobe batchreaktorer	11
3.2	Dosering af FNA på pumpeledning.....	12
3.3	Bestemmelse af total sulfid.....	13
4	Resultater og evaluering af forsøg.....	15
4.1	Effekt af FNA på sulfidproduktion i anaerobe batchreaktorer	15
4.2	Dosering af FNA på pumpeledning.....	17
4.2.1	Enkelt dosering	17
4.2.2	Selektion af mikroorganismer i biofilm	18
4.2.3	Eksponeringsforsøg.....	18
5	Diskussion.....	19
5.1	FNA-dosering til svovlbrintebekæmpelse på pumpeledning.....	19
5.2	Optimering af FNA-dosering	21
5.3	Kemikalieomkostninger for FNA-dosering og andre doseringsmetoder	22
6	Konklusion.....	25
7	Referencer	27
Appendiks A	Effekt af FNA på sulfidproduktion i anaerobe batchreaktorer.....	29
A.1	Resultater fra pilotforsøg.....	29
A.2	Målte sulfidkoncentrationer fra batchreaktorer.....	30
A.3	Korrelationsanalyse.....	31
A.4	Parametre fra sulfidproduktionsmodel.....	32
Appendiks B	Dosering af FNA på pumpeledning	33
B.1	Prøvekørsler	33
B.2	Resultater fra prøvekørsler anvendt i rapporten.....	33

B.2.1	Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6 i 2,2 timer.....	33
B.2.2	Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6 i 2,2 timer med 3 dages mellemrum.....	34
B.2.3	Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6 i 2,2 timer med 1 dages mellemrum	34
B.2.4	Tilførsel af 100 mg-N/L nitrit og pH 6 i 2,2 timer med 1 dages mellemrum	35
B.2.5	Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6 i 37 timer.....	35
B.3	Resultater fra prøveførsler undladt i rapporten	36
B.3.1	Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 7 i 2,2 timer.....	36
B.3.2	Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6,5 i 41 timer	36
Appendiks C	Omkostninger for kemikalietilsætning til pumpeledningen.....	37
C.1	FNA-tilsætning.....	37
C.2	Nitrattilsætning.....	37
C.3	Jern(II og III)-tilsætning	38

1 INTRODUKTION

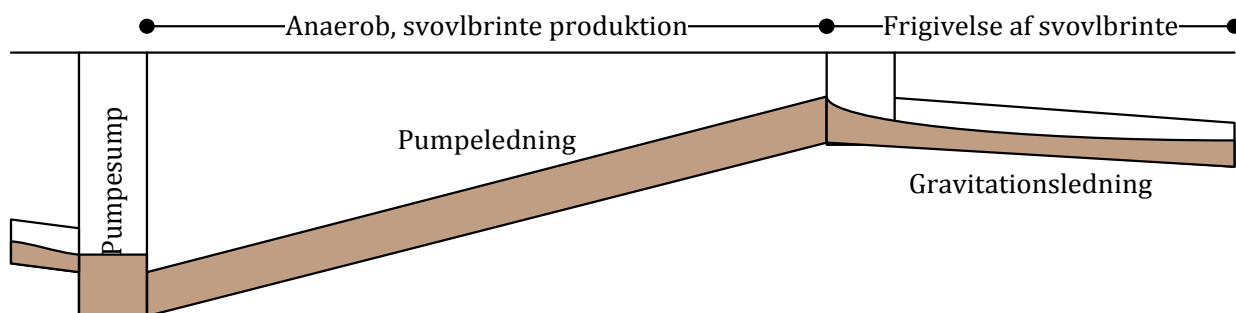
Svovlbrintedannelse (H_2S) i pumpeledninger har længe været anset blandt de største driftsmæssige problemer relateret til afledning af spildevand til rensningsanlæg. De typiske problemer forbundet med svovlbrintedannelse er lugtgener og korrosion af betonrør. Dette betyder, at forsyningsselskabet ofte skal udføre kostbare fornyelser af kloaknetværket eller evt. tilføje kemikalier for at undgå dette (Apgar & Witherspoon, 2007).

Et af fokuspunkterne fra Spildevandsplanen, udarbejdet for Aalborg kommune, er at spildevandsbehandlingen skal centraliseres (Aalborg Kommune, 2008). Denne centralisering af spildevandsbehandlingen er ikke kun en tendens i Aalborg, men over hele Danmark og Europa. Dette har betydet, at mange mindre rensningsanlæg er blevet nedlagt, mens der stadig er flere der står foran en nedlæggelse. Med denne tendens skal spildevandet transporteres længere og flere pumpeledninger skal anvendes, hvilket kan betyde større lugt- og korrosionsproblemer fra svovlbrinte i fremtiden.

I Spildevandsplanen for Aalborg kommune bliver det også beskrevet, at flere sommerhusområder og andet spredt bebyggelse i kystnære områder skal have kloakering for at undgå lækage med de forestående klimaforandringer (Aalborg Kommune, 2008). Dette giver et behov for flere pumpeledninger i små dimensioner, som særligt i vinterperioden kan få en høj opholdstid, der kan føre til svovlbrinteproblemer.

1.1 SVOVLBRINTEDANNELSE OG FRIGIVELSE I ET KLOAKNETVÆRK

Svovlbrinte bliver produceret når spildevandet pumpes ind i pumpeledningen og med tiden bliver anaerobt, illustreret på Figur 1. Når spildevandet er reduceret til et vist punkt, begynder reduktionen af sulfat (S^{6+}) til sulfid (S^{2-}), som under de rette forhold findes som svovlbrinte. Svovlbrinten bliver flygtig, når den kommer i kontakt med atmosfæren, og kan på den måde blive et lugt- eller korrosionsproblem.

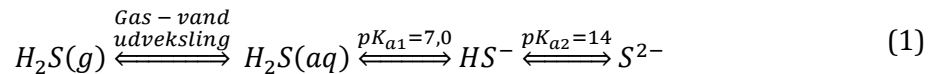


Figur 1 – Svovlbrinte bliver produceret i den anaerobe pumpeledning og bliver derefter frigivet i gravitationsledningen.

Produktionen af sulfid bliver hovedsagligt udført af sulfatreducerende bakterier og kan beskrives: $SO_4^{2-} + 8e^- + 9H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$ (Madigan, et al., 2008). Reduktionen af sulfat sker først efter reduktionen af bl.a. oxygen, nitrat, nitrit, mangan(IV) og jern (III). Hvis spildevandet indeholder høje koncentrationer af disse kan det betyde at sulfatreduktionen ikke finder sted. Udover dette er reduktionen også afhængig af andre fysiske, kemiske og biologiske forhold som temperatur, pH, organisk substrat, koncentration af sulfatreducerende bakterier og sulfat (Bowker, et al., 1992).

Sulfatreducerende bakteries reproduktion sker langsomt, hvilket betyder at stationære områder som biofilm og sediment er centrale i reduktionen af sulfat (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013).

Når det reducerede spildevand møder atmosfæren i gravitationsledningen begynder frigivelsen af det producerede svovlbrinte. Her er hastigheden, hvorved frigivelsen sker afhængig af flere faktorer, deriblandt koncentrationen af metaller, pH, temperatur og turbolens. Først og fremmest skal sulfid være på H_2S form, for at kunne frigives og må ikke være dissocieret eller have dannet andre bindinger. Frigivelsen er bestemt af ligevægten mellem svovlbrinte i gasfasen, vandfasen og sulfid på opløst form og er beskrevet:



Som ligevægtene indikerer, har svovlbrinte en pK_{a1} på ca. 7 (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013), hvilket betyder at der ved pH 7 er ligelig fordeling mellem $H_2S(aq)$ og HS^- i vandfasen. Fordelingen mellem $H_2S(aq)$ og HS^- kan findes vha. ligning 2.

$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{C_{HS^-}}{C_{H_2S(aq)}}\right) \quad (2)$$

Hvor $C_{H_2S(aq)}$ og C_{HS^-} er hhv. koncentrationen $H_2S(aq)$ og HS^- . En typisk observation af pH i kloaker er mellem 7-8, hvor mest vil være på formen HS^- (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013).

Igennem en pumpeledning vil pH i spildevandet typisk falde pga. fermentation. Dette vil forøge andelen af sulfid på H_2S -form når spildevandet når gravitationsledningen. Udover pH er metaller også vigtige, da bl.a. jern, zink og bly udfælder sulfid og det bundne sulfid ikke bliver flygtig (Apgar & Witherspoon, 2007).

Ligevægten og derved transporten af svovlbrinte fra vand til gasfasen er styret af Henrys Lov. Denne ligevægt er afhængig af temperaturen, ved en højere temperatur vil ligevægten forskubbes til venstre (Ligning 1), altså mere svovlbrinte i gasfasen. For at beskrive og beregne gas-vand ligevægtsforholdet afhængig af temperaturen kan ligning 3 anvendes (Sander, 1999).

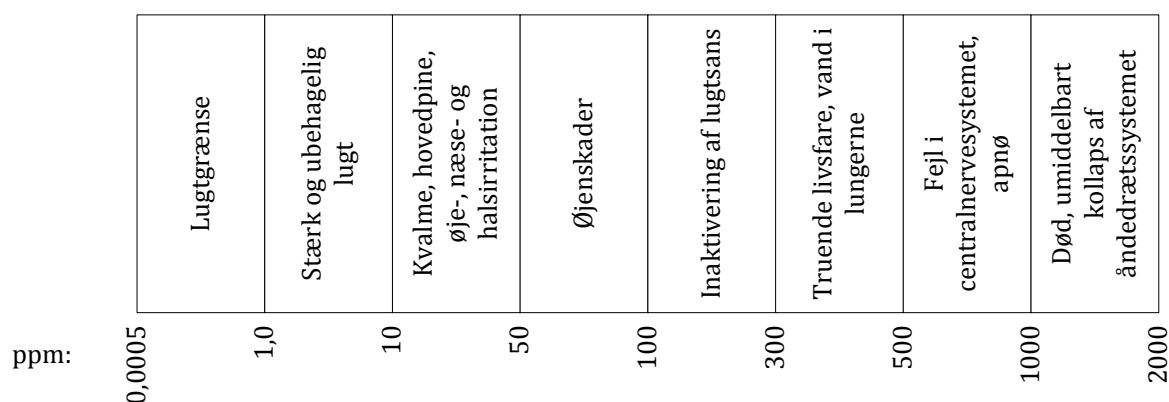
$$k_H = \frac{C_{H_2S(aq)}}{C_{H_2S(g)}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}} \cdot \exp\left(2000K\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15K}\right)\right) \cdot 0,08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot T \quad (3)$$

Hvor k_H er Henrys konstant, T er temperaturen, og $C_{H_2S(g)}$ er svovlbrintekoncentrationen i gasfasen. Ligevægten mellem vand- og gasfasen bliver ikke opnået under normale omstændigheder, da der vil være udskiftning af luften fra ventilation eller omsætning af svovlbrinte.

1.2 LUGT OG TOKSICITET AF SVOVLBRINTEGAS

Når svovlbrinte er i gasfasen er det en giftig og ildelugtene gas, som kan detekteres af menneskets lugtesans helt ned til 0,0005 ppm. Ved en koncentration på 0,5 ppm og højere er lugten stærk og ubehagelig, ved 10 ppm kan det forvolde kvalme, hovedpine og øje, næse og halsirritation (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013). Svovlbrintekoncentrationer over 300 ppm er livstruende, mens gassen bliver akut dødelig hvis koncentrationen overstiger 1000 ppm (Apgar & Witherspoon, 2007). Et toksicitet spektrum for svovlbrinte er illustreret på Figur 2.

Svovlbrinte er ikke den eneste gas, der kan skabe lugtproblemer fra anaerobe kloakker. Gasser som ammoniak og en lang række volatile organiske forbindelser kan også give problemer (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013). Generelt indeholder de organiske forbindelser enten svovl eller kvælstof som en del af molekylet (Apgar & Witherspoon, 2007).



Figur 2 – Toksicitets spektrum for svovlbrinte gas. Modifieret fra (Apgar & Witherspoon, 2007).

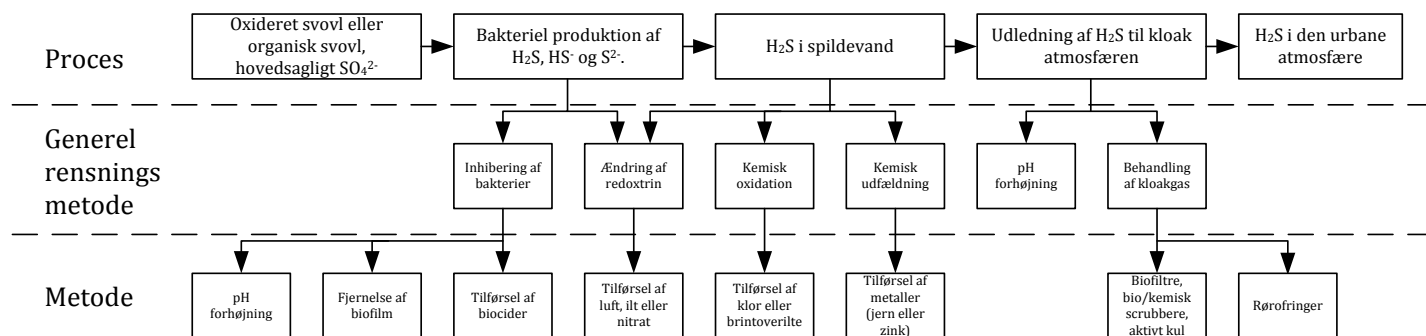
1.3 KORROSION AF BETONRØR SOM FØLGE AF SVOVLBRINTEGAS

Korrosionen sker på områder over vandspejlet. Disse områder del har et tyndt lag af fugt, hvor mikroorganismer oxiderer svovlbrinten til svovlsyre, som angriber udsatte materialer som cement, jern, stål og kobber (Bowker, et al., 1992). Overflader af cementrør som har været udsat for svovlsyre-korrosion har typisk en pH på 1-3 (Bowker, et al., 1992).

For at forudsige om en vis koncentration af sulfid i spildevand kan give problemer indenfor lugt og korrosion, er følgende vejledning blevet opstillet; ved en koncentration på 0,5 mg-S/L vil der typisk kun være mindre problemer, mellem 0,5-2 mg-S/L vil der være middelstore problemer, mens sulfidkoncentrationer over 2 mg-S/L i de fleste tilfælde vil give betydelige problemer (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013).

1.4 METODER TIL AT UNDGÅ SVOVLBRINTELUGT- OG KORROSIONSPROBLEMER

Mange former for svovlbrintebekæmpelse har været anvendt for at undgå lugt og korrosion. Generelt er omkostningerne høje for svovlbrintebekæmpelse, især hvis den optimale metode ikke er anvendt. Et overblik over de mest anvendte metoder, samt hvilke processer de forstyrrer i forhold til dannelsen af svovlbrintegas, er vist i Figur 3.



Figur 3 – Metoder til at undgå lugt og korrosionsproblemer pga. svovlbrintegas. Boksene i den øverste række indikerer de forskellige processer svovlbrinten går igennem inden det bliver et problem. Den næste række beskriver den generelle rensningsmetode og hvordan den forstyrre processen, mens den sidste beskriver de forskellige rensningsmetoder, der kan anvendes.

Først bliver sulfid produceret af sulfatreducerende bakterier, denne proces kan blive forstyrret enten ved en inhibition af mikroorganismer eller en vha. tilførsel af en anden elektronacceptor. Mikroorganismene kan få dårligere forhold ved at tilsætte biocider eller ændre på pH, eller ved ganske enkelt at fjerne dem fysisk vha. en rensegris. Ved en tilførsel af en anden elektronacceptor anvendes luft, ren ilt eller nitrat da disse vil blive reduceret først. Denne behandling kan også anvendes efter svovlbrinten er produceret da elektronacceptorerne oxiderer sulfid til sulfat. Andre metoder, der anvendes efter svovlbrinteproduktionen er kemisk oxidation, vha. klor eller brintoverilte, og udfældning af sulfid med jern (Apgar & Witherspoon, 2007).

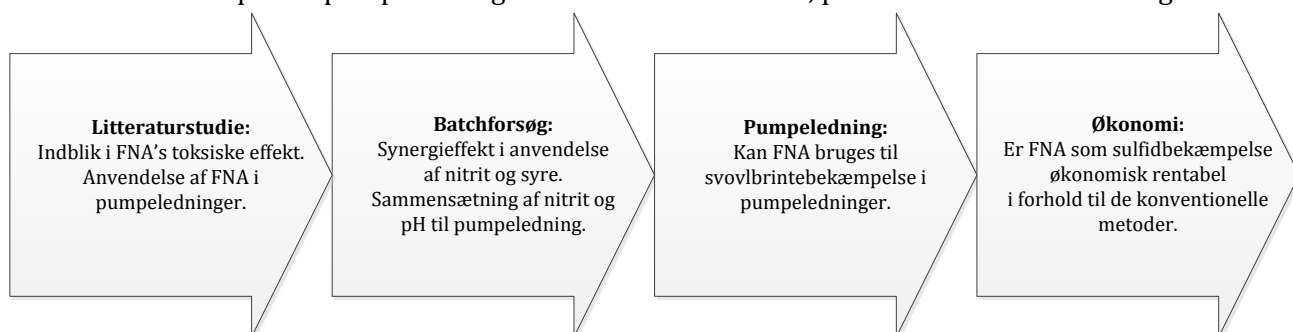
Svovlbrinten frigives derefter til gasfasen, og for at undgå dette kan en forhøjning af pH hjælpe, da sulfid hovedsagligt vil være på HS^- -form. Andre metoder renser eller fortynder luften fra kloakken, hvor ventilation, biofiltre, scruppere og aktivt kul har været anvendt. En anden luftrensningsmetode er rørofringer, her korroderer svovlbrinte et ekstra tykt cementrør og bliver på den måde ikke et lugtproblem.

1.5 PROBLEMSTILLING

Da forsyningsselskaberne i fremtiden kan få større problemer med svovlbrinte, har disse et ønske om at finde den bedste løsning til at undgå problemet. Det kan gøres både anlægs- og driftsmæssigt. Da det ikke nødvendigvis altid er billigst at lave det optimale anlæg, vil dette projekt udføres med en driftsmæssig håndtering af problemet. Dvs. problemet er opstået og det forsøges formindsket vha. svovlbrintebekæmpelse. I øjeblikket findes den optimale løsning for alle pumpeledninger ikke; f.eks. er trykluft effektivt og billigt, men kun ved korte opholdstider, fældning med jern er effektivt, men beskytter ikke mod andre lugtstoffer og nitrat er effektivt, men dyrt.

I projektet bliver en nyudviklet metode undersøgt; metoden er en behandling med et biocid i pumpeledninger. Biocidet kaldes salpetersyring (resten af rapporten benævnes denne FNA (Free Nitrous Acid)) og fordelene er at metoden skulle være billigere at anvende end de konventionelle metoder (f.eks. jern og nitrat) og at det let bliver fjernet på rensningsanlægget (Jiang, et al., 2011a). Et forskerhold fra Australien er ophavsmændene for at blande syre og nitrit for at danne FNA til sulfidbekæmpelse i pumpeledninger. FNA inhiberer mikroorganismene i rørene, hvorved disse skal regenereres, det betyder at kemikaliet ikke skal doseres til alle pumpestarter og omkostningerne bliver lavere (Jiang, et al., 2011b).

Projektet vil være delt op i forskellige dele for at undersøge anvendeligheden af FNA til svovlbrintebekæmpelse i pumpeledninger under danske forhold, processen er illustreret i Figur 4.



Figur 4 – Dele af projektet.

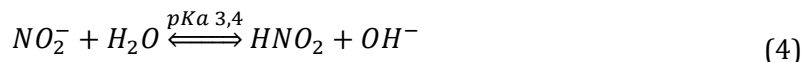
Først vil et litteraturstudie klarlægge FNA's toksiske egenskaber, samt allerede udførte studier af FNA med henblik på anvendelse i pumpeledninger. Litteraturstudiet vil bidrage med viden til at planlægge et batchforsøg på anaerobt spildevand, hvor det undersøges om FNA har en negativ effekt på sulfidproduktionen og om der evt. skulle være en synergieffekt ved anvendelse af syre og nitrit. Herefter vil batchforsøget og litteraturstudiet anvendes til at give et forslag til sammensætningen af FNA til brug på en pumpeledning. Forslaget vil blive efterprøvet på en pumpeledning, hvor det vil undersøges om FNA kan bruges til svovlbrintebekæmpelse. Projektet vil blive afrundet med en vurdering om anvendeligheden af FNA over for de konventionelle metoder i forhold til svovlbrintebekæmpelse og økonomi.

2 LITTERATURSTUDIE AF SALPETERSYRLING

I følgende kapitel vil biocidet FNA blive undersøgt i forhold til generelle fysiske, kemiske og biologiske egenskaber, hvorefter vil et litteraturstudie klarlægge resultater fra allerede udførte studier af FNA-dosering til anaerob biofilm og pumpeledninger.

2.1 GENEREL BESKRIVELSE AF FNA'S EGENSKABER

FNA er en svag syre, som dannes ved at tilføre nitrit til en vandig opløsning. Her vil størstedelen af nitrit ikke findes som HNO_2 , og FNA vil være dissocieret. Derfor kan syre (H^+) tilsættes for at forskyde ligevægten mod højre i ligning 4:



Koncentrationen af FNA er derved afhængig af væskens koncentration af nitrit (NO_2^-) og syreioner (H^+). Fordelingen mellem FNA og den dissocierede form har en pK_a på 3,4 ved 25°C, og koncentrationen kan bestemmes vha. ligning 5 (Jiang & Yuan, 2013).

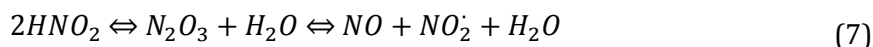
$$[FNA] = \frac{[NO_2^- - N]}{K_a \cdot 10^{pH}} \quad (5)$$

Hvor $K_a = e^{-2300/(T(^{\circ}C)+273)}$ (Jiang & Yuan, 2013). Et pH-fald på én vil betyde en tidobling af FNA-koncentrationen i forhold nitritkoncentrationen, mens FNA pga. K_a stiger ved lavere temperatur (T).

FNA (HNO_2) er et mutagen og er toksisk for alle levende organismer. FNAs mutagene egenskab er, at den spalter aminosyrer og derved beskadiger biologiske cellers DNA og derved cellens mulighed for reproduktion (Zimmerman, 1976). FNA reagerer med aminogrupeer og aminosyrerne bliver deamineret (Zimmerman, 1976):



Udover denne toksiske effekt er dannet FNA ustabil og nedbrydes til andre giftige komponenter ved følgende reversible reaktion (Yoon, et al., 2006):



Reduktionsprodukterne (N_2O_3 , NO og NO_2) er alle inhiberende overfor mikroorganismer, og menes også at være vigtige i forhold til FNA's toksiske effekt på anaerob biofilm (Yoon, et al., 2006) (Jiang, et al., 2011b). De mindre produkter penetrerer derudover mikroorganismernes cellevægge lettere (Jiang, et al., 2011b). Der mangler dokumentation på hvorledes denne mekanisme mellem FNA og dets nedbrudte komponenter virker som biocid, men det er vurderet at FNA har en række indirekte effekter (Jiang, et al., 2011b).

Ligevægten vil være opnået i pumperøret, mens den giftige nitrogenmonooxid NO vil frigives når spildevandet kommer i kontakt med atmosfæren. I kontakt med ilt oxideres nitrogenmonooxid til nitrogendioxid som også er en giftig gas og derudover bidrager til syrerregn og nedbrydning af ozonlaget.

2.2 ANVENDELSE AF FNA PÅ ANAEROB BIOFILM OG I PUMPELEDNINGER

Selvom ilt og nitrat er de mest anvendte alternative elektronacceptorer som svovlbrintebekæmpelse på pumpeledninger, har nitrit også været undersøgt til anvendelse (Apgar & Witherspoon, 2007). Dosering af nitrit i pumpeledninger har to effekter i forhold til at undgå svovlbrintegas; nitrit virker som et oxidationsmiddel og er toksisk for mikroorganismer. Som oxidationsmiddel virker nitrit både som en alternativ elektronacceptor og til oxidation af sulfid (Mohanakrishnan, et al., 2008).

I et studie blev det vist at en vekslende koncentration af nitrit på mellem 20-120 mg-N/L igennem 25 dage betød en reduktion af sulfidkoncentrationen i spildevand fra en anaerob reaktor (Mohanakrishnan, et al., 2008). Efter tilførslen tog det 2,5 måned før sulfidproduktionen var på det samme niveau som før doseringen, hvorfor det blev vurderet at dette skyldes en lang regenerering af biofilmen (Mohanakrishnan, et al., 2008).

I Jiang, et al., (2011b) blev det påvist at denne toksiske effekt overfor anaerob biofilm skyldes FNA, som er den protonerede form af nitrit, HNO_2 . En korrelationsanalyse viste at inaktiveringen af mikroorganismer i biofilmen korrelerede stærkere med koncentrationen af FNA i forhold til både pH og nitritkoncentration (Jiang, et al., 2011b). Inaktiveringen af mikroorganismerne kunne derudover beskrives som en eksponentiel funktion af FNA-koncentrationen, indenfor pH intervallet 6 til 7. Efter eksponeringen af biofilmen blev det vist at de anaerobe mikroorganismer øjeblikkeligt begynder reetableringen i biofilmen. Det tog hhv. 7,7 og 9,2 dage at opnå 50 % af sulfidproduktionen for FNA-koncentrationer på 0,18 og 0,36 mg-N/L (Jiang, et al., 2011b).

For en optimering af metoden blev det i Jiang, et al., (2011a) forsøgt at finde effekten af FNA-koncentrationen, eksponering og doseringsinterval. Det blev fundet at FNA-koncentrationer over 0,26 mg-N/L med en eksponering af biofilmen på over 12 timer kunne holde sulfid- og metanproduktion nede. Ved denne dosering var et doseringsinterval på 4,5 dage nødvendigt for at bibeholde sulfidproduktionen på under 20 % (Jiang, et al., 2011a). I studiet blev det estimeret at doseringen ville koste \$0,03 USD/m³ spildevand. Doseringen beregner prisen med en nedjustering af pH til 6, hvor det var vurderet korrosion af rør ikke ville være et problem (Jiang, et al., 2011a).

Hvis brintoverilte (H_2O_2) bliver tilført til en anaerob reaktor i kombination med FNA, er det muligt at optimere inaktiveringen af mikroorganismerne fra 80 % til 95 % (Jiang & Yuan, 2013). I studiet blev det endvidere vist at FNA er hovedinhibitoren af de to og at FNA har den bedste virkning indenfor de første 8 timers eksponering (Jiang & Yuan, 2013). En inaktivering af omkring 99 % af biofilmen var fundet ved eksponering med FNA-koncentrationer på 0,2 mg-N/L eller højere og brintoveriltekoncentrationer på 30 mg/L eller højere, i 6 timer eller mere (Jiang & Yuan, 2013).

Metoden med dosering med FNA blev i Jiang, et al., (2013) forsøgt på en operationel pumpeledning, med og uden tilførsel af brintoverilte. Forsøgene blev udført med en FNA-koncentration på 0,26 mg-N/L, hvor der blev vekslet mellem ingen og 60 mg/L tilførsel af brintoverilte, samt eksponeringstider mellem 8 og 24 timer (Jiang, et al., 2013). Forsøget viste at både med og uden brintoverilte virkede FNA inhiberende overfor de sulfatreducerende bakterier, hvor en eksponering på både 8 og 24 timer gav en reduktion i sulfatkoncentrationen på 80 % i 10 dage (Jiang, et al., 2013).

Doseringsforsøget viste endvidere ingen tilpasning af mikroorganismerne til FNA, til gengæld havde de en længere regenerering ved de sidste doseringer, hvorved det kunne tyde på at

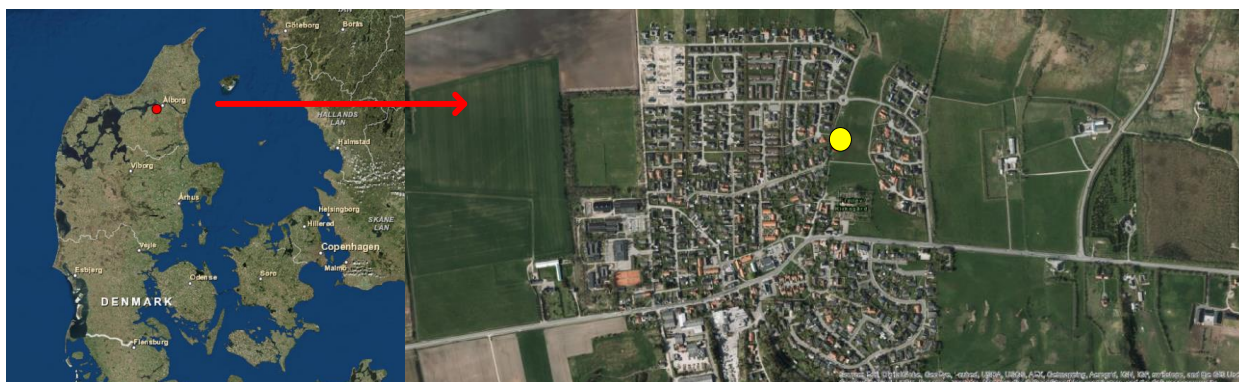
biofilmen blev svækket. På grund af denne observation blev det vurderet at en opretholdelse af svovlbrintebekæmpelsen efter noget tid vil kunne blive udført med lavere FNA-koncentrationer eller længere doseringsintervaller (Jiang, et al., 2013). Prisen for doseringen i den pågældende pumpeledning blev beregnet til \$0,01 USD/m³ spildevand.

På baggrund af litteraturstudiet vurderes FNA-dosering til at være en brugbar og billig metode til svovlbrintebekæmpelse. Metoden er baseret på at inhibere biofilmen i røret, hvorfor det forventes at metoden vil være brugbar på pumpeledninger med højt areal/volumenforhold. Indtil videre har både laboratorieforsøg og forsøg på pumpeledning kun været udført i Australien, hvilket gør metoden har været afprøvet ved andre forhold end danske. Eksempelvis forventes temperaturen og spildevandets alkalinitet at være vigtig i forhold til effektiviteten af metoden. For endeligt at kunne vurdere metodens anvendelighed i Danmark opsættes først et batchforsøg og dernæst et forsøg på en pumpeledning.

3 MATERIALER OG METODER

Følgende kapitel beskriver praktiske oplysninger i forhold til forsøg med dosering af FNA til batchreaktorer og pumpeledning.

Alt spildevand, som er blevet anvendt i forbindelse med forsøgene, er blevet udtaget fra den nordjyske by Frejlev. Spildevandet er udtaget fra en gravitationsledning i et fælleskloakeret område, hvorved nedbør kan resultere i en lavere koncentration af sulfat, mikroorganismer og COD (Kemisk iltforbrug), samt et højere flow. Udtagningsstedet er vist på Figur 5 (gul prik), og ligger i forbindelse med et rørbasin og et overløbsbygværk, samt pumpeledningen anvendt i forsøgene. Pumpeledningen anvendes ikke som en funktionel del af kloaknetværket, men som en forsøgsopstilling, der anvender spildevand fra fælleskloakken.



Figur 5 - Lokalisation af hvor spildevand blev udtaget til laboratorieforsøg, samt hvor pumpeledningen er lokaliseret (Frejlev, Danmark).

3.1 EFFEKT AF FNA PÅ SULFIDPRODUKTION I ANAEROBE BATCHREAKTORER

Dette forsøg blev udført for at undersøge effekten af forskellige sammensætninger af FNA i form af nitrit og syrekoncentration. Forsøget blev udført i batchreaktorer da et godt datagrundlag hurtigt opnås, mens det havde ulempen at batchreaktorerne ikke imiterer en pumpeledning, da der ikke er en kontinuerlig udskiftning af spildevand. Effekten af sammensætningerne anvendes som vurderingsgrundlag til hvilke koncentrationer der anvendes i pumpeledningen. Sammensætningerne med pH, nitrit og FNA-koncentration er præsenteret i Tabel 1.

Tabel 1 – Doseringsskema for hver batch. FNA-koncentrationen er bestemt ud fra nitritkoncentrationen og pH vha. ligning 5.

	Nitritkoncentration [mg-N/L]				
	0	12,5	25	37,5	50
pH	FNA-koncentration [mg-N/L]				
7,37	0	0,001	0,003	0,004	0,005
6,80	0	0,005	0,010	0,015	0,020
5,80	0	0,050	0,101	0,151	0,202
4,73	0	0,597	1,194	1,791	2,388
4,22	0	1,919	3,838	5,757	7,676

Spildevand fra den anaerobe del af pumpeledningen blev tilført 100 mg COD/L ethanol og homogeniseret. 40 mL af blandingen blev tilført til 115 mL serumglas, hvorefter Natriumnitrit (NaNO_2) og saltsyre (HCl) blev tilført til forskellige koncentrationer. Inden forsegling af

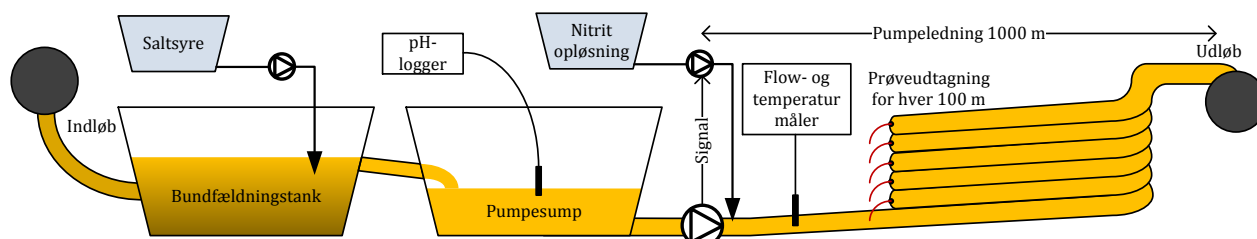
serumglassene blev kvælstofgas (N_2) tilført for at fjerne ilt. Sideløbende blev et serumglas med spildevand tilført de samme kemikalier, så den reelle pH kunne måles. For at bestemme sulfidkoncentrationen blev vandprøver udtaget med ca. et døgn mellemrum. I forbindelse med beregninger af sulfid blev der taget hensyn til alt sulfid i serumglassene, dvs. både i vand og gasfasen hvor ligning 2 og 3 blev anvendt. Totalt sulfid blev bestemt ved Diamine reagens og på spektrofotometer, en mere detaljeret gennemgang af metoden er i afsnit 3.3.

Der blev udført dobbeltbestemmelse for hver dosering af nitrit og syre til hver batch. Intervallet af koncentrationer blev bestemt ud fra litteraturstudiet samt et tilsvarende pilotforsøg. I pilotforsøget blev der ikke observeret sulfidproduktion ved nitritkoncentrationer på over 50 mg-N/L, hvorfor dette er valgt som den højeste nitritkoncentration. Resultaterne fra pilotforsøget er præsenteret i Appendiks A.1.

3.2 DOSERING AF FNA PÅ PUMPELEDNING

Den optimale sammensætning af pH og nitrit, som blev fundet i batchforsøget, blev anvendt på en opstillet pumpeledning.

Opsætningen af pumpeledningen er præsenteret i Figur 6. Indløbet af spildevandet skete fra en kommunal gravitationsledning, som blev styret af en trykventil, der med 20 min. mellemrum lukkede fællesvand ind i systemet. Spildevandet passerede først igennem en bundfældningstank inden pumpeumpen, og herfra blev det pumpet ind i en 1000 m lang PE-pumpeledning med indvendig diameter på 3,8 cm og areal/volumenforholdet 105 m⁻¹. For hver pumpestart blev 120 L vand pumpet ind i ledningen, svarende til 91 meter/pumpestart. Pumpen har mellem d. 18/9-2014 til d. 24/10-2014 og mellem d. 13/11-2014 til d. 10/12-2014 kørt hver 2,2 time, hvilket giver en gennemsnitlig opholdstid på 24,6 time. I forhold til opholdstiden af spildevandet over døgnet har der været få timers forskel på dag og nat, da den gennemsnitslige opholdstid var over et døgn.



Figur 6 – Pumpeledningen med tilsætning og monitorering.

I forsøget blev der afprøvet forskellige doseringsstrategier af FNA til pumpeledningen; det første forsøg afprøvede effekten af enkelt pulsdosering, herefter effekten af løbende gentagelse af pulsdosering og til sidst flowproportional dosering.

Tilførsel af saltsyre og nitrit har sket ved manuel dosering i pumpeumpen ved forsøg med eksponering i 2,2 timer. Ved eksponering i længere tid har dosering af syre sket i bundfældningstanken med doseringspumpe og nitrit flowproportionalt i ledningen med doseringspumpe. Temperatur og pumpestarter har været monitoreret online vha. trykinducer "KLAY, pressure transmitter 8000-E-S". pH-logning er blevet udført med "EL-USB-4 Datalogger" og målt med "Mettler Toledo, pH Transmitter 2500". For hver 100 m blev der til hvert tidskridt udtaget vandprøver til analyse med Diamine reagens og spektrofotometer, se afsnit 3.3.

3.3 BESTEMMELSE AF TOTAL SULFID

I batchforsøget og pumpeledningsforsøget blev total sulfid i vandfasen bestemt. Total sulfid består af H_2S , HS^- og S^{2-} . Spildevandprøver er blevet udtaget med 1 mL sprøjte og konserveret med kanyle under overfladen af 1 mL 10 % zinkacetat. De konserverede prøver blev herefter fortyndet til 1 % zinkacetat, og blandet med Diamine reagens (18,5 % HCl , 0,4 % N,N-dimethyl-p-phenylenediamine og 0,6 % $FeCl_3$). Diamine reagenset reagerer med sulfid og danner methylene blå, som kan måles på spektrofotometer ved 665 nm. Koncentrationen kan så bestemmes vha. en forudbestemt standardrække.

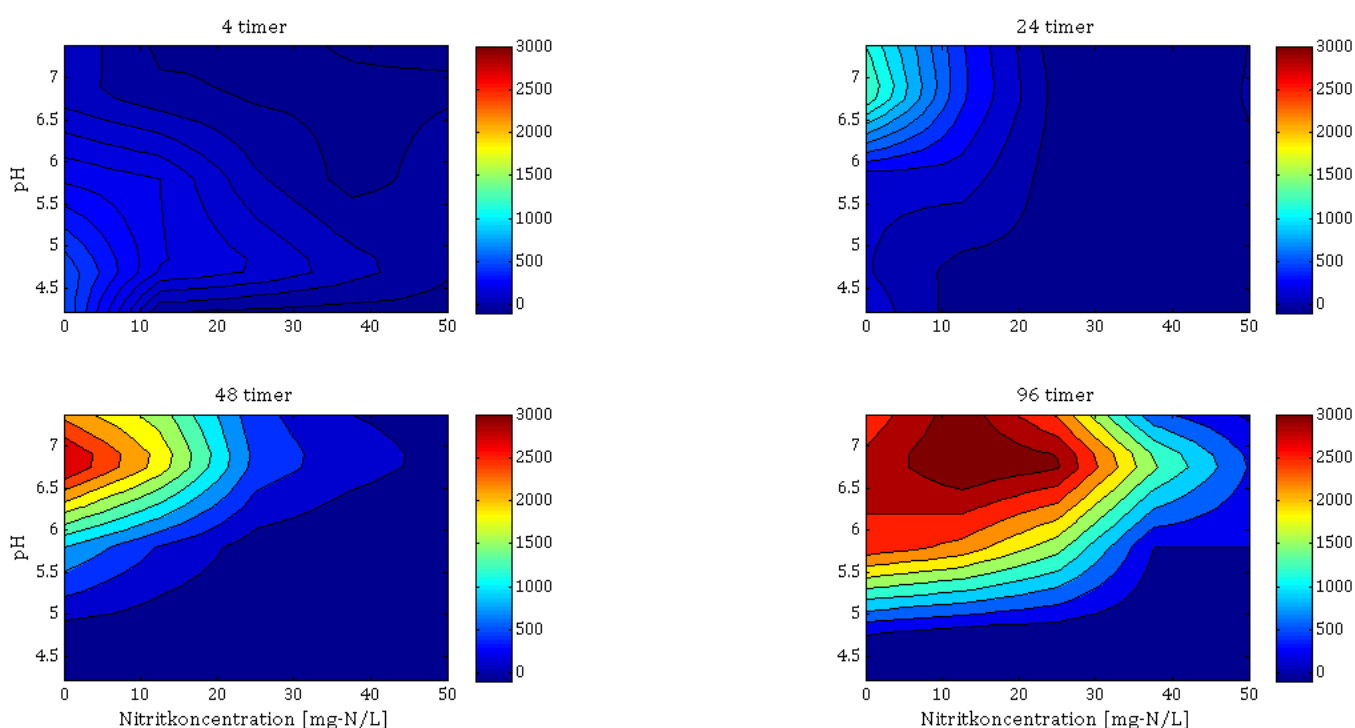
En mere udførlig beskrivelse af metoden kan findes i Nielsen, (2013).

4 RESULTATER OG EVALUERING AF FORSØG

Resultaterne fra batchforsøget vil først blive gennemgået, dernæst vil en vurdering af hvilken sammensætning af nitrit og pH der skal anvendes på pumpeledningen blive udført. Herefter vil en kronologisk beskrivelse og diskussion af resultaterne fra pumpeledningen blive gennemført. Målinger, beregninger og figurer fra forsøgene kan findes på CD Bilag.

4.1 EFFEKT AF FNA PÅ SULFIDPRODUKTION I ANAEROBE BATCHREAKTORER

Dette forsøg blev udført for at undersøge effekten af FNA på anaerob biofilm og for at vurdere hvilken koncentration af FNA, der skal tilføres en pumpeledning. På Figur 7 ses et konturplot af maksimum sulfidkoncentrationerne fra 4, 24, 48 og 96 timer efter forseglingen. Det ses tydeligt at både pH og nitrit har en inhiberende effekt på produktionen, men en synergieffekt mellem dem er derimod ikke til at fastslå. Yderligere resultater og målinger kan ses på CD Bilag – 1. Batchforsøg.



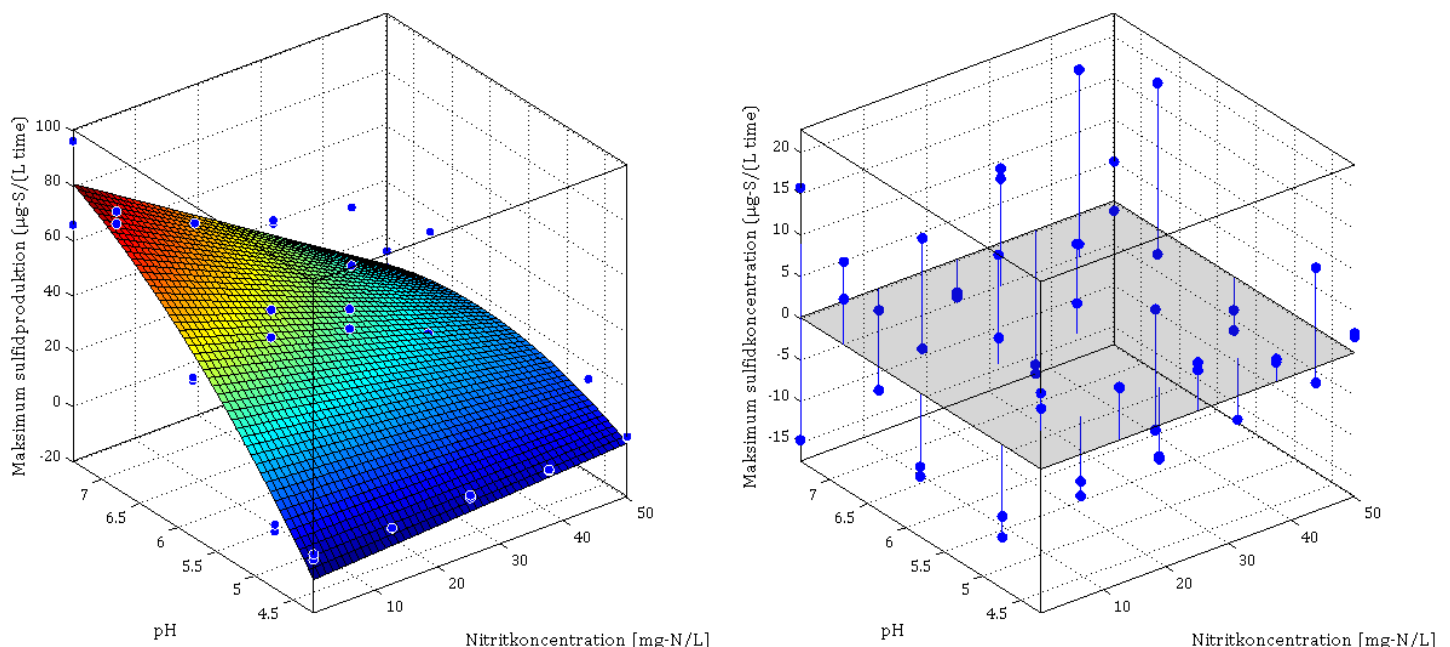
Figur 7 – Konturplot af sulfidkoncentration ($\mu\text{g-S/L}$) i batchreaktorerne efter 4, 24, 48 og 96 timer efter forsegling. Til konturplottene er lineær interpolation mellem målte sulfidkoncentrationer i tabellerne fra Appendiks A.2 anvendt.

En korrelationsanalyse viste at FNA-koncentrationen korrelerede ($r=-0,82$) stærkest med sulfidkoncentrationen efter 96 timer i pH intervallet mellem 7,4 og 5,8 og nitritkoncentrationen i intervallet mellem 0 og 25 mg-N/L, sammenlignet med nitrit og pH. Alle data fra korrelationsanalysen er vist i Appendiks A.3. Generelt viste analysen at sulfidkoncentrationen korrelerede stærkest med pH, hvis resultaterne for pH under 5,8 var med i analysen. Indenfor pH-intervallet 7,4 og 5,8 korrelerede nitritkoncentrationen stærkere med sulfidkoncentrationen efter 48 timer i forhold til efter 96 timer. Dette passer fint med nitrits effekt som elektronacceptor. Omvendt korrelerede FNA-koncentrationen stærkere med sulfidkoncentration efter 96 timer sammenlignet med 48 timer. Det betyder at FNA højst sandsynligt ville korrelere stærkere end nitritkoncentrationen, hvis forsøget var blevet kørt længere tid end 96 timer.

Da det ikke med sikkerhed kan bestemmes, at FNA sammenlignet pH og nitrit er den styrende, i forhold til sulfidproduktionen i batchreaktoren blev det forsøgt at finde en optimal sammensætning af pH og nitrit. For at finde den optimale sammensætning af nitrit og pH blev en model udarbejdet beskrivende sulfidproduktionen i hver batch, denne er præsenteret i ligning 1.

$$S^{2-} (\mu g S/L) = -254 + 2,25x_1 + 75,7x_2 - 0,499x_1x_2 - 4,11x_2^2 \quad (8)$$

Hvor S^{2-} er den målte maksimum sulfidproduktion ($\mu g-S/(L \cdot \text{time})$) mellem prøvetagningerne, x_1 denotere nitritkoncentrationen (mg-N/L) og x_2 er pH. Maksimum sulfidproduktionen er anvendt da nitrit ikke kun virker toksisk overfor bakterier, men også er en bedre elektronacceptor end sulfat. Dette betyder at produktionen af sulfid sker på forskellige tidspunkter i batchreaktorerne og den toksiske inhibering bedre kommer til udtryk som maksimum sulfidproduktion. Modellen blev fittet i MATLAB med "least-squares" hvor RMSE (Root Mean Square Error) blev fundet til $9,94 \mu g-S/(L \cdot \text{time})$. Flere modelparametre er givet i Appendiks A.4. Modellen er illustreret grafisk på Figur 8, hvor også residualerne til hver batch er præsenteret.



Figur 8 – (Venstre) Model til bestemmelse af maksimal sulfidproduktion ud fra pH og nitrit i batchreaktor. (Højre) Residualer til maksimalproduktionen i hver batch.

Modellen kunne dernæst anvendes til at finde en sammensætning af pH og nitrit hvor sulfidproduktionen kunne holdes nede. pH var på forhånd bestemt til at ligge på 6, da en lavere pH i litteraturstudiet blev vurderet til at være skadelig for kloakrør (Jiang, et al., 2011a). En pH på 6 gav at koncentrationen af nitrit skulle ligge på 70 mg-N/L for at holde produktionen nede på $0 \mu g-S/(L \cdot \text{time})$. Da der i litteraturen hovedsagligt blev anvendt FNA i koncentrationen $0,26 \text{ mg-N/L}$ som svarer til en nitritkoncentration på 100 mg-N/L ved pH 6, virker resultatet sandsynligt.

Da en stor del af projektet og den nye metode handler om at holde omkostningerne nede vil den oplagte nitritkoncentration ikke blive brugt, men derimod 40 mg-N/L . Valget er derudover også taget på baggrund af at der i begge batchreaktorer indeholdende $37,5 \text{ mg-N/L}$ og pH 6 ikke blev iagttaget sulfidproduktion efter 48 timer.

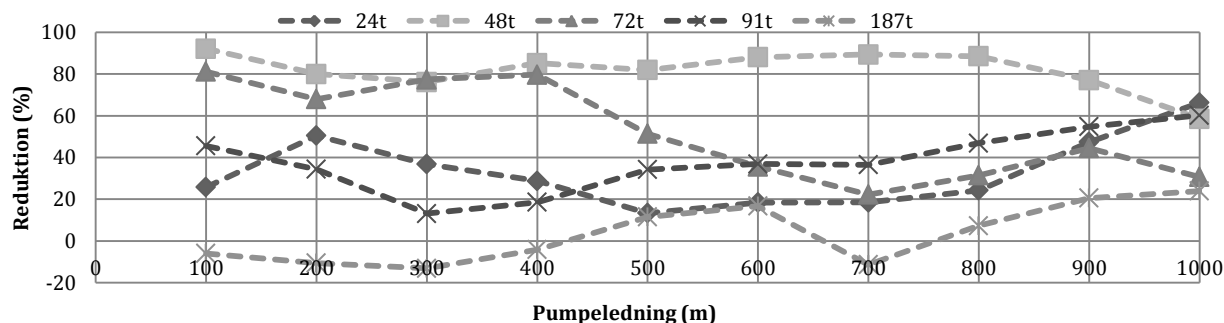
4.2 DOSERING AF FNA PÅ PUMPELEDNING

FNA-dosering blev afprøvet på en pumpeledning. Alle prøvedoseringer foretaget på pumpeledningen er vist i Appendiks B.1 med koncentrationer af nitrit, FNA, pH og eksponeringstid, mens resultater fra de forskellige doseringer er i Appendiks B.2. Resultater og målinger findes på CD Bilag – 2. Pumpeledning. To doseringsforsøg undladt i rapporten er i Appendiks B.3.

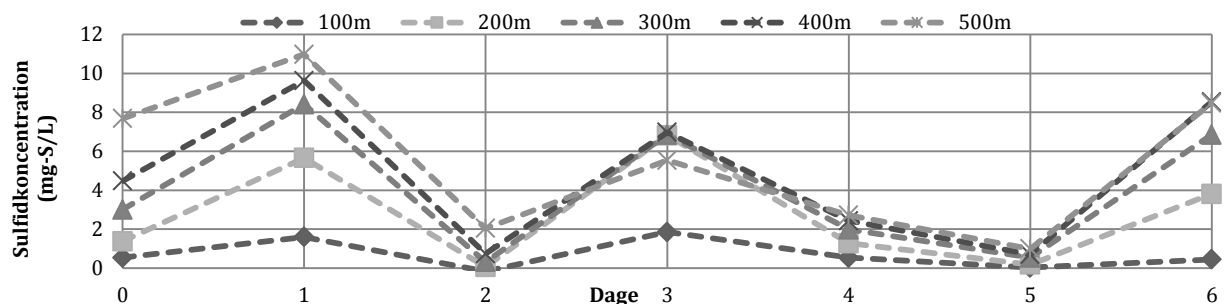
4.2.1 ENKELT DOSERING

Den første tilsætning af FNA, som pH 6 og 40 mg-N/L nitrit, viste en reduktion af sulfid gennem hele pumpeledningen, illustreret på Figur 9. Eksponeringstiden for biofilmen var ca. 2,2 timer da det svarer til tiden mellem pumpestarterne og FNA blev tilsat til en enkelt pumpestart. Den højeste reduktion (på Figur 9) gennem ledningen efter 48 timer var uventet, men kan skyldes FNA's egenskab som mutagen, hvorved bakterier kunne leve videre men ikke reproducere. Reduktionen af sulfid varede i mindst 91 timer, mens den efter 187 timer var på samme niveau. Efter 72 timer var de første 400 m af pumpeledningen reduceret med 80 % af sulfidkoncentrationen sammenlignet med før tilsætning.

Grundet effekten blev sammensætningen videreført til et kontinuerligt forsøg, hvor der skulle doseres en gang hver tredje dag for at holde sulfidkoncentrationen nede i en længere periode. Resultaterne fra dette forsøg er præsenteret i Figur 10, hvor koncentrationerne for de første 500 m pumpeledning er medtaget. Forsøget viste en negativ effekt på sulfidkoncentrationen, men da det blev vurderet at reduktionen ikke var tilfredsstillende blev intervallet mellem doseringer sat ned til én dag. Det er vigtigt at et bekæmpelsesmiddel kan holde svovlbrinten nede på et acceptabelt niveau hele tiden, da lugtgener i selv en mindre del af tiden også vil være et problem.



Figur 9 – Reduktion af total sulfid gennem pumpeledningen 24, 48, 72, 91 og 187 timer efter tilsætning af 40 mg-N/L nitrit og pH justering til 6 til en pumpestart, svarende til 2,2 timer eksponering af biofilmen.

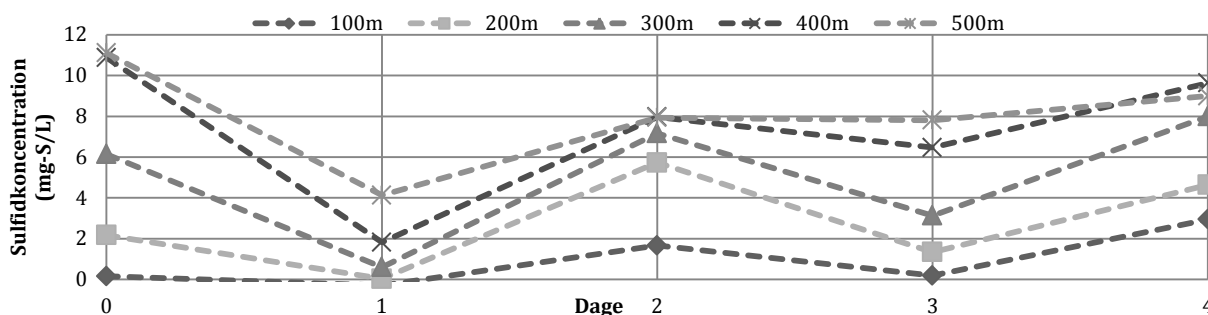


Figur 10 – Sulfidkoncentrationer i de første 500 m pumpeledning ved kontinuerlig tilsætning af FNA med 40 mg-N/L nitrit og pH 6. Tilsætning er sket på dag 0 og 3 med 2,2 timers eksponering af biofilmen. Dag 0 beskriver sulfidkoncentrationen inden tilsætning.

4.2.2 SELEKTION AF MIKROORGANISMER I BIOFILM

Intervaller mellem doseringerne på 40 mg-N/L nitrit og pH 6 blev sat op til en gang om dagen. Der blev doseret i 5 dage og samtidigt målt sulfidkoncentrationer i pumpeledningen. Resultaterne herfra er vist i Figur 11, hvor der blev doseret til en eksponeringstid på 2,2 timer. Som resultaterne viser, er virkningen af FNA sammensætningen formindsket til forhold til de foregående forsøg. Derfor er det vurderet at en selektion af bakterier er sket i biofilmen, hvilket også passer med at de foregående forsøg på ledningen ikke viser en komplet inhibering af sulfidkoncentrationen.

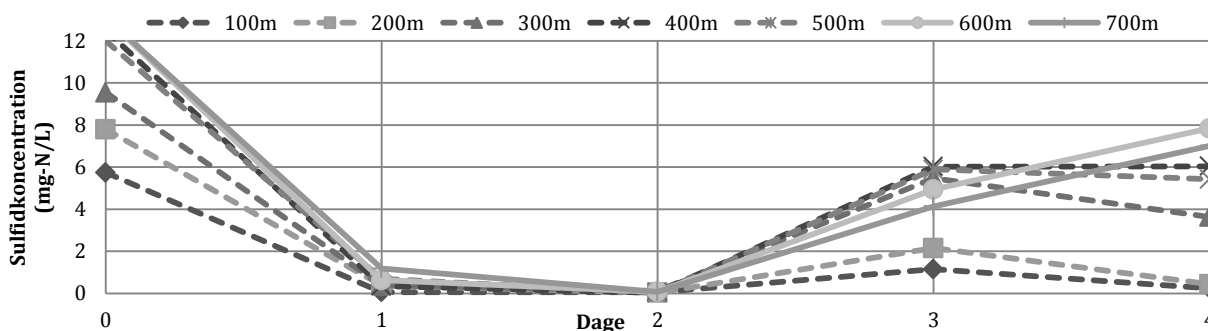
Et nyt forsøg med samme doseringsinterval blev efterfølgende udført hvor koncentrationen blev forhøjet til 100 mg-N/L nitrit, mens pH og eksponeringstiden forblev den viste samme tendens. Resultaterne fra dette forsøg kan ses i Appendiks B.2.4.



Figur 11 – Sulfidkoncentrationer i de første 500 m pumpeledning ved kontinuerlig tilførsel af FNA med 40 mg-N/L nitrit og pH 6. Tilførsel er sket på dag 0, 1, 2, 3 og 4 med 2,2 timers eksponering af biofilmen. Dag 0 beskriver sulfidkoncentrationen inden tilførsel.

4.2.3 EKSPONERINGSFORSØG

Da ingen yderligere inhibering af sulfidproduktionen blev iagttaget efter en forøgelse af FNA-doseringen på 250 %, blev eksponeringstiden sat op. Det blev gjort med den vurdering at mikroorganismene kunne gå i en inaktiv tilstand og overleve de 2,2 timers eksponering. Hvilket en længere eksponeringstid måske kunne forhindre. En anden fordel var at FNA kan nå at penetrere alt biofilm, og at FNA-koncentrationen ikke bliver formindsket pga. opblanding i ledningen, hvorved dette ikke vil være en usikkerhed længere. Den før anvendte sammensætning på 40 mg-N/L nitrit og pH 6 blev tilført med doseringspumpe til hver pumpestart i 37 timer. Resultaterne er vist i Figur 12 og det ses bliver sulfidproduktionen inaktiv under tilsætning af kemikalier, hvilket højst sandsynligt skyldes en kombination af inhibering og nitrit effekt som elektronacceptor. Sulfidproduktionen i de første 200 m blev holdt nede i to dage efter tilsætning, hvilket må skyldes en inhibering af biofilmen.



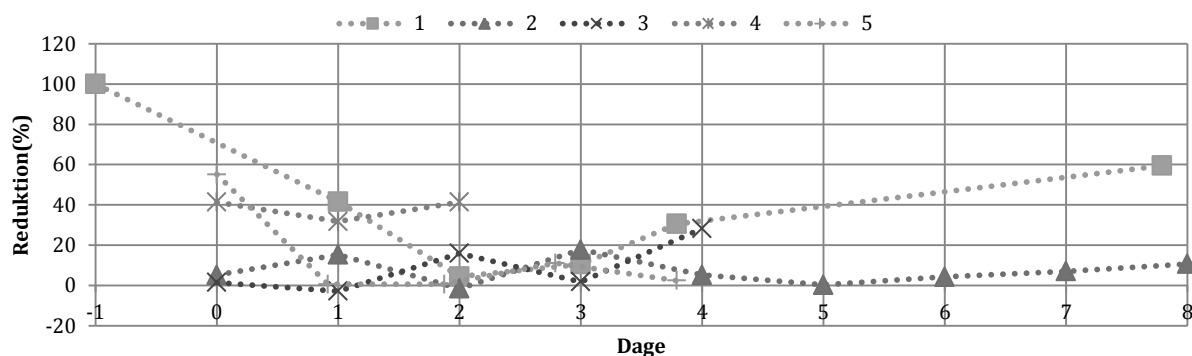
Figur 12 – Sulfidkoncentrationer i de første 700 m pumpeledning ved flowproportionel tilførsel af FNA med 40 mg-N/L nitrit og pH 6. Tilførsel er startet ved 0 dage og kørte 37 timer frem. Dag 0 beskriver sulfidkoncentrationen inden tilførsel.

5 DISKUSSION

Dette kapitel vil først diskutere FNA som metode til at undgå sulfidproduktion på pumpeledningen, der blev udført forsøg på, dertil vil et bud på en sammensætning af pH og nitrit, eksponering og doseringsinterval blive udarbejdet. Kemikalieomkostningerne for anvendelse af det foreslåede doseringsprogram vil blive estimeret, og til sidst vil svovlbrintebekæmpelse og omkostninger ved brug af FNA blive sammenlignet med de mest anvendte metoder. I starten af kapitlet vil FNA-dosering blive diskuteret i forhold til forsøget på pumpeledningen, hvorefter diskussion vil blive en mere generel diskussion af metoden.

5.1 FNA-DOSERING TIL SVOVLBRINTEBEKÆMPELSE PÅ PUMPELEDNING

Areal/volumenforholdet i pumpeledningen er højere end de fleste pumpeledninger, hvorfor aktiviteten af biofilmen i ledningen har høj indflydelse på sulfidproduktionen. Det gjorde pumpeledningen god at teste FNA-dosering på, da FNA er baseret på at inaktivere mikroorganismer akkumuleret i biofilmen og ikke i det strømmende spildevand. Til gengæld var opholdstiden i ledningen abnorm høj, hvilket gjorde den ikke var helt optimal i forhold til metoden. Denne opholdstid kan mindskes ved at kigge på den første del af ledningen. Det ses på Figur 13 at reduktionen af sulfid på de første 100 m af pumpeledningen er mere vedvarende.



Figur 13 – Reduktion af sulfidkoncentrationen efter 100 m i forhold til før forsøgene startede. Serien beskriver forsøgene der blev udført (se Appendiks B.1), og det ses at sulfidkoncentrationen ikke kommer op på det samme niveau som før forsøgene. Målingen til -1 dag illustrerer koncentrationen inden start af forsøg.

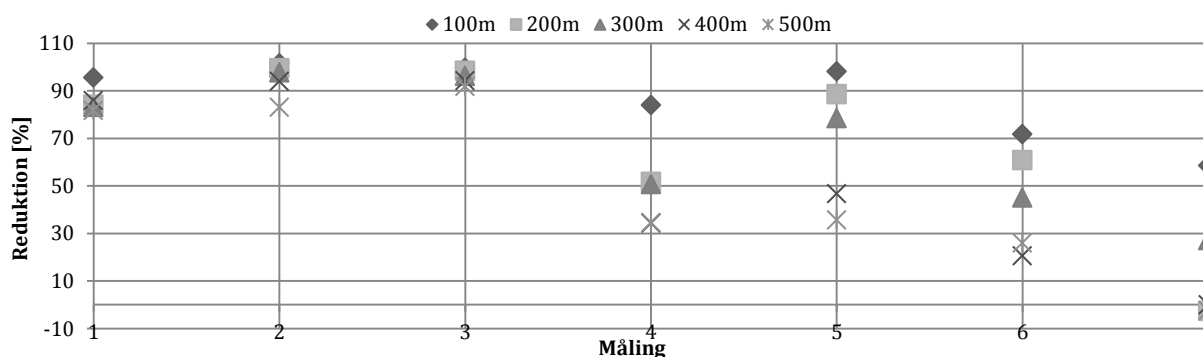
I resten af pumpeledningen reetablerede sulfidproduktionen sig hurtigt i biofilmen, hvilket kan skyldes, at FNA-koncentrationen ikke var høj nok til at inhibere mikroorganismene i biofilmen eller at opholdstiden i pumperøret var så høj at mikroorganismer i spildevandet kunne nå at reetablere sig i biofilmen.

Eftersom sulfatreducerende bakterier er langsomt voksende er det højst sandsynligt mikroorganismer, der kunne overleve eksponeringen af FNA-doseringerne. Yderligere viste batchforsøget, at sulfatproduktionen ved nitritkoncentrationer på 50 mg-N/L først startede mellem 48 og 96 timer. Hvilket også underbygger, at nogle mikroorganismer ville kunne overleve eksponering til disse koncentrationer, og at det højst sandsynligt har været koncentrationen af FNA, som ikke har været høj nok til at inhibere mikroorganismene i biofilmen.

I Norsker, et al., (1995) blev det fundet at tykkelsen af en anaerob biofilm i en gravitationsledning var ca. 2 uger om at blive genereret. Dette kan være tiden det tager for en biofilm at regenerere sig efter en fuld inhibering. I pumpeforsøget har en tryktransducer monitoreret trykket i ledningen og

der har ikke været opserveret nogen ændringer heri. Hvis det monitorerede tryk var faldende, kunne det tyde på en mindre mængde biofilm og det derved var blevet afrevet. Dette skyldes at biofilmen faciliterer et tryktab pga. mindre rørdiameter og højere friktion. Gendannelsen af sulfatreduktionen blev bestemt i litteraturstudiet og blev fundet til at ligge på 4,5 dage, hvis aktiviteten skulle holdes under 20 % (Jiang, et al., 2011a). Kombinationen af at der ikke blev fundet en effekt i tryktabet og at sulfatreduktionen langt hurtigere blev gendannet sammenlignet med litteraturen tyder det på at doseringen skal optimeres i forhold til den inhiberende effekt.

I projektet har selektering af mikroorganismer været et gennemgående problem i forhold til doseringen af FNA. Sammensætningen på 40 mg-N/L nitrit og pH 6 gav i de første forsøg gode resultater, hvorefter effekten af FNA kontinuerligt blev mindre, tendensen kan ses på Figur 14. Figuren viser reduktionen af sulfidkoncentration 48 timer efter tilsætning af FNA, og det ses at effekten af FNA falder med tiden. Dette kan betyde at der er sket en selektering af mere tolerante mikroorganismer eller biofilmen har fået en mere aktiv nitritreduktion.



Figur 14 – Reduktionen af sulfidkoncentrationen gennem de første 500m af pumpeledningen 48 timer efter eksponering af FNA i 2,2 timer. Læg mærke til effekten bliver mindre med tiden. Måling 1 er pulsdosering med pH 6 og 40 mg-N/L nitrit. 2 og 3 er ved kontinuerlig pulsdosering af pH 6 og 40 mg-N/L nitrit hver tredje dag, 3, 4 og 5, 6 er kontinuerlig pulsdosering med pH 6 og hhv. nitritkoncentrationer på 40 mg-N/L og 100 mg-N/L. Reduktionerne er beregnet i forhold til sulfidkoncentrationerne i pumpeledningen inden der blev udført forsøg.

Hvis der ikke var blevet udført forsøg på pumpeledningen burde reduktionen af sulfidkoncentrationen være steget da temperaturen var faldende gennem målingerne. Ved måling 1 var gennemsnitstemperaturen 15 °C mens den ved måling 5 og 6 var 12 °C. Denne tendens kan også skyldes nogle mikroorganismer kan overleve længere ved lavere temperatur (Gerba, 2009). Hvis dette er tilfældet vil forholdene i Danmark ikke være optimale at bruge metoden på. I Australien blev forsøgene på pumpeledningen kørt mellem 19 og 25 °C, hvorved dette kan være en vigtig forskel. I forhold til alkalinitet viste den ikke at være så forskellig fra forsøgene i Australien (5,5 mmol) og de udførte forsøg (7,1 mmol).

Vurderingen om mikroorganismerne i biofilmen bliver genaktiveret til sulfidproduktion betyder, at metoden skal optimeres med henblik på at inhibere biofilmen yderligere. Metoden kan optimeres ved at;

- Hæve FNA-koncentrationen til et højere niveau
- Forhøje effekten ved tilførsel med et andet kemikalie sammen med FNA
- Kombinere med dosering af et andet kemikalie til forskellige tider
- Finde en mere ideel eksponeringstid og doseringsinterval

5.2 OPTIMERING AF FNA-DOSERING

Den billigste forøgelse af FNA-koncentrationen opnås ved at tilsætte mere syre, men da det i litteraturstudiet blev fundet, at en pH lavere end 6 ville medføre korrosion af ledningerne er det ikke en mulighed. Dertil kommer, at pH falder gennem pumpeledningen, hvorved pH 6 i starten af røret kan falde betydeligt pga. fermentation. Af den grund kan kun nitritkoncentrationen forøges yderligere for at få en højere FNA-koncentration. Et kvalificeret bud er at anvende den fundne nitritkoncentration i batchforsøget på 70 mg-N/L eller 100 mg-N/L, der bliver anvendt i litteraturen (Jiang, et al., 2013). Det kan overvejes om FNA skal overdoseres, som f.eks. jern og nitrat bliver det, når det tilsættes en pumpeledning for at give ekstra sikkerhed.

I forhold til doseringen af FNA er det også vigtigt at koncentrationen er høj nok til at være toksisk gennem hele pumpeledningen. Selvom FNA-koncentrationen er høj nok til at inaktivere alt mikrobiel aktivitet vil både nitrit og FNA blive reduceret, når det bliver transporteret gennem ledningen. Denne reduktion er ikke mulig at forudsige, hvorfor dette er et område skal undersøges. Sikker er det at reduktionen vil være mindre end hvis den mikrobielle aktivitet ikke var inhiberet.

For at optimere metoden kan brintoverilte tilføres, som der er eksempler på i litteraturen. Brintoverilte blandet med FNA producerer flere toksiske forbindelser, hvorfor effekten rammer et bredere interval af mikroorganismer (Jiang & Yuan, 2013). Desværre er brintoverilte en stærk kemisk oxidant, hvilket der ikke er tradition for at anvende til svovlbrintebekæmpelse i Danmark.

En anden metode, der kunne optimere FNA tilsætningen, er at kombinere med en anden form for chokdosering, hvor kemikalierne doseres separat til forskellige tider. Ved at kombinere forskellige former for chokdoseringer kan et bredere interval af mikroorganismer rammes og selektering af bakterier undgås. En billig og lovende metode der kunne kombineres med er, at dosere natriumhydroxid til pumpeledninger til omkring pH 11,5, og på den måde inhibere mikroorganismer i pumpeledningen (Gutierrez, et al., 2014).

Eksponeringstiden har i projektet kun været testet ved to forskellige tider i pumpeledningen. Af den grund kan det fra disse forsøg ikke forudsiges, hvilken eksponeringstid der er bedst, men det blev imidlertid observeret en forlængelse af effekten ved en længere eksponeringstid. I litteraturen blev det fundet, at der efter en eksponeringstid på 8 timer ikke var nogen yderligere effekt. Forsøget blev udført på en batchreaktor med et sammenligneligt areal/volumenforhold. Derfor vil dette være et forslag til eksponeringstiden for den pågældende pumpeledning.

Metodens væsentligste del i forhold til at spare omkostninger er intervallet imellem doseringerne. Da det blev vurderet, at reetableringen af sulfidproduktionen skyldes biofilmen er doseringsintervallet svært at vurdere. Umiddelbart kan det på det første og sidste forsøg ses, at produktionen var svækket i et par dage (2-3 dage). Det blev dog vurderet at FNA ikke blev doseret i en tilstrækkelig mængde og biofilmen ikke blev komplet inhiberet, hvorved en komplet inhibering ville betyde et længere interval mellem doseringerne.

FNA-doseringens effekt mod andre luftstoffer end svovlbrinte fra anaerob biofilm blev det ikke undersøgt i projektet. Det forventes at metoden har en reduktion af disse lugtstoffer da disse kommer fra anaerob nedbrydelse af organisk stof. Effekten forventes at være mindre da et bredere interval af mikroorganismer kan nedbryde organisk stof og f.eks. sker fermentation både i spildevandet og biofilmen pga. de fermenterende mikroorganismer har hurtigere reproduktion (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013).

FNA-dosering nedsætter emissionen af drivhusgas i form af metan, da metan først bliver produceret efter sulfid er blevet reduceret. Til gengæld kan der forekomme produktion af lattergas ved reduktionen af nitrit gennem ledningen, hvorved metoden nødvendigvis er en fordel i forhold til emissionen af drivhusgasser.

5.3 KEMIKALIEOMKOSTNINGER FOR FNA-DOSERING OG ANDRE DOSERINGSMETODER

Den vurderede FNA dosering, som ville kunne holde sulfidproduktionen nede, vil blive anvendt til at beregne kemikalieomkostningerne for FNA tilsætning. Den foreslåede doseringsteknik lyder således; pH 6 og 100 mg-N/L nitrit i 8 timer hver tredje dag. Kemikalieomkostningerne for tilsætning af FNA, jern og nitrat for at undgå svovlbrinteproblemer fra pumpeledningen, der blev udført forsøg på, er præsenteret i Tabel 2. Her ses det at omkostningerne for svovlbrintebekæmpelse med FNA i pumpeledningen er konkurrencedygtig i forhold til de konventionelle kemikalietsætningsmetoder for svovlbrintebekæmpelse.

Tabel 2 – Kemikalieomkostninger for at undgå svovlbrinteproblemer i pumpeledningen. FNA er beregnet ud fra forslaget til dosering, nitrat er beregnet vha. (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013) og jern vha. (General Chemical, 2008). Antagelser og information om beregninger af omkostninger findes i Appendiks C. Priserne er estimeret vha. produkter fundet på Alibaba.com.

FNA	Nitrat	Jern(II)	Jern(III)	Enhed
0,22	0,44	0,41	0,29	DKK/m ³ spildevand

Kemikalieomkostningerne fra FNA-dosering kommer fra saltsyre (0,05 DKK/m³ spildevand) og natriumnitrit (0,16 DKK/m³ spildevand). Bag estimeringerne af omkostningerne for alle kemikalier ligger en række antagelser, der giver usikkerheder, se disse i Appendiks C. På den baggrund kan det ikke siges med sikkerhed, at FNA er den optimale metode i forhold til alle omkostninger. Det kan til gengæld siges at kemikalieomkostningerne for jern-, nitrit og FNA-dosering i pumpeledningen er sammenlignelige, hvorved FNA med en fordel kunne anvendes på bestemte pumpeledninger. FNA-, nitrit- og jern dosering virker på forskellige måder; FNA inhiberer aktiviteten af mikroorganismer, nitrat undgår sulfidproduktionen finder sted, mens jern udfælder sulfid. Dette giver forskellige fordele og ulemper i forhold til hvor de anvendes (se Tabel 3).

Hvis man forudsætter at alt sulfat bliver omsat ville en mindre ledning give mindre omkostninger for FNA-doseringen, mens de ville være højere hvis ledningen var længere. Her har jerntilsætningerne egenskaben at det ville være den samme pris ved så længe sulfidkoncentrationen er på samme niveau. Effekten af jernudfældning falder med pH, hvilket der til gengæld kan blive et problem i forhold til mere fermentation i den længere ledning (Nielsen, et al., 2008).

Ved beregningerne af kemikalieomkostningerne er der undladt generelle driftsomkostninger til pumper, osv. da disse ikke vurderes at være signifikante. Der vil til gengæld være en forskel i anlægsomkostninger. Disse vil for FNA-dosering være højere da saltsyre og nitrit skal have en tank hver, mens de andre kun har behov for en enkelt tank. To tanke er nødvendigt da blanding af kemikalierne i høj koncentration vil medføre emission af giftige klor- og nitrogengasser. Dette vil også betyde at en form for sikkerhed er nødvendig i forhold til at undgå blanding af de to stoffer, i f.eks. en tom pumpeump.

De mest anvendte metoder til svovlbrintebekæmpelse, samt FNA-dosering er præsenteret i Tabel 3 sammen med de optimale forhold at anvende dem under. Det ses, at FNA-dosering kan

sammenlignes med metoden, hvor biofilm mekanisk fjernes med en gris, da begge metoder går ud på at udnytte den langsomme opbygning af biofilm og sulfatreducerende bakterier. Disse metoder har deres optimale anvendelsesområde i forholdsvis korte pumpeledninger med højt areal/volumenforhold. Flere forsyningsselskaber bruger grise til at vedligeholde præcis denne form for pumperør, hvilket FNA-dosering med fordel kunne overtage og på den måde spare mandetimer.

Tabel 3 – Optimale anvendelsesområder for de mest anvendte svovlbrintebekæmpelser samt FNA.

Anvendelsesområde	FNA-dosering	Jern-dosering	Nitrat-dosering	Trykluft	Luftfiltrering	Mekanisk (Gris)
Lav A/V	-	+	+	+	+/-	-
Høj A/V	+	+/-	-	-	-	+
Lang ledning	-	+	-	-	+	-
Kort ledning	+	-	+	+	-	+

6 KONKLUSION

I projektet blev FNA-dosering, en ny metode til svovlbrintebekæmpelse i pumpeledninger, afprøvet under danske forhold. En række delmål blev sat op for at analysere FNA; første delmål (1) var et litteraturstudie, mens det andet delmål (2) var et batchforsøg, som skulle verificere virkningen. Tredje delmål (3) var at dosere FNA til en pumpeledning, hvorved en vurdering om FNA kan anvendes under danske forhold, kunne udføres. Det sidste delmål (4) var at vurdere, om FNA var et godt økonomisk alternativ til allerede anvendte metoder. Ud fra delmålene kan følgende konklusioner drages:

- Litteraturstudiet viste, at FNA-dosering under australske forhold var en effektiv strategi i forhold til svovlbrintebekæmpelse og derudover havde en økonomisk gevinst i forhold til andre bekæmpelsesstrategier. (1)
- Batchforsøget viste, at FNA havde en negativ effekt på sulfidproduktionen. Det kunne ikke med sikkerhed siges at nitrit og pH havde en negativ synergieffekt på sulfidproduktionen. (2)
- Doseringen til pumpeledningen viste at FNA-dosering gav en reduktion af sulfidkoncentrationen i pumpeledningen, men viste også, at en tilstrækkelig dosering er betydningsfuld da en selektering af mikroorganismer i biofilmen fandt sted. (3a)
- En doseringsstrategi, der kunne holde sulfidproduktionen nede på et acceptabelt niveau, blev ikke fundet til pumpeledningen, hvor opholdstiden også var ekstrem i forhold til normalen. Der blev dog lavet et kvalificeret bud på en doseringsstrategi på pumpeledningen. (3b)
- Kemikalieomkostningerne til det kvalificerede bud viste, at FNA-dosering er en konkurrencedygtig metode, især i korte pumpeledninger med højt areal/volumenforhold. (4)

7 REFERENCER

- Apgar, D. & Witherspoon, J., 2007. *Minimization of Odors and Corrosion in Collection Systems, Phase I. Report No. 04-CTS-1*, Alexandria, VA, USA: Water Environment Research Foundation (WERF).
- Bowker, R. P. G., Audibert, G. A., Shah, H. J. & Webster, N. A., 1992. *Detection, Control, and Correction of Hydrogen Sulfide Corrosion in Existing Wastewater Systems*. WASHINGTON, D.C. 20460: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Wastewater Enforcement and Compliance.
- General Chemical, 2008. *H₂S REMOVAL AND ODOR CONTROL*. [Online] Available at: <http://www.generalchemical.com/H2S-removal-and-odor-control.html> [Senest hentet eller vist den 4 Januar 2015].
- Gerba, C. P., 2009. Environmentally Transmitted Pathogens. I: R. M. Maier, I. L. Pepper & C. P. Gerba, red. *Environmental Microbiology (Second Edition)*. San Diego: Academic Press, pp. 445-484.
- Gutierrez, O., Sudarjanto, G., Ren, G., Ganigue, R., Jiang, G., Yuan, Z., 2014. Assessment of pH shock as a method for controlling sulfide and methane formation in pressure main sewer systems. *Water Research*, Issue 48, pp. 569-578.
- Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J. & Nielsen, A. H., 2013. *Sewer Processes: Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*. Second Edition red. Boca Raton: CRC Press.
- Jiang, G., Gutierrez, O., Sharma, K. R., Keller, J., Yuan, Z., 2011a. Optimization of intermittent, simultaneous dosage of nitrite and hydrochloric acid to control sulfide and methane productions in sewers. *Water Research*, Issue 45, pp. 6163-6172.
- Jiang, G., Gutierrez, O. & Yuan, Z., 2011b. The strong biocidal effect of free nitrous acid on anaerobic sewer biofilms. *Water Research*, Issue 45, pp. 3735-3743.
- Jiang, G., Keating, A., Corrie, S., O'halloran, K., Nguyen, L., Yuan, Z., 2013. Dosing free nitrous acid for sulfide control in sewers: Results of field trials in Australia. *Water Research*, Issue 47, pp. 4331-4339.
- Jiang, G. & Yuan, Z., 2013. Synergistic inactivation of anaerobic wastewater biofilm by free nitrous acid and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 91-98.
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., Dunlap, P. V. & Clark, D. P., 2008. *Brock Biology of Microorganisms*. 12th Edition red. s.l.:Benjamin Cummings.
- Mohanakrishnan, J., Gutierrez, O., Meyer, R. & Yuan, Z., 2008. Nitrite effectively inhibits sulfide and methane production in a laboratory scale sewer reactor. *Water Research*, Issue 42, p. 3961-3971.
- Nielsen, A. H., 2013. *Protocol for analysis of total sulfide in aqueous samples (H₂S, HS- and S₂-)*, Aalborg University, Denmark: Division of Water and Soil, Department of Civil Engineering.
- Nielsen, A. H., Hvitved-Jacobsen, T. & Vollertsen, J., 2008. Effects of pH and Iron Concentrations on Sulfide Precipitation in Wastewater Collection Systems. *Water Environment Research*, 80(4), pp. 380-384.

Norsker, N. H., Nielsen, P. H. & Hvitved-Jacobsen, T., 1995. Influence of oxygen on biofilm growth and potential sulfate reduction in gravity sewer biofilm. *Water Science and Technology*, 31(7), p. 159–167.

Sander, R., 1999. *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*, 55020 Mainz, Germany, <http://www.henrys-law.org/henry.pdf>: Max-Planck Institute of Chemistry.

Yoon, S. S., Coakley, R., Lau, G. W., Lyman, S. V., Gaston, B., Karabulut, A. C., Hennigan, R. F., Hwang, S., Buettner, G., Schurr, M. J., Mortensen, J. E., Burns, J. L., Speert, D., Boucher, R. C., Hassett, D. J., 2006. Anaerobic killing of mucoid *Pseudomonas aeruginosa* by acidified nitrite derivatives under cystic fibrosis airway conditions. *The Journal of Clinical Investigation*, Issue 116, p. 436–446.

Zimmerman, F. K., 1976. Genetic effects of nitrous acid. *Mutation Research*, Issue 39, pp. 127-148.

Aalborg Kommune, 2008. *Spildevandsplan 2008-19*, Aalborg: Aalborg Kommune.

Appendiks A EFFEKT AF FNA PÅ SULFIDPRODUKTION I ANAEROBE BATCHREAKTORER

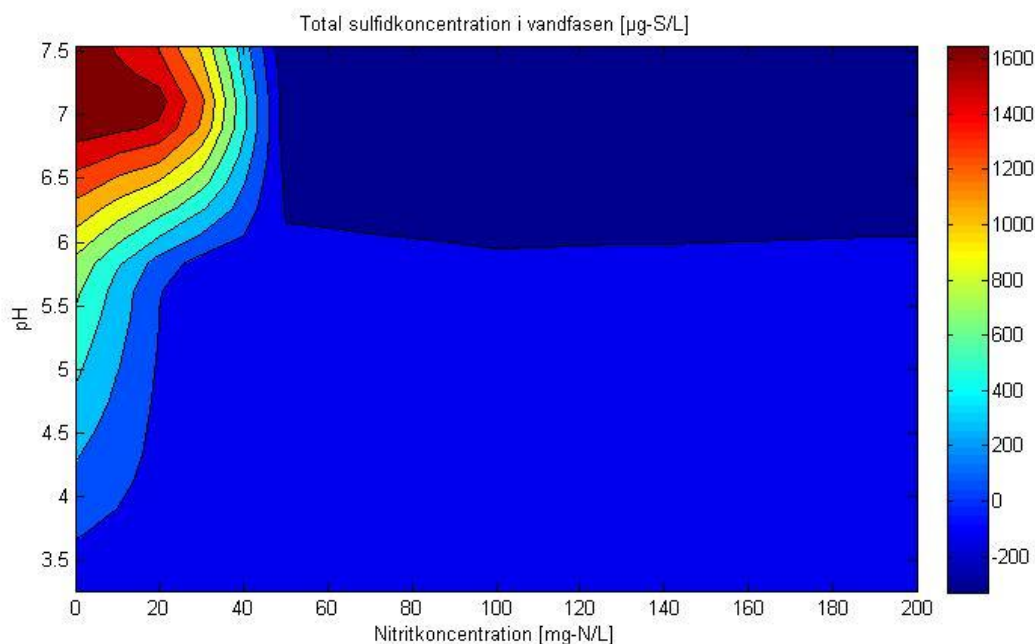
A.1 RESULTATER FRA PILOTFORSØG

I forbindelse med batchforsøget blev et pilotforsøg udført. Pilotforsøget blev udført med samme fremgangsmåde som batchforsøget bortset fra et større interval i pH og nitritkoncentration. De forskellige sammensætninger til hver batch af pH, nitrit og FNA er præsenteret i Tabel 4, sammen med koncentrationen af total sulfid efter 24 timer.

Tabel 4 - Koncentration af total sulfid efter 24 timer ved forskellige sammensætninger af pH og nitrit i anaerobt spildevand. FNA-koncentration er også opgivet hvor de ved pH 3,26 bliver overestimeret.

pH	Nitritkoncentration [mg-N/L]					Enhed
	0	25	50	100	200	
7,54	0	0,002	0,004	0,01	0,01	FNA [mg-N/L]
	1808	1336	-290	-306	-330	Sulfid [µg-S/L]
7,02	0	0,01	0,01	0,02	0,05	FNA [mg-N/L]
	1852	1756	-237	-261	-237	Sulfid [µg-S/L]
5,77	0	0,11	0,22	0,44	0,88	FNA [mg-N/L]
	747	-85	-85	-109	-101	Sulfid [µg-S/L]
3,26	0	36	71	143	285	FNA [mg-N/L]
	-65	-41	-9	-113	-129	Sulfid [µg-S/L]

Ved lineær interpolation mellem de målte sulfidkoncentrationerne efter 24 timer kunne Figur 15 konstrueres som funktion af nitritkoncentration og pH.



Figur 15 - Lineær interpolation mellem de målte sulfidkoncentrationer efter 24 timer fra Tabel 4.

A.2 MÅLTE SULFIDKONCENTRATIONER FRA BATCHREAKTORER

Sulfidkoncentrationer udtaget fra batchforsøget til forskellige tider er præsenteret i Tabel 1, 2, 3 og 4. Resultaterne er anvendt til at konstruere konturplots af sulfidkoncentrationerne i hver batch som funktion af nitritkoncentration og pH. Derudover er produktionen mellem hver tidskridt blevet fundet og anvendt til at udarbejde en model, der beskriver maksimum produktionen som funktion af pH og nitratkoncentration.

Tabel 5 – Sulfidkoncentration i batchreaktorerne efter 4 timer.

Nitritkonzentration [mg-N/L]										
0			12,5		25		37,5		50	
Sulfidkonzentration [µg-S/L]										
pH	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.
7,37	130	36	-15	8	3	14	-63	24	-85	38
6,80	140	67	13	9	-8	12	-26	2	-22	7
5,80	362	97	297	78	158	102	101	133	28	13
4,73	603	112	313	88	225	59	55	21	23	27
4,22	625	123	2	5	-17	8	-25	5	-14	16

Tabel 6 – Sulfidkoncentration i batchreaktorerne efter 24 timer.

Nitritkonzentration [mg-N/L]										
0			12,5		25		37,5		50	
Sulfidkonzentration [µg-S/L]										
pH	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.
7,37	1503	294	492	70	-74	4	-120	6	-83	93
6,80	1468	105	373	68	-53	16	-90	7	-61	77
5,80	261	91	87	119	-58	5	-81	3	-196	183
4,73	245	95	-46	5	-43	8	-54	13	-192	184
4,22	332	98	-67	0	-64	8	-64	3	-58	48

Tabel 7 – Sulfidkoncentration i batchreaktorerne efter 48 timer.

Nitritkonzentration [mg-N/L]										
0			12,5		25		37,5		50	
Sulfidkonzentration [µg-S/L]										
pH	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.
7,37	2651	362	1869	190	725	215	130	4	103	66
6,80	3160	81	1843	234	581	45	319	59	139	77
5,80	1141	151	343	51	-1	10	-116	8	-134	10
4,73	41	86	-35	47	-61	26	-77	16	-53	18
4,22	191	105	-72	10	-69	34	-72	10	-87	21

Tabel 8 – Sulfidkoncentration i batchreaktorerne efter 96 timer.

Nitritkonzentration [mg-N/L]										
0			12,5		25		37,5		50	
Sulfidkonzentration [µg-S/L]										
pH	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.	Middel	Std.afv.
7,37	2785	189	3289	35	2587	152	600	48	307	133
6,80	3025	111	3406	74	3242	16	2223	562	1122	570
5,80	2911	168	2580	188	1814	160	590	356	302	69
4,73	132	26	-55	10	-76	5	-81	0	-76	5
4,22	202	60	-74	3	-82	5	-92	0	-95	3

A.3 KORRELATIONSANALYSE

For at fastlægge om FNA-koncentration, pH eller nitritkoncentration havde mest indvirkning på sulfatproduktionen i batchforsøget blev sulfidkoncentrationen efter 48 timer og 96 timer testet i en korrelationsanalyse med FNA, pH og nitrit. Resultaterne fra korrelationsanalyse til de forskellige tidspunkter er præsenteret i Tabel 9 og viser at pH har den største indvirkning på produktionen, hvis hele pH-intervallet er anvendt.

Intervallet mellem pH 5,8 og 7,4 viste mindre korrelation med pH, hvor nitrit så havde den bedste korrelation. Dette skyldes nitrits egenskab som elektronacceptor, da det ses at korrelationen mellem nitrit og sulfidkoncentrationen er faldende med tiden. Af den grund blev det vurderet at hvis batchreaktorene havde stået længere ville FNA-koncentrationen korrelere bedre med sulfidkoncentrationen end nitrit. Det ses endvidere at korrelationen med FNA stiger med tiden.

Tabel 9 – Korrelationsanalyse, sulfidkoncentrationerne i hver batch blev testet for korrelation (r) med FNA, pH og nitrit. Forskellige intervaller af pH, nitritkoncentration og tid blev anvendt i analysen.

		Nitrit 0-50 mg-N/L		Nitrit 0-37,5 mg-N/L		Nitrit 0-25 mg-N/L	
		48 timer	96 timer	48 timer	96 timer	48 timer	96 timer
pH 7,4 – 4,2	FNA	-0,33	-0,50	-0,37	-0,55	-0,42	-0,60
	pH	0,57	0,72	0,64	0,81	0,75	0,92
	Nitrit	-0,57	-0,44	-0,55	-0,31	-0,47	-0,09
pH 7,4 – 4,7	FNA	-0,35	-0,57	-0,40	-0,64	-0,46	-0,72
	pH	0,52	0,63	0,60	0,73	0,72	0,87
	Nitrit	-0,65	-0,54	-0,63	-0,38	-0,55	-0,10
pH 7,4 – 5,8	FNA	-0,52	-0,57	-0,57	-0,63	-0,66	-0,82
	pH	0,38	0,15	0,43	0,21	0,55	0,49
	Nitrit	-0,81	-0,83	-0,81	-0,71	-0,75	-0,32

A.4 PARAMETRE FRA SULFIDPRODUKTIONSMODEL

I forbindelse med at finde den bedste sammensætning af FNA blev en model sat op til at beskrive maksimumproduktionen af sulfid som funktion af pH og nitrit koncentrationen. Modellen er præsenteret i ligning 8. 95 % konfidensintervaller til de bestemte koefficienter er præsenteret i Tabel 10, mens outputparameterne til fittet af modellen er i Tabel 11.

Tabel 10 – Modelkoefficienter med 95 % konfidensintervaller.

	Koefficient	Konfidensinterval	
		Nedre	Øvre
a	-254	-353	-156
b	2,25	1,46	3,05
c	75,7	40,9	111
d	-0,499	-0,634	-0,365
e	-4,11	-7,10	-1,12

Tabel 11 – Outputparametre fitning af modellen fra modellen.

Parameter	
SSE	4,44E+03
R ²	0,871
RMSE	9,94
Observationer	50

Appendiks B DOSERING AF FNA PÅ PUMPELEDNING

B.1 PRØVEKØRSLER

De forskellige doseringer af FNA, der blev tilført pumpeledningen i Frejlev er præsenteret i Tabel 12. Prøverne er præsenteret sammen med pH, nitritkoncentration, FNA-koncentration, eksponeringstid og gennemsnitlig temperatur i indløbsvandet. Prøve 2 til 4 indeholder flere doseringer da der i disse blev doseret løbende pulsdoseringer med 1 til 3 dages mellemrum.

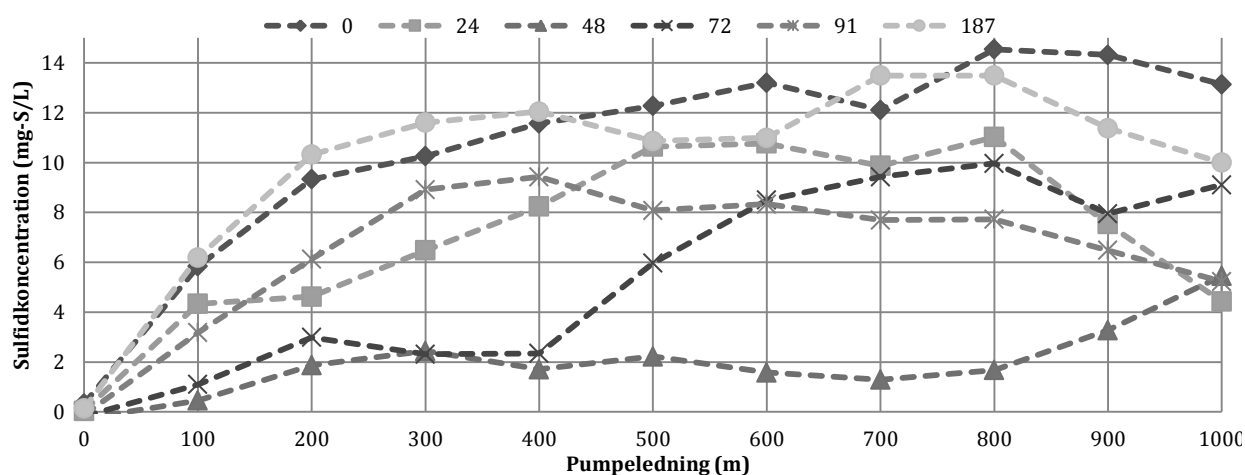
Tabel 12 – Dosering og eksponering af FNA til pumpeledningen. Eksponering af prøve 1-4 er ved manuel tilførsel, hvor en pumpestart er blevet tilført FNA, 5-6 er ved doseringspumpe. Prøve 2-4 indeholder flere tilførsler (2 med 3 dages interval imellem og 3 og 4 med 1 dags).

Prøve	pH	Nitrit (mg-N/L)	FNA (mg-N/L)	Eksponering (timer)	Gn. Temperatur (°C)
1	6	40	0,118	2,2	15
2	6	40	0,121	2,2	14
3	6	40	0,124	2,2	13
4	6	100	0,320	2,2	12
5	6	40	0,135	37	10

B.2 RESULTATER FRA PRØVEKØRSLER ANVENDT I RAPPORTEN

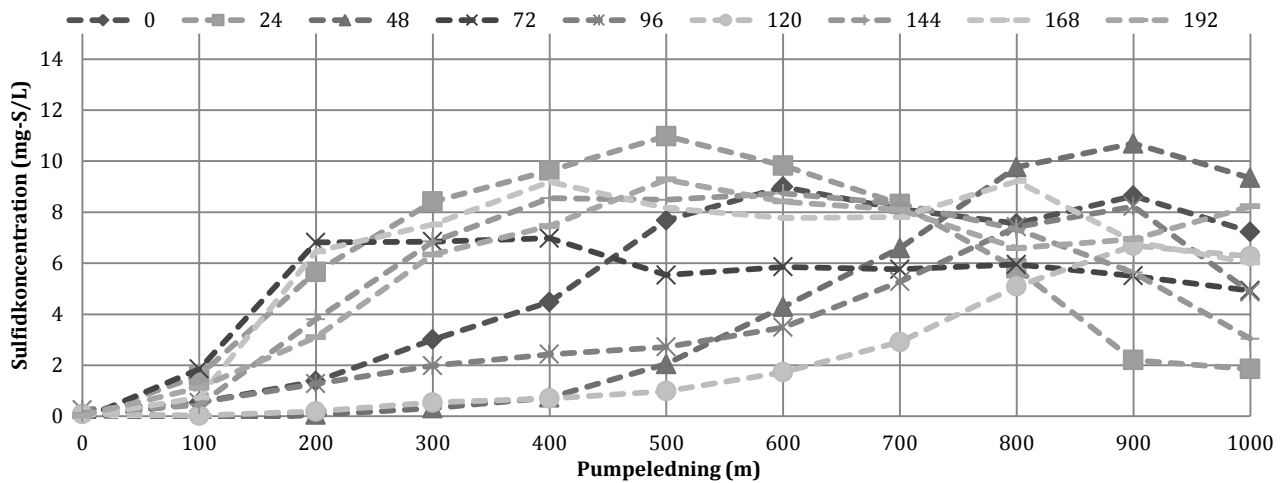
Dette afsnit gennemgår resultaterne fra alle prøvekørsler på pumpeledningen, der blev anvendt i rapporten.

B.2.1 Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6 i 2,2 timer



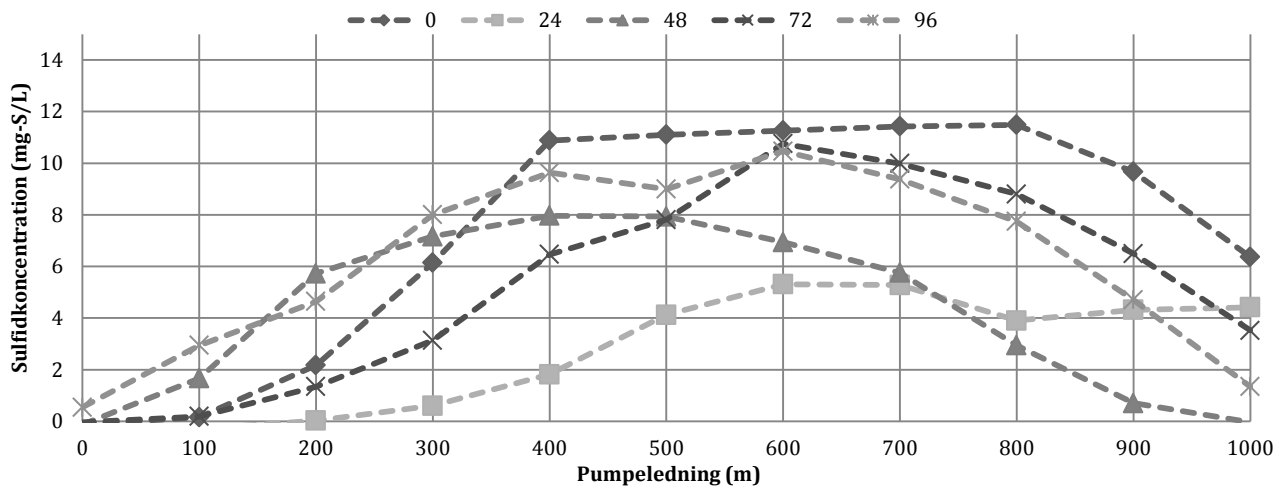
Figur 16 – Koncentration af sulfid gennem pumpeledningen ved tilførsel af FNA med 40 mg-N/L nitrit og pH 6 til en pumpestart i døgnet. Tilførslen er sket til 0 timer og svarer til en eksponeringstid på 2,2 timer.

B.2.2 Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6 i 2,2 timer med 3 dages mellemrum



Figur 17 - Koncentration af sulfid gennem pumpeledningen ved tilførsel af FNA med 40 mg-N/L nitrit og pH 6 til en pumpestart i døgnet. Tilførslen er sket til 0, 72 og 146 timer og svarer til en eksponeringstid på 2,2 timer.

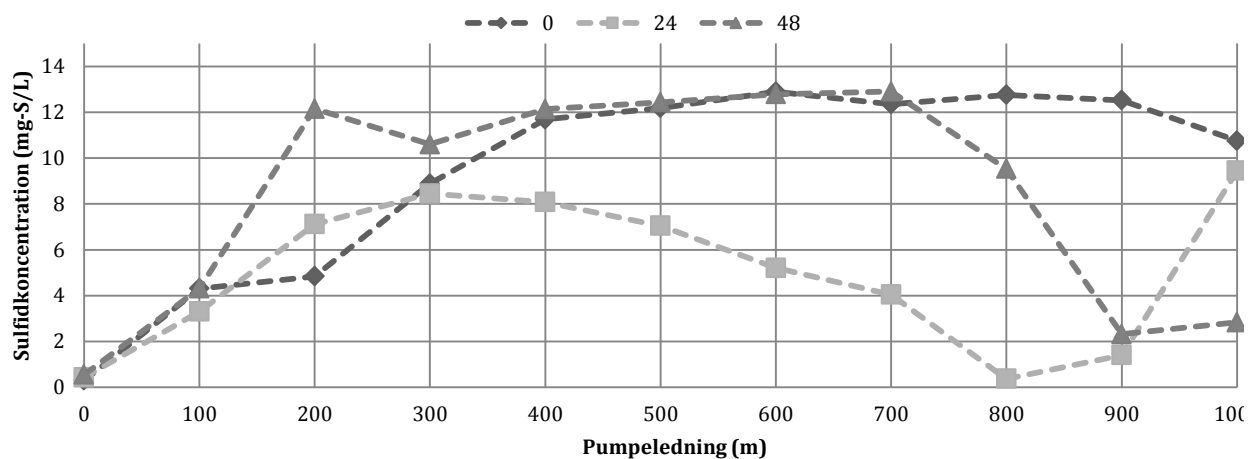
B.2.3 Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6 i 2,2 timer med 1 dages mellemrum



Figur 18 - Koncentration af sulfid gennem pumpeledningen ved tilførsel af FNA med 40 mg-N/L nitrit og pH 6 til en pumpestart i døgnet. Tilførslen er sket til 0, 24, 48 og 72 timer og svarer til en eksponeringstid på 2,2 timer.

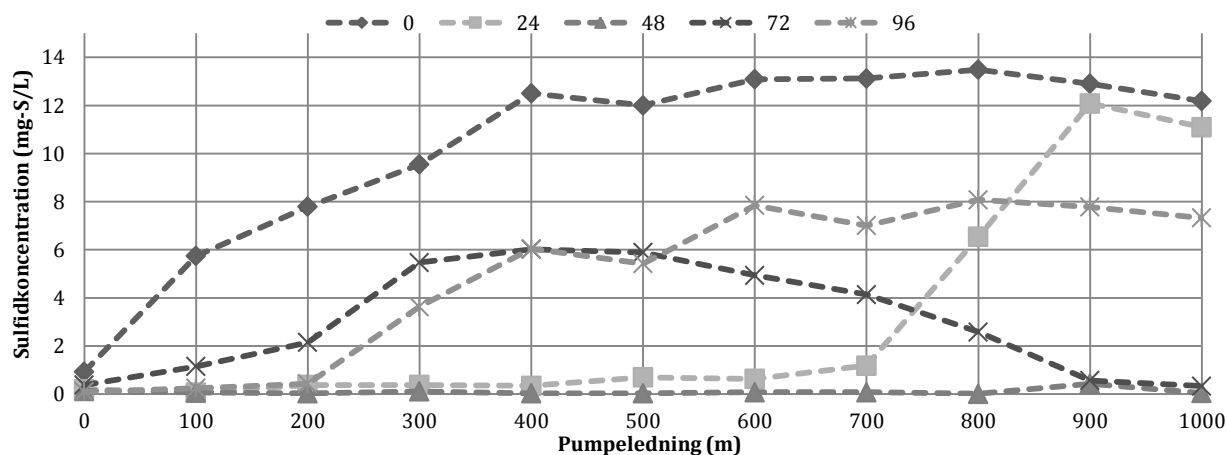
B.2.4 Tilførsel af 100 mg-N/L nitrit og pH 6 i 2,2 timer med 1 dags mellemrum

Resultaterne fra prøve 4 er vist i Figur 19, i prøve 4 blev nitritkoncentrationen forøget med 250 % i forhold til de foregående forsøg. Som det ses er effekten af FNA-doseringen ikke på samme niveau som de første forsøg, hvorfor det blev vurderet at en selektion af mikroorganismer i biofilmen havde fundet sted.



Figur 19 - Koncentration af sulfid gennem pumpeledningen ved tilførsel af FNA med 100 mg-N/L nitrit og pH 6 til en pumpestart i døgnet. Tilførslen er sket til 0 og 24 timer, og svarer til en eksponeringstid på 2,2 timer.

B.2.5 Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6 i 37 timer

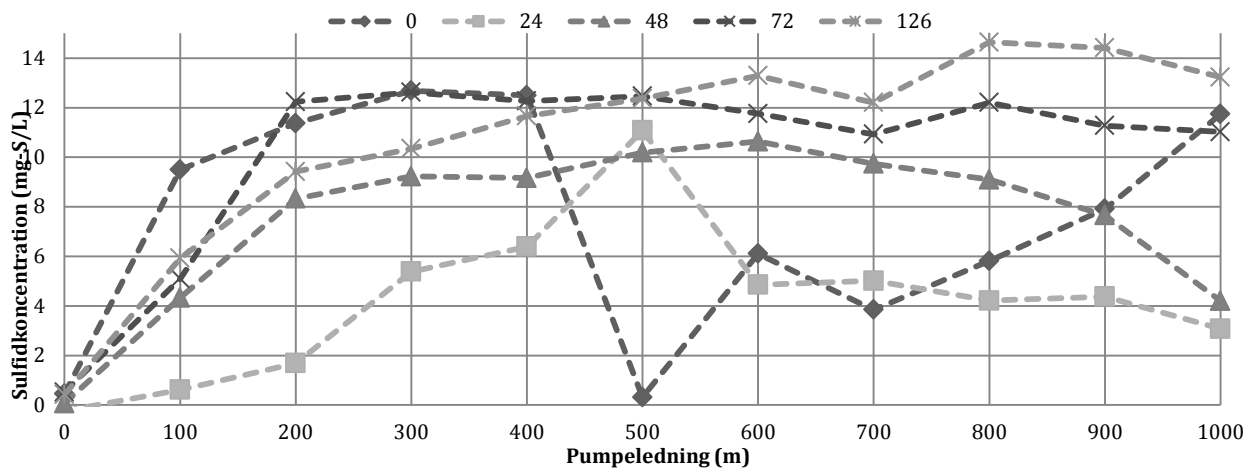


Figur 20 - Koncentration af sulfid gennem pumpeledningen ved tilførsel af FNA med 40 mg-N/L nitrit og pH 6 til en pumpestart i døgnet. Tilførslen er sket mellem 0 og 37 timer.

B.3 RESULTATER FRA PRØVEKØRSLER UNDLADT I RAPPORTEN

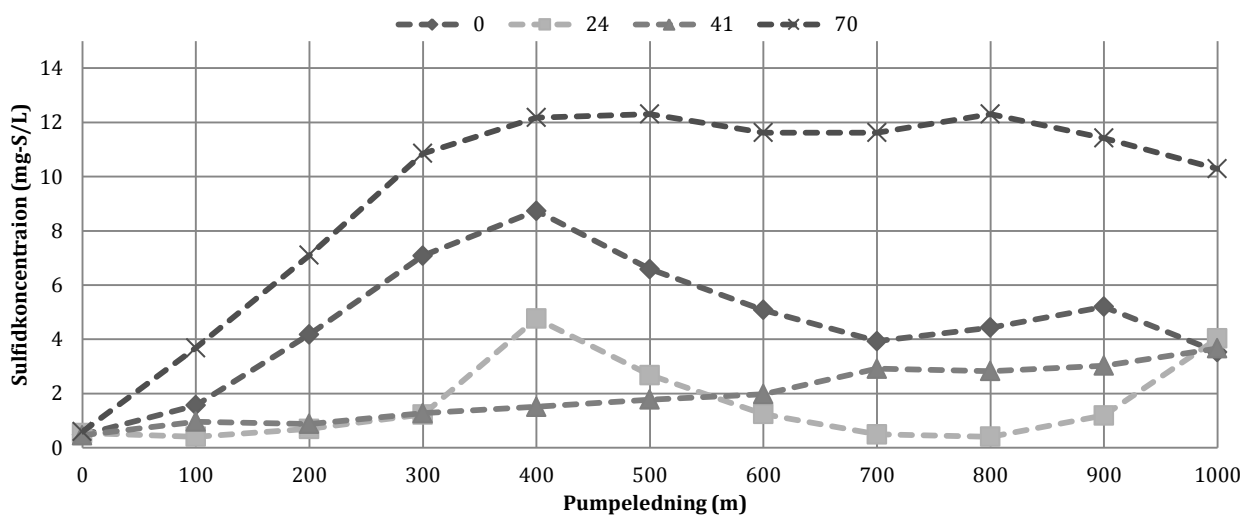
I forbindelse med udarbejdningen af rapporten blev nogle prøveførsler undladt, hovedsagligt pga. problemer med indstilling af pH og udtagning af prøver.

B.3.1 Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 7 i 2,2 timer



Figur 21 - Koncentration af sulfid gennem pumpeledningen ved tilførsel af FNA med 40 mg-N/L nitrit og pH 7 til en pumpestart i døgnet. Tilførslen er sket til 0 timer og svarer til en eksponeringstid på 2,2 timer.

B.3.2 Tilførsel af 40 mg-N/L nitrit og pH 6,5 i 41 timer



Figur 22 - Koncentration af sulfid gennem pumpeledningen ved tilførsel af FNA med 40 mg-N/L nitrit og pH 6,5 til en pumpestart i døgnet. Tilførslen er sket mellem 0 og 41 timer.

Appendiks C OMKOSTNINGER FOR KEMIKALIETILSÆTNING TIL PUMPELEDNINGEN

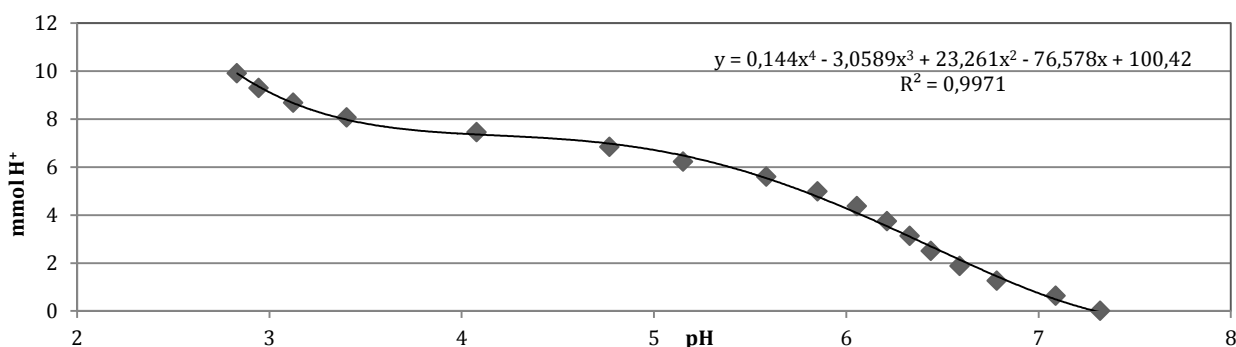
Dette bilag beskriver hvordan kemikalieomkostningerne er beregnet for at undgå svovlbrinteproblemer på pumpeledningen. Alle beregninger og information om priser findes på Appendiks CD – 3. Økonomi. Alle produktpriser er fra Alibaba.com, for at give et bedre sammenligningsgrundlag.

C.1 FNA-TILSÆTNING

Omkostningerne blev bestemt ved at udarbejde et kvalificeret bud på sammensætningen og doseringsstrategien. Buddet så således ud:

- pH 6
- 100 mg-N/L nitrit
- 8 timer hver tredje dag

Først blev syretitrering på spildevand anvendt til at bestemme mængden af syre der skulle anvendes for at opnå pH 6. Titreringen blev udført i forbindelse med batchforsøget og resultaterne er illustreret på Figur 23.



Figur 23 – Syretitrering på spildevand fra Frejlev.

Ifølge pH-titreringen skal 4,25 mmol H⁺/L tilsættes for at opnå pH 6. 35 % saltsyre blev fundet til 0,12 DKK/mol H⁺, hvilket medførte en omkostning på 0,53 DKK/m³ under dosering. Prisen på natriumnitrit blev fundet til 14,78 DKK/kg N, hvilket medførte en omkostning på 2 DKK/m³ under dosering. Den kombinerede pris kunne da formindskes pga. tiden der ikke doseres, hvilket medførte en pris på 0,22 DKK/m³ spildevand.

C.2 NITRATTILSÆTNING

For at bestemme omkostningerne for tilsætning af nitrit blev en række antagelse lavet:

- Det lettilgængelige COD blev antaget til 100 g COD/m³, da en typisk BOD₅ ligger på 250 g COD/m³ for spildevand (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013).
- Iltindholdet i spildevandet ved indgang til ledningen blev antaget til 2 g O₂/ m³.
- Derudover er det antaget at spildevandet kun indeholder ilt, som elektronacceptorer ved indgang til ledningen.

Mængden af elektronacceptorer der behøves for at undgå sulfatreduktion, kan da beskrives på denne måde:

$$\text{Organisk stof (COD)} = O_2 + NO_3$$

Hvor organisk stof er mængden af den bio-tilgængelige COD, mens O_2 er koncentrationen af ilt i indløbet og NO_3 er mængden af nitrat der skal tilsættes for at undgå sulfatreduktion. Da nitrat støkiometrisk oxiderer 2,86 g COD/g $NO_3 - N$ skal dette også tages hensyn til (Hvitved-Jacobsen, et al., 2013). Dette giver at der skal tilsættes:

$$100 \frac{g \text{ COD}}{m^3} = 2 \frac{g O_2}{m^3} + 2,86 \frac{g O_2}{g NO_3} \cdot NO_3 - N \left[\frac{g NO_3 - N}{m^3} \right]$$

Derved kan det bestemmes at der skal tilsættes 34,3 g/m³ til ledningen for at undgå sulfatreduktion. Omkostningerne estimeres da vha. en natriumnitrat pris på 12,75 DKK/kg-N, og giver en pris på, 0,44 DKK/m³ spildevand.

C.3 JERN(II OG III)-TILSÆTNING

For at bestemme omkostningerne for tilsætning af jern(II) og jern (III) blev en række antagelse lavet:

- Sulfidkoncentration blev antaget til 15 g-S/m³ i ledningen.
- Det blev antaget at den støkiometriske tilsætning af jern i forhold til sulfid var 125 % (General Chemical, 2008).
- Samt ingen reduktion af jern(III) ville finde sted, så jern(III) ville fælde 1,5 mol S, mens jern(II) ville fælde 1 mol S.

Med disse antagelse blev det beregnet at tilsætningen skulle foregå ved koncentrationer af jern(II) og jern(III) på hhv. 32,7 g-Fe(II)/m³ spildevand og 24,5 g-Fe(III)/m³ spildevand. Prisen for jern (II) og jern (III) blev fundet til hhv. 12,45 DKK/kg-Fe(II) og 11,63 DKK/kg-Fe(III) hvis jernklorid blev anvendt, og gav en kemikalieomkostning på 0,41 DKK/m³ spildevand for jern(II) og 0,29 DKK/m³ spildevand for jern(III)-tilsætning.