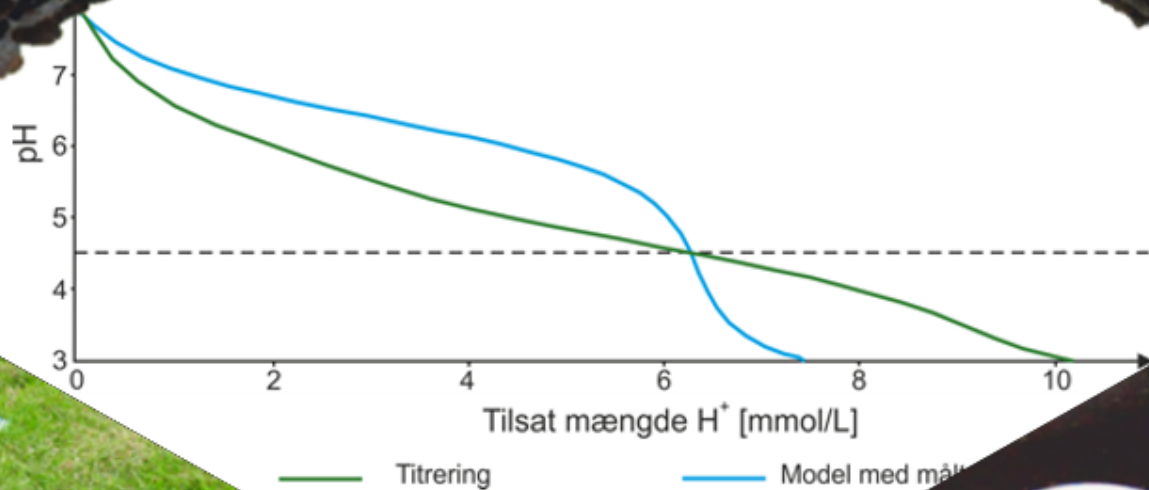


Modellering af pH i spildevand

Bestemmelse af betydende buffersystemer og processer



Mary Bjerring Rasmussen
Afgangsprojekt
Aalborg Universitet
Oktober 2011

Titel:

Modellering af pH i spildevand –
Bestemmelse af betydende buffersystemer og processer

Projektperiode: 1/4 – 30/9 2011

Forfatter:

Mary Bjerring Rasmussen

Vejledere:

Jes Vollertsen
Asbjørn Haaning Nielsen

Sideantal: 34 (38)

Bilagsantal: 2

Afsluttet den: 10/10 2011

Synopsis (Dansk)

Som følge af centralisering af spildevandsrensningen, skal spildevandet pumpes længere. Dermed øges risikoen for dannelsen af svovlbrinte ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$) under anaerobe forhold i trykledninger, og frigivelse af svovlbrinte til gasfasen kan medføre korrosion af betonelementer i kloakken og lugtgener. Frigivelsen er afhængig af pH og forekommer primært under pH 7, derfor vil det være interessant at undersøge hvad der er betydende for ændring af pH i spildevand.

Formålet med dette Master-speciale har været at undersøge de betydende buffersystemer og processer for pH i spildevand i en gravitationsledning, med henblik på at kunne modellere pH. Gas- og vandprøver blev udtaget fra den afskærende ledning mellem Dronninglund og Aså i Nordjylland og brugt til at teste en ligevægtsmodel til simulering af pH. Derudover blev betydningen af processerne mellem vand- og gasfasen, samt mellem vandfasen og fast stof belyst.

Det blev fundet at karbonat var det vigtigste buffersystem for pH i spildevandet og at modellen muligvis vil kunne benyttes som et redskab, til at estimere sammensætningen af en spildevandsprøve.

I forhold til betydende processer for pH, blev gasfasen fundet til at fungere som et dræn for CO_2 idet, det blev fundet at der ikke var ligevægt mellem vand- og gasfasen. Koncentrationen i vandfasen var ca. 15 gange højere end hvad ligevægtskoncentrationen, beregnet ud fra gasmålingerne, ville være.

Vandfasen og fast stof blev fundet at være i ligevægt og derfor vurderes opløsningen og udfældningen af kalcium karbonat ikke at påvirke alkalinitet eller pH signifikant.

Den opstillede model vurderes til at kunne bruges som en base til at simulere ændringer i pH i spildevand ud fra, og i sammenhæng med WATS-modellen vil bufferne, der er afhængige af biologisk omsætning, bedre kunne modelleres.

Abstract (English)

Due to the centralization of the wastewater treatment, the wastewater has to be transported over longer distances in pressure mains. This increases the risk of hydrogen sulfide ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$) under anaerobic conditions in the pressure mains, and the release of hydrogen sulfide to the gasphase can result in corrosion of concrete elements in the sewer, and odor complaints. The release is pH-dependent and occurs primarily below pH 7, which is why it is interesting to analyze, what is significant for change in pH in wastewater.

The purpose of this Master-thesis has been to investigate the significant buffer systems and processes influencing pH in wastewater in a gravity sewer in order to be able to model pH. Gas- and water samples were taken from the intercepting sewer between Dronninglund and Aså in Northern Jutland and used to test an equilibrium model for simulation of pH. Furthermore the significance of the processes between water-and-air and water-and-solids were investigated.

The results showed that carbonate is the most significant buffer system for pH in wastewater and that the model possibly can be used as a tool to estimate the composition of a wastewater sample.

Regarding the, for pH, significant processes, the gas phase was found to act as a drain on CO_2 , as it was found that the gas phase and the water phase were not at equilibrium. The concentration in the water phase was approx. 15 times higher than what the equilibrium concentration, calculated from the gas phase measurement, would be.

The water phase and the solid phase were found to be at equilibrium and so the precipitation and dissolution of calcium carbonate is judged not to influence the alkalinity or pH significantly.

The proposed model can be used as a base for simulation of changes in pH in wastewater and the buffers dependent on biological activity will, in connection with the WATS model, be better modeled

Forord

Dette kandidatspeciale er udarbejdet af undertegnede under vejledning af professor Jes Vollertsen og lektor Asbjørn H. Nielsen, på sektionen for Miljøteknik på Institut for Kemi-, Miljø- og Bioteknologi på Aalborg Universitet i løbet af foråret og sommeren 2011.

Projektet og dets formål er hovedsalig tiltænkt folk med en interesse indenfor kloakker og spildevand samt modellering af fysisk-kemiske processer heri.

Derudover vil undertegnede gerne takke:

Carsten Sørensen fra Brønderslev Forsyning for hjælp og adgang til data fra Aså Renseanlæg

Helle Blenstrup og Quynh Anh Nguyen Quoc, der var en stor hjælp til analyse af prøver

Henrik Koch og Kim Mørkholt, der hjalp med fremstilling af udstyr til forsøgsopstillingen

Jan Høgh og Laila C. Søberg for korrekturlæsning

Endvidere tak til projektvejlederne, professor Jes Vollertsen og lektor Asbjørn H. Nielsen, der har været til stor hjælp og støtte undervejs i forløbet.



Mary Bjerring Rasmussen

1. INTRODUKTION	1
1.1. BETYDENDE BUFFERSYSTEMER I SPILDEVAND I EN GRAVITATIONSLEDNING	2
1.1.1. LIGEVÆGTE I VANDFASEN	2
1.1.2. LIGEVÆGTE MELLEM VANDFASEN OG GASFASEN	3
1.1.3. LIGEVÆGTE MELLEM VANDFASEN OG FAST STOF	5
1.2. MODELLER DER BESKRIVER PROCESSER I SPILDEVAND	7
2. FORMÅL	8
3. MATERIALER OG METODER	9
3.1. PRØVELOKALITET	9
3.1.1. KARAKTERISERING AF KLOAKOPLANDET	9
3.1.2. SPILDEVANDSSAMMENSÆTNING – FRA HANEN	9
3.1.3. SPILDEVANDSSAMMENSÆTNING – TIL RENSEANLÆGGET	10
3.2. FORSØGSBESKRIVELSER	10
3.2.1. PRØVETAGNING OG HÅNTERING	11
3.2.2. TITRERING AF SPILDEVAND	11
3.2.3. MÅLING AF CO ₂ -KONCENTRATIONEN I GASFASEN	13
3.2.4. LABORATORIEFORSØG TIL VALIDERING AF MODELLEN	13
3.3. OPBYGNING AF pH-MODELLEN	13
4. RESULTATER OG DISKUSSION	16
4.1. LIGEVÆGTE I VANDFASEN	16
4.1.1. KONCENTRATIONSBESTEMMELSE MED TITRERING	16
4.1.2. LABORATORIEFORSØG TIL VALIDERING AF MODELLEN	18
4.2. LIGEVÆGTE MELLEM VANDFASEN OG GASFASEN	20
4.2.1. LIGEVÆGTSUNDERSØGELSE	20
4.2.2. ÆNDRING I TOTALT UORGANISK KULSTOF – EFFEKT AF CO ₂ FRIGIVELSE OG DANNELSE	21
4.2.3. ESTIMERING AF VENTILATIONSRATE	22
4.3. LIGEVÆGTE MELLEM VANDFASEN OG FAST STOF	23
4.3.1. LIGEVÆGTSFORHOLD	23
4.3.2. EFFEKT AF pH OG TEMPERATUR PÅ UDFÆLDNINGSPOTENTIALET	23
4.4. BETYDENDE BUFFERE FOR pH I SPILDEVAND	24
4.4.1. SCENARIER MED FORSKELLIGE SPILDEVANDSSAMMENSÆTNINGER	25
5. KONKLUSIONER	29
LITTERATURLISTE	30
APPENDIKS A - KARBONATSYSTEMET	33
APPENDIKS B - LIGEVÆGTSBEREGNINGER I MODELLEN	34

1. Introduktion

I forbindelse med kommunesammenlægningerne efter Strukturreformens ikrafttrædelse 1. januar 2007, og den efterfølgende sammenlægning og selskabsdannelse inden for forsyningsområdet, har spildevandsstrukturerne i de nye kommuner givet en mulighed for driftsbesparelser ved centralisering af spildevandsrensningen. Dette har for eksempel været tilfældet i Aalborg Kommune og i Brønderslev Kommune. I Aalborg skal der nedlægges 7 små renseanlæg og alt spildevandet skal ledes til de to store renseanlæg ved Aalborg (Aalborg Kommune, 2008), mens der i Brønderslev Kommune skal nedlægges 5 små renseanlæg så der kun er 2 renseanlæg (Brønderslev Kommune, 2011a).

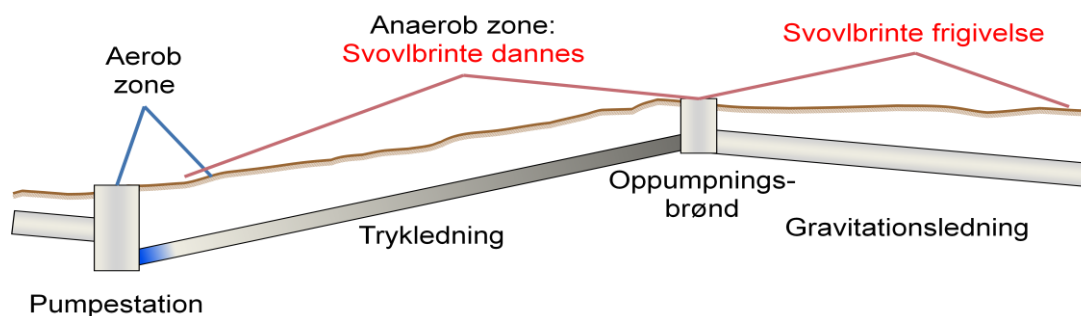
Denne effektivisering kan give både økonomiske og miljømæssige fordele, for eksempel er det i Aalborg estimeret at kunne give en driftsbesparelse på ca. 8 mio. kr. per år, samtidig med at kvaliteten af det rensede spildevand bliver øget (Aalborg Kommune, 2008).

Der følger også nogle ulemper med. Blandt andet nødvendiggør de længere transportafstande, at spildevandet pumpes over lange strækninger, hvilket øger den anaerobe opholdstid i transportsystemet. Under anaerobe forhold kan der dannes svovlbrinte, som kan give anledning til korrosionsproblemer, Figur 1 (Nielsen *et al.*, 2008a).



Figur 1. Korroderet kloakbrønd på afskærende ledning i Aalborg Kommune (Vollertsen, 2011)

Svovlbrinte (H_2S) er en ildelugtende og giftig gas, der bliver dannet under anaerobe forhold af sulfat-reducerende bakterier, for eksempel i trykledninger med lang opholdstid. I den følgende gravitationsledning vil svovlbrinten frigives til gasfasen, se Figur 2, hvor den kan absorberes på kloakrørets overflade og oxideres til svovlsyre, hvilket resulterer i korrosion af betonelementer i kloakken (Hvitved-Jacobsen, 2002; Nielsen *et al.*, 2008b; Vollertsen *et al.*, 2006; Vollertsen *et al.*, 2008).



Figur 2. Svovlbrintedannelse i en trykledning og frigivelse i den efterfølgende gravitationsledning (Nielsen, 2008)

Svovlbrinte er en svag syre der dissocierer til hydrogen sulfid (HS^-) i vand, og kun den andel, der er på formen H_2S , kan frigives til gasfasen. Da svovlbrinte har en dissociationskonstant (pK_a -værdi) på 7 og

spildevand typisk har en pH mellem 6 og 8 (Henze *et al.*, 2002), kan små ændringer i pH medføre frigivelse af svovlbrinte til gasfasen i kloakken eller tilbageholdelse i vandfasen. Derfor vil det, at kunne modellere ændringer i pH både i trykledninger og i gravitationsledninger, give et værktøj, til bedre at kunne forudsige problemområder i forhold til frigivelse af svovlbrinte i kloaksystemet og derved effektivisere forebyggende tiltag. pH er styret af koncentrationerne af syre/base par (buffersystemer), der kan afgive eller optage brintioner. I spildevand er der adskillige buffersystemer, der kan have betydning.

1.1. Betydende buffersystemer i spildevand i en gravitationsledning

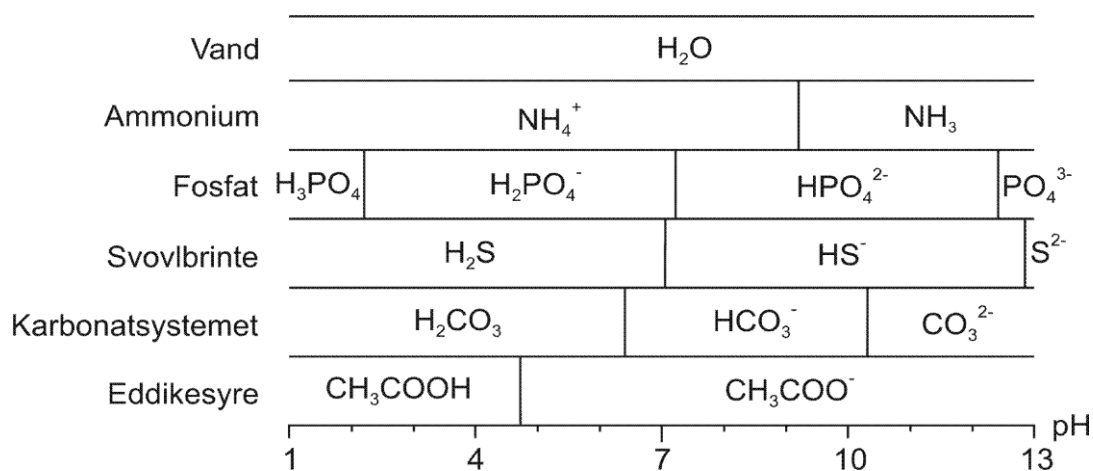
I det følgende vil betydende buffersystemer i spildevand i en gravitationsledning blive undersøgt gennem et litteraturstudie. Da der i en gravitationsledning er tre faser er afsnittene delt op i hhv. vandfase, gasfase og udfældninger, og det vil blive belyst hvilke parametre i hver fase, der er af betydning.

1.1.1. Ligevægte i vandfasen

Typisk måles en vandprøves bufferstyrke ved en alkalinitetsmåling, dvs. hvor meget syre der skal tilsættes for at opnå en given pH ændring. Karbonatsystemet er det primære buffersystem i mange naturlige vandsystemer og derfor kan den Totale Alkalinitet (TAL) ofte benyttes til at estimere den totale mængde uorganisk kulstof i en vandprøve. I spildevand er der imidlertid adskillige buffere tilstede, hvoraf nogle er mere betydende for spildevandets pH og alkalinitet end andre (Harremoës *et al.*, 1994).

- Organisk N
- Ammonium
- Fosfat
- Svovlbrinte
- Karbonat
- Carboxylsyrer

Disse buffersystemer har forskellige syre-dissociationskonstanter (pKa-værdier) alt efter hvor mange H^+ -ioner de kan frigive. Nogle af bufferne har fællestræk og kan grupperes hvis deres pKa-værdier ligger meget tæt. F.eks. vil organisk N og ammonium have størst indflydelse på brintionkoncentrationen over pH 9, mens carboxylsyrer (f.eks. eddikesyre) vil have størst betydning under pH 4,5, se Figur 3.



Figur 3. Forskellige buffersystemer i spildevand ved varierende pH ved 25°C (de lodrette linjer markerer pKa-værdierne)

Ammonium og fosfat er en naturlig del af spildevandet, hvor ammonium hurtigt bliver dannet fra urea og ved nedbrydning af organisk stof, mens svovlbrinte og flygtige fede syrer typisk er resultater af anaerobe processer i kloaksystemet. Mængden af karbonat i spildevandet styres af to ting: mængden i drikkevandet og den biologiske produktion af CO₂ undervejs i kloakken. I en gravitationsledning vil den aerobe produktion af kuldioxid begrænses af hvor hurtigt vandet geniltes.

1.1.2. Ligevægte mellem vandfasen og gasfasen

I tre af buffersystemerne indgår en ligevægt med gasfasen; kuldioxid (karbonatsystemet), svovlbrinte og ammoniak, så ventilation og geniltning vil have en betydning for buffersystemernes ligevægt. Fordelingen mellem vand og gasfase for et stof afhænger af Henry's lov, se Ligning 1, hvor, jo højere Henry's konstant (atm/molbrøk) et stof har, jo mere af det vil være at finde i gasfasen i forhold til i vandfasen ved ligevægt (Hvitved-Jacobsen, 2002).

$$p_A = H_A x_A \quad (1)$$

Hvor

p_A er partialtrykket af stoffet A i gasfasen[atm],

H_A er Henry's konstanten for stoffet A [atm/(mol/totalt antal mol)]

x_A er molbrøken for stoffet A i vand [mol/totalt antal mol]

For Henry's konstant er der også opstillet ligninger, der kan bruges til at beregne Henry's konstant ved en anden temperatur end standardtemperaturen. I følge Metcalf og Eddy (2004) er ligningen:

$$\log_{10} H = \frac{-A}{T} + B \quad (2)$$

Hvor

H er Henry's konstant

A er en konstant der indeholder ændringen i enthalpi for stoffet

T er temperaturen i Kelvin

B er en konstant

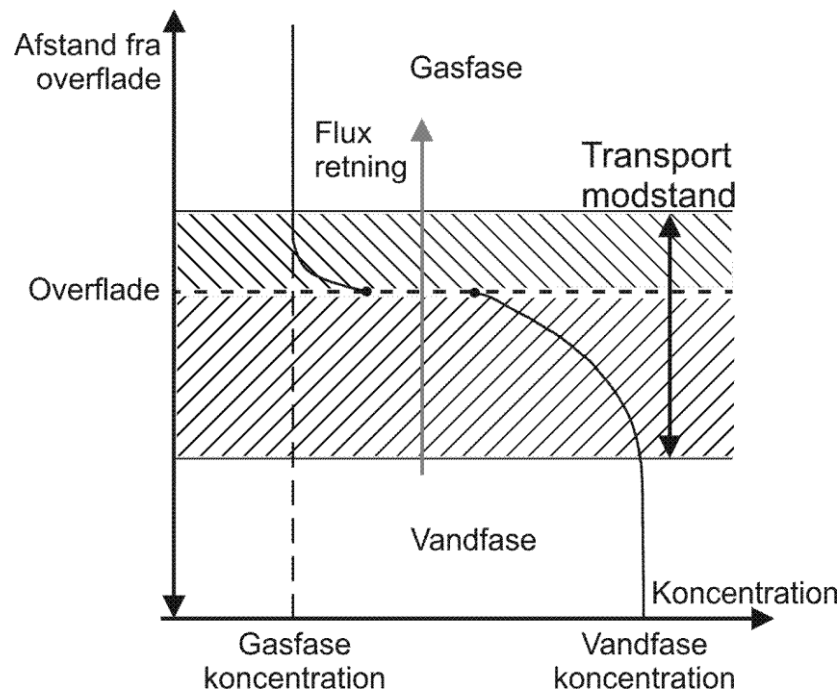
Henry's konstanter for de tre relevante buffersystemer samt ilt er angivet i Tabel 1 for 25 °C samt konstanterne A og B til beregning af Henry's konstant ved andre temperaturer.

Tabel 1 Henry's konstanter ved 25°C

Gas	O ₂	CO ₂	H ₂ S	NH ₃	Kilde
Henry konstant [atm/molbrøk]	43800	1640	563	0,834	Hvitved-Jacobsen, (2002)
	44407	1623,3	543,12	0,990	Metcalf & Eddy, (2004)
A	595,27	1012,4	884,94	1887,12	Metcalf & Eddy, (2004)
B	6,644	6,606	5,703	6,315	Metcalf & Eddy, (2004)

Da kloakken er et vandtransportsystem med en høj grad af dynamik, er gasfase og vandfase sjældent i ligevægt. Masse-transportraten gennem vandoverfladen spiller derfor også en rolle for koncentrationerne i

faserne. Den kan beskrives med to-films teorien (Hvitved-Jacobsen, 2002), hvor det antages, at der er modstand for masse-transporten både i vandfasen og i gasfasen, Figur 4.



Figur 4. Modstand for masse-transport gennem vandoverfladen (modificeret fra Hvitved-Jacobsen, 2002)

Masse-transporten kan opstilles med to ligninger, en der beskriver transporten fra vandfasen til overfladen og en fra gasfasen til overfladen. For gasser med Henry-konstant over 250 atm/molbrøk benyttes typisk kun vandfaseligningen, se Ligning 3, da det er vandfasen, der udgør den største modstand (Hvitved-Jacobsen, 2002).

$$F = K_L a (S^* - S) \quad (3)$$

Hvor

- F er masse transport raten [g/L/h]
- $K_L a$ er masse transfer koefficienten for vandfasen [1/h]
- S^* er vandfasekoncentrationen hvis systemet var i ligevægt med gasfasen [g/L]
- S er den aktuelle koncentration i vandfasen

Der er opstillet flere empiriske modeller til bestemmelsen af massetransfer-koefficienten (K_{LO_2}) for geniltningen af rent vand ved gravitationsstrømning i delfyldte rør (Hvitved-Jacobsen, 2002). Her er det valgt at benytte modellen opstillet af Jensen (1995) for 20 °C, som er fremkommet ved undersøgelser i danske kloakker.

$$K_{LO_2} = 0,86(1 + 0,2Fr^2)(s \cdot u)^{3/8} d_m^{-1} \quad (4)$$

Hvor

- Fr er Froudes tal ($= ug^{-0,5} d_m^{0,5}$) (-)
- u er middelhastigheden af flowet i røret (m/s)
- g er gravitationsaccelerationen (m/s^2)
- s er rørets hældning (m/m)
- d_m er den hydrauliske middeldybde

Ved at kende massetransfer-koefficienten for ilt og diffusiviteten af ilt i vand kan massetransfer-koefficienten for andre gasser med Henry konstanter over 250 atm/molbrøk, f.eks. H_2S og CO_2 , estimeres (Hvitved-Jacobsen, 2002; Serralta *et al.*, 2004).

$$K_{Lgas} = K_{LO_2} \left(\frac{D_{Lgas}}{D_{LO_2}} \right)^n \quad (5)$$

Hvor

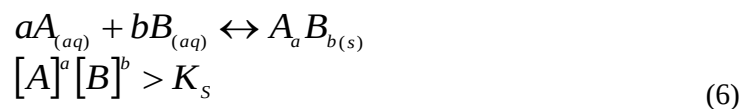
- K_{Lgas} er massetransfer-koefficienten for en anden gas med Henry konstant over 250 atm/molbrøk (1/h)
- K_{LO_2} er massetransfer-koefficienten for ilt (1/h)
- D_{Lgas} er diffusiviteten for den anden gas i vand (cm^2/s)
- D_{LO_2} er diffusiviteten for ilt i vand (cm^2/s)
- n afhænger af flowet i røret, ved langsomt flow er $n=1$ mens ved turbulent flow er $n = 0,5$ (-)

Den sidste betydende faktor i fordelingen mellem gas og vand er ventilationen, der i en gravitationsledning ifølge Pescod og Price (1982), blandt andet afhænger af spildevandflow, temperaturforskelle, vindforhold omkring udluftningskanaler, kotevariationer og barometrisk tryk. Ud af disse fandt Monteith *et al.* (1997) at vindhastighed og spildevandsflow er de vigtigste.

1.1.3. Ligevægte mellem vandfasen og fast stof

Et par af buffersystemerne er også i ligevægt med faste stoffer, som alt efter forholdene enten udfælder eller opløses. I dansk vand er kalciumkarbonat især prominent, da ca. en tredjedel af drikkevandet indvindes fra kalklag (Zinck-Jørgensen og Hinsby, 2001). Derudover kan svovlbrinte/sulfat og fosfat udfælde eller danne komplekser med metalioner i vandet f.eks. jern, aluminium, magnesium, zink og kalcium (Henze *et al.*, 2002; Karlby og Sørensen, 2002).

Udfældningerne forekommer når produktet af ionkoncentrationerne (A og B), der indgår i det faste stof, er større end opløselighedsprodukt konstanten (K_s).

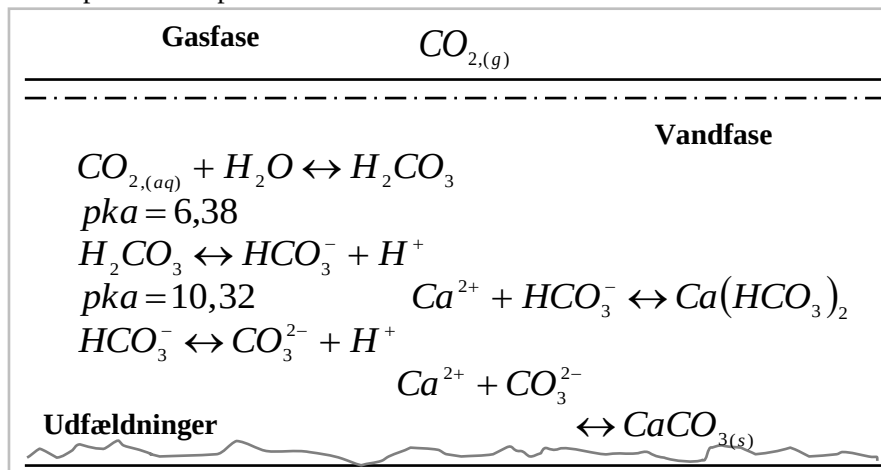


Der er adskillige parametre, der har en betydning for ligevægten med fast stof. Opløselighedsprodukt konstanten afhænger af temperatur mens koncentrationerne af ioner, der indgår i det faste stof, afhænger af både temperatur, pH og ionstyrke (Zumdahl og Zumdahl, 2007).

Tabel 2 Eksempler på opløselighedsprodukt konstanter for karbonat, sulfid og fosfat

Udfældning	Opløselighedsprodukt konstant	Kilde
CaCO₃	$3,36 \cdot 10^{-9}$ (25° C)	Haynes <i>et al.</i> , (2011)
	$3,16 \cdot 10^{-9}$ (25° C)	Harremoës <i>et al.</i> , (1994)
	$3,31 \cdot 10^{-9}$ (25° C)	APHA, (2005)
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$ (18° C)	Harremoës <i>et al.</i> , (1994)
FePO₄ · 2H₂O	$9,91 \cdot 10^{-16}$ (25° C)	Haynes <i>et al.</i> , (2011)

Ud af de tre nævnte udfældninger i Tabel 2, anses udfældningen af kalciumkarbonat se Figur 5, som den vigtigste i forhold til spildevands pH.



Figur 5. Karbonatsystemets ligevægte, inklusiv kalciumkarbonat

Opløselighedsprodukt konstanten (K_s) er temperaturafhængig og kan iflg. Harremoës *et al.* (1994) beregnes for T mellem 0 og 80° C med Ligning 7.

$$K_s = 10^{-(0,01883T+8,03)} \quad (7)$$

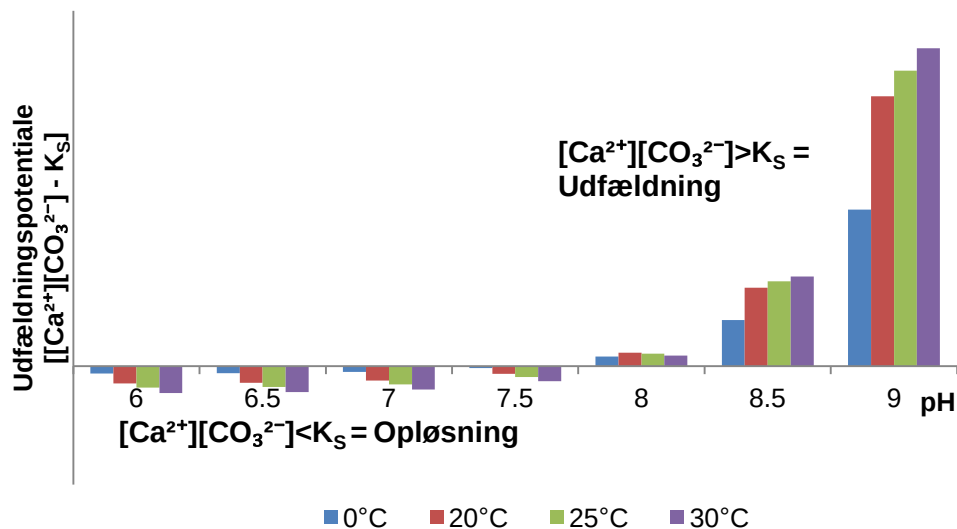
Hvor

T er temperaturen i °C.

Ved stigende temperaturer falder opløseligheden, og kalciumkarbonat vil udfælde hvis ion-koncentrationsproduktet er større end opløselighedsprodukt konstanten.

Derfor, hvis koncentrationerne af kalcium- og karbonat-ioner samt temperaturen for en vandprøve er kendte, kan prøvens udfældningspotentiale beregnes ved at trække ion-koncentrationsproduktet fra opløselighedsprodukt konstanten. Ved positive udfældningspotentialer vil udfældning forekomme mens, ved negative potentialer vil opløsning af kalciumkarbonat forekomme.

Ved en fast Total Uorganisk Kulstof (TUK) koncentration og en fast kalcium koncentration vil udfældningen af kalciumkarbonat afhænge af pH og af temperaturen se Figur 6.



Figur 6. Udfældningspotentialer ved varierende pH og temperatur, [TUK]:6,5 mmol/L og [Ca²⁺]: 60mg Ca²⁺/L

Mængden der udfælder eller opløses afhænger af udfældnings- og opløsningskinetikken af kalciumkarbonat, der hovedsageligt er undersøgt for rent vand eller for saltvand med forskellige ion-koncentrationer, temperaturer, ionstyrker og ved forskellige gastryk. Opløsningen og udfældningen forløber ved to forskellige rater (Chou *et al.*, 1989), og så vidt forfatteren ved, er der indtil videre ikke undersøgt kalciumkarbonat-kinetikker i spildevand.

1.2. Modeller der beskriver processer i spildevand

pH-modeller er oftest udviklet til pH-kontrol af forskellige processer, der er følsomme overfor pludselige ændringer i pH, eller processer der kun forløber optimalt i et bestemt pH-interval. Der er kun få modeller der beskæftiger sig med kemiske og biologiske processer i kloakken. De fleste spildevandsmodeller er udviklet med henblik på de biologiske processer på renseanlæg. Her i blandt er ASM-modellerne (Activated Sludge Model) fra IWA (the International Water Association) ofte benyttet.

For ASM1-2 modellerne indgår kun alkaliniteten, der benyttes til, at forudsige uønskede ændringer i pH. Hvis den totale alkalinitet falder under 1 mol/m³ bliver pH ustabil og det kan hæmme de næringssaltfjernende processer (Henze *et al.*, 1987).

For ASM 2d har Serralta *et al.* (2004) lavet en tilføjelse, der inkluderer pH beregning baseret på H⁺-balance for de betydende komponenter for pH i en EBPR (Enhanced Biological Phosphorous Removal) reaktor; karbonat, ammonium, brintion, acetat og propionat. I denne tilføjelse indgår CO₂-stripping også og der benyttes både en vandfase og en gasfase.

Forfatteren har kun kendskab til to modeller der fokuserer på processerne i kloakledninger. Den ene er udviklet ved University of Queensland for sulfidproduktion i trykledninger hvor også pH modelleres (Sharma *et al.*, 2008), pH modellen er baseret på ADM1 (Anaerobic Digestion Model No. 1) fra IWA (Bastone *et al.*, 2002) hvor der ikke tages hensyn til udfældninger. I ADM1-modellen beregnes pH ud fra en ladningsbalance, så koncentrationerne af alle de stærke anioner og kationer skal måles (Serralta *et al.*, 2004).

Den anden kloakprocesmodel er WATS-modellen, der både kan modellere biologiske og fysisk-kemiske processer i gravitationsledninger og trykledninger, udviklet på Aalborg Universitet af Hvitved-Jacobsen, Vollertsen og Nielsen m.fl. På nuværende tidspunkt inkluderer WATS-modellen ikke en pH-model.

2. Formål

Som følge af centralisering, øges risikoen for dannelse af svovlbrinte i afløbssystemer. Eftersom pH er afgørende for frigivelsen af H_2S til gasfasen, er det interessant at undersøge de buffersystemer der er betydende for pH i spildevand. Det endelige mål er således at kunne implementere simulering af pH-ændringer i WATS-modellen, men først skal de grundlæggende processer og betydende buffere kvalificeres.

Formålet med denne undersøgelse er at:

Undersøge betydende buffersystemer for pH-ændringer i spildevand i en gravitationskloak, specielt karbonat, eddikesyre, fosfat og ammonium, samt belyse de vigtige processer der har indflydelse på pH.

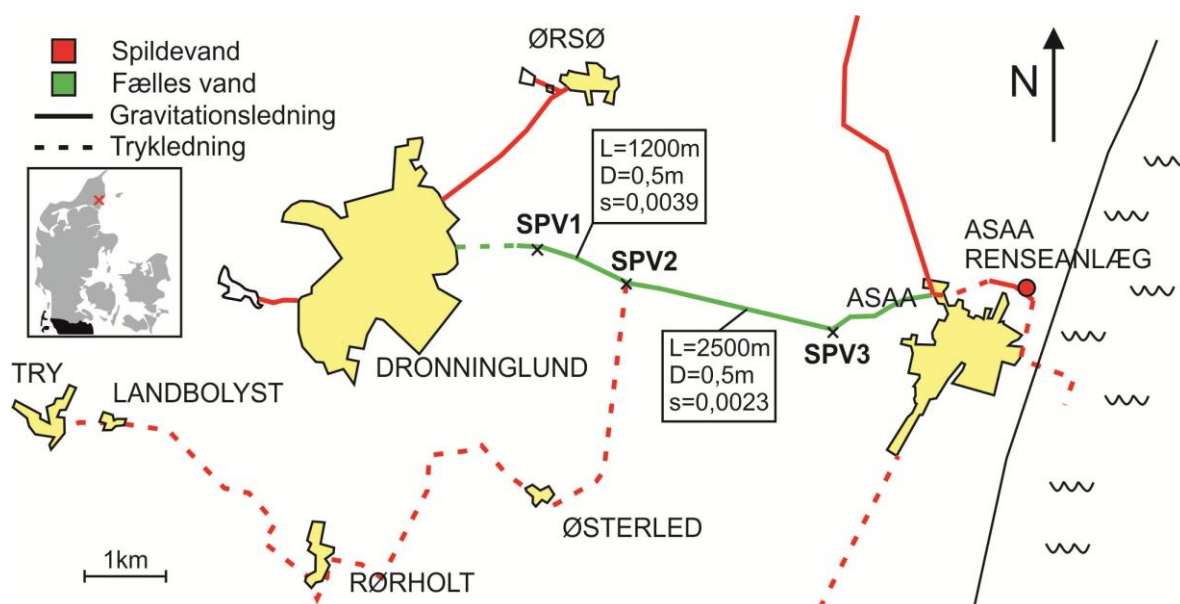
- *Modellere kontrollerede pH-ændringer i spildevand ved hjælp af disse buffere*
- *Validere modellens egenskaber ved laboratorieforsøg*
- *Undersøge karbonatsystemets ligevægtsforhold mellem gasfase og vandfase i en kloakledning*
- *Estimere ventilationsraten i kloaksystemet ud fra CO_2 og geniltning*
- *Estimere potentialet for kalciumkarbonat udfældning i kloakken*
- *Bestemme de vigtigste buffere i spildevand med forskellige sammensætninger*

Undersøgelsen bygger på felt- og laboratorieforsøg med titrering af spildevand, bestemmelse af fosfat, kalcium og ammoniumkoncentrationer samt gasfasemålinger af CO_2 . Svovlbrinte blev bemærket ved den første brønd på den første dag i felten, men ikke sidenhen. Der er derfor set bort fra svovlbrinte i undersøgelsen og det antages, at der ikke har været signifikante koncentrationer tilstede. Ionstyrken antages at være relativt konstant og måles derfor ikke. Udfældnings- og opløsningskinetik for kalciumkarbonat vil ikke blive undersøgt, da dette ligger udenfor rammerne for denne undersøgelse.

3. Materialer og metoder

3.1. Prøvelokalitet

Feltforsøgene blev udført i perioden 14/6 2011 – 26/7 2011 på gravitationsstrækningen af den afskærende ledning mellem Dronninglund og Aså i Nordjylland, se Figur 7. Den afskærende ledning er tidligere blevet undersøgt for variation af opløst ilt af Gudjonsson *et al.* (2002), for variationer i omdannelsen af organisk stof af Raunkjær *et al.* (1995) og for vand-til-gasfase massetransport, horisontal gastransport, og ventilering af Madsen (2006). Ledningen mellem Dronninglund og Aså består af en 1,2 km trykledning og en 5,2 km afskærende gravitationsledning med meget få tilløb undervejs. Gravitationsledningen består af beton, er 500 mm i diameter og har et gennemsnitligt fald på 0,00272 m/m (Raunkjær *et al.*, 1995). Den daglige tørvejs flowrate er af Madsen (2006) målt til at være mellem 0,013-0,016 m³/s og opholdstiden mellem SPV1 og SPV3 blev af både Gudjonsson *et al.* (2002) og Raunkjær *et al.* (1995) målt til omkring 3 timer. Prøverne blev udtaget fra tre brønde, SPV1-3, der er placeret hhv. ca. 210 m, 1410 m og 3910 m nedstrøms fra trykledningen.



Figur 7. Kort over kloakopland og prøvesteder. Modificeret fra Brønderslev (2011) og Raunkjær *et al.* (1995).

3.1.1. Karakterisering af kloakoplandet

Oplandet til den afskærende ledning består hovedsagligt af boligområder og har jf. Brønderslev Kommune (2011b), en samlet belastning på 4627 PE, heraf stammer 200 PE fra industri. Omkring 87 % af det kloakerede opland er separatkloakeret og iflg. spildevandsplanen (Brønderslev Kommune, 2011a) skal flere af de små landsbyer fuldstændigt separatkloakeres i løbet af de næste 3 år.

3.1.2. Spildevandssammensætning – Fra hanen

Dronninglund Vandværk er den primære vandforsyning i oplandet, hvormed vandanalyserne foretaget for Dronninglund vandværk kan benyttes som sammenligningsgrundlag for nogle af de undersøgte komponenter

i spildevandet. De seneste analyser for kemiske hovedbestanddele er udført i januar 2011 og de her relevante kemiske bestanddele er samlet i Tabel 3.

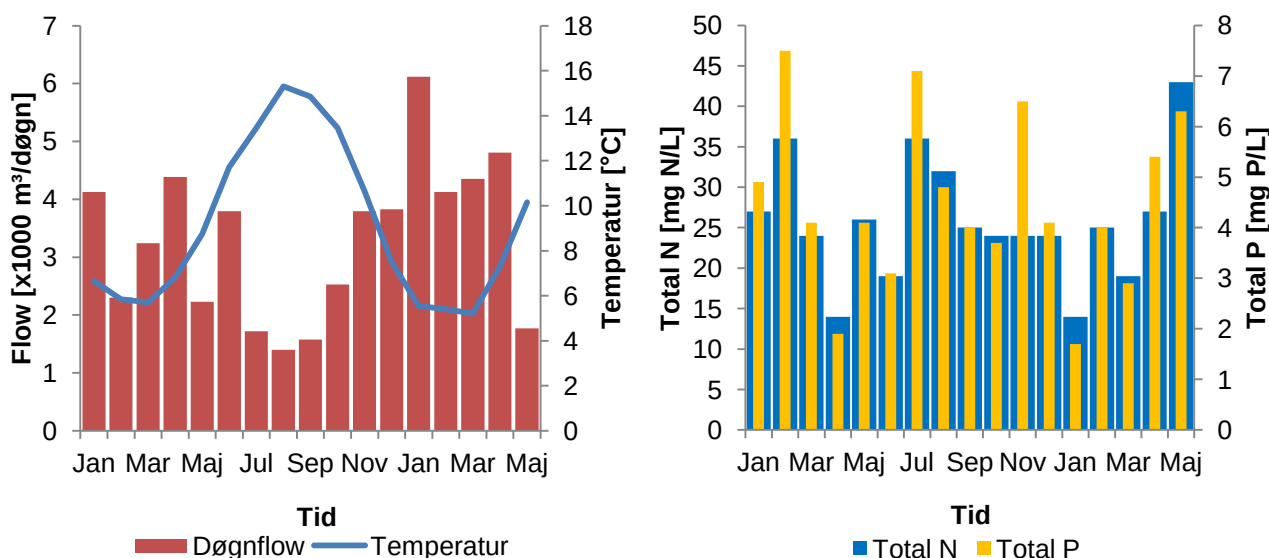
Tabel 3 Kemiske bestanddele målt i januar 2011 på Dronninglund Vandværk (Dronninglund Vandværk, 2011)

Hårdhed	Kalcium	Magnesium	Bikarbonat	pH	Alkalinitet
9,1°	52,9 mg/L	7,4 mg/L	141 mg/L	7,45	2,31 mol HCO ₃ ⁻ /L

Mængden af bikarbonat er ikke specielt høj set i forhold til drikkevandskravet (bekendtgørelse nr. 1449 11/12/2007), der angiver 100 mg/L som minimum. Alkaliniteten i drikkevandet, der i Tabel 3 er beregnet ud fra koncentrationen af bikarbonat, vil iflg. APHA (2005) svare til alkaliniteten i husholdningsspildevand.

3.1.3. Spildevandssammensætning – Til renseanlægget

Vandet fra Dronninglund-oplandet udgør omkring 70 % af den samlede belastning af Aså Renseanlæg, den resterende del af renseanlæggets opland indeholder primært husholdningsspildevand. Det antages derfor at analyserne af indløbsvandet fra renseanlægget fra januar 2010 – maj 2011 (Brønderslev Forsyning, 2011), kan sammenlignes med analyserne foretaget i felten. Derudover giver målingerne for N og P et generelt niveau til modelberegningerne, se Figur 8.



Figur 8. Målinger fra Aså Renseanlæg fra 2010-2011 (Brønderslev Forsyning, 2011)

Værdierne for Total N og Total P ligger generelt i den lave ende af intervallet opgivet i Henze *et al.* (2002) for spildevand. Henze *et al.* (2002) angiver Total N 20-30 mg N/L og Total P 4-6 mg P/L som ”meget fortyndet” til ”fortyndet”.

3.2. Forsøgsbeskrivelser

I forbindelse med undersøgelserne blev der udført forskellige forsøg og målinger, både i felten og i laboratoriet. Ved prøvetagningen blev der udtaget gasprøver og spildevandsprøver samt målt pH og temperatur. Spildevandsprøverne blev benyttet i titreringsforsøg i laboratoriet, hvorefter titreringskurverne blev modelleret med en ligevægtsmodel opstillet og programmeret af prof. J. Vollertsen, Aalborg Universitet.

3.2.1. Prøvetagning og håndtering

Under feltforsøgene blev gasprøverne og spildevandsprøverne udtaget på tørvejrskdage midt i ugen mellem kl. 9.00-10.30, se Tabel 4.

Tabel 4 Oversigt over prøvetagning af gas og vandprøver

Prøvedato	14. juni	21. juni	5. juli	12. juli	13. juli	14. juli	20. juli	21. juli	26. juli
Vandprøver	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Gasprøver	-	-	X	X	X	X	X	X	X

Gasprøver

For at undgå fortynding af kloakgassen blev gasprøverne udtaget gennem et hul i dækslet med en 2 m lang plastikslange i 1,1 meters dybde. Dødvolumenet i slangen blev fjernet ved at udtage 180 mL spildgas inden selve prøvetagningen. 6 mL gas blev udtaget og overført til et 5 mL lukket rør med vakuum (VenoSafe Terumo Europe, Leuven Belgium) så der var 1 mL gasovertryk. For hver af de 3 brønde blev der udtaget 3 prøver med 1-2 min mellemrum for at få en middelmiddelt koncentration. Gasprøverne blev efterfølgende analyseret for CO₂ på en gaskromatograf (7890 A Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) 1-10 dage efter prøvetagningen.

Vandprøver

Vandprøverne blev udtaget med en 2,5 L spand bundet på et 5 m langt reb. Prøven blev derefter overført til en 1 L plastflaske med mindst muligt groft bundfald. pH og temperatur blev målt i flasken og 30 mL prøve blev udtaget og filtreret gennem et 1.2 µm GF/C filter. Heraf blev 10 mL af den filtrerede prøve benyttet til bestemmelse af orthofosfat i henhold til Dansk Standard 292 og Standard Methods 2500-P (Nielsen, 2007) og 10 mL blev, ved hjemkomsten til laboratoriet, filtreret gennem et 0.2 µm filter til bestemmelse af NH₄⁺ og Ca⁺² ved kations-analyse på ionkromatograf. Alle disse prøver blev frosset ned 2-3 timer efter prøvetagning og analyseret 7-21 dage senere.

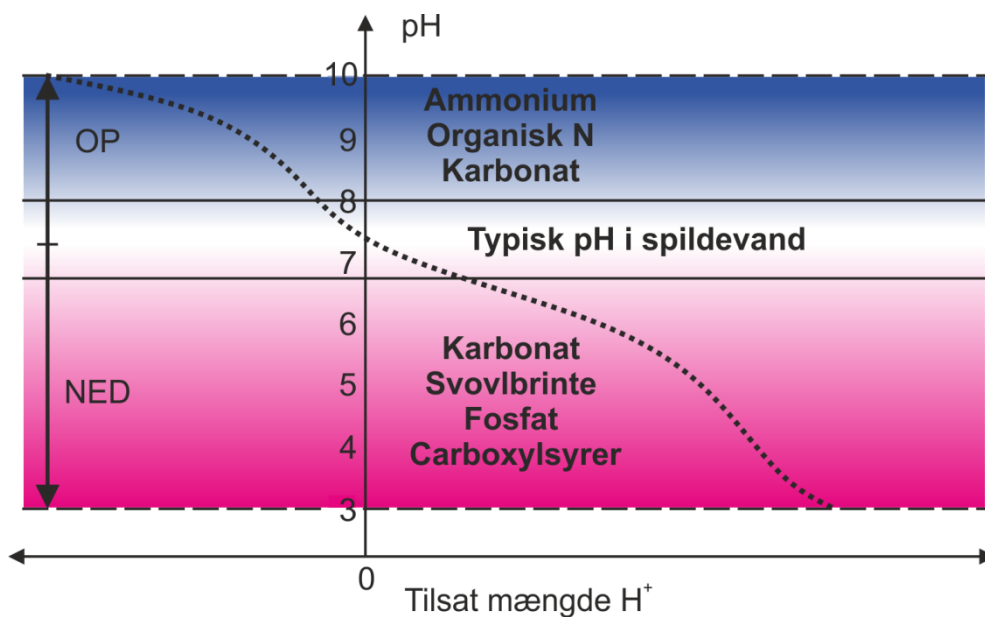
I lab blev alle vandprøverne til titreringen stillet ved stuetemperatur i en time inden titreringen for at opnå den samme temperatur.

3.2.2. Titrering af spildevand

For at modellere de relevante komponenter for pH i spildevand blev prøverne titreret 3-4 timer efter prøvetagningen.

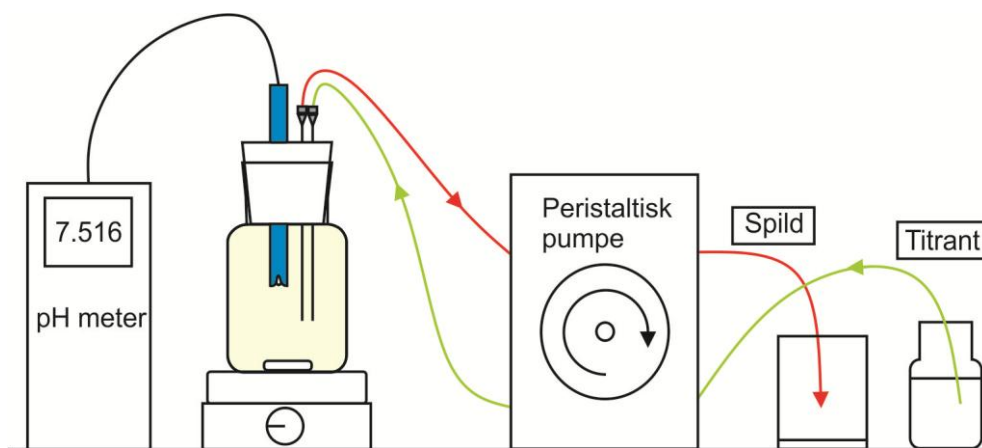
Ud fra den målte pH-ændring og mængden af tilsat titrant forventes det, at de valgte komponenter kan kvantificeres iterativt. F.eks. fra pH 7-8 til 10 er ammonium og karbonat de betydende buffere, hvormed deres koncentrationer vil bestemme formen på titreringskurven, se Figur 9. Titreringen bruges også til at bestemme mængden af Totalt Uorganisk Kulstof (TUK) i prøven, idet denne kan beregnes ud fra alkaliniteten, hvis alle andre buffersystemer er kendte. Oftest udgør karbonatsystemet størstedelen af den Totale Alkalinitet (TAL) og det antages ofte at TAL skyldes TUK. TAL kan derfor benyttes til at beregne mængden af karbonat-specier i vandet, se Appendiks A. Da TUK er summen af karbonat, bikarbonat og kulsyre, er TAL benyttet til at beregne denne ækvivalente TUK værdi (TUK_{ækv}).

TAL er summen af baser i en vandprøve, og derfor har andre baser, f.eks. fosfat og carboxylsyrer, også en betydning for TAL-målingen. Så hvis karbonatsystemet ikke er den dominerende buffer i en vandprøve, vil beregningen af $TUK_{\text{ækv}}$ være forskellig fra den sande TUK værdi.



Figur 9. Teoretisk titrering med angivelse af hvilke komponenter der kan bestemmes i de to intervaller (7,5-10) og (7,5-3)

Spildevandet blev hældt på to 250 mL flasker og lukket med en gummiprop monteret med en pH elektrode og 2 nåle, se Figur 10. Flasken blev derefter vejlet for at bestemme spildevandsvolumenet brugt ved hver titrering.



Figur 10 Forsøgsopstilling til titrationerne

Efter at temperatur og start- pH var målt, blev prøverne titreret med 0,2M NaOH og 0,2M HCl til hhv. pH 10 og pH 3 mens pH-meteret loggede pH, tid og temperatur hvert 5 sek. Den peristaltiske pumpe (Alitea, 1-50 rpm) blev startet først og ca. 10-20 sekunder efter blev pH-loggeren startet. Logger og pumpe blev stoppet samtidigt når den ønskede pH var opnået.

Det forbrugte titrantvolumen blev efterfølgende bestemt ud fra en målt pumpekurve og tiden; i alle forsøgene var pumpen sat til 20 % svarende til 0,5 mL/min.

3.2.3. Måling af CO₂-koncentrationen i gasfasen

Gasprøverne blev analyseret på gaskromatograf (GC) med en TCD detektor med HP-plot og HP Molesieve kolonner ved en ovn temperatur på 60 °C og med et tryk på 6 psi. Den analyserede gas mængde var øget til 0,3 mL og split flow blev sat til 1:1 for at få en mere følsom måling. Koncentrationerne målt blev bestemt ud fra en fortyndet standard på 7083 ppm CO₂. Udover de normale gasprøver blev CO₂-koncentrationen den 21/7 suppleret med analyser foretaget i felten med 100-4000 ppm Kitagawa gas detector tubes (Komyo Rikagaku Kogyo K.K., Kawasaki-City, Japan) og en tilhørende AP-20 aspirationspumpe (Komyo Rikagaku Kogyo K.K., Kawasaki-City, Japan).

3.2.4. Laboratorieforsøg til validering af modellen

For at validere modellen blev spildevandsprøver tilsat en kendt mængde buffer, og derefter titreret. Disse titreringer blev sammenlignet med titreringer af det samme spildevand der ikke var ”spiket”.

Til laboratorieforsøgene blev der udtaget 15 L spildevand den 21/7 fra SPV1 i en stor plastdunk, der efterfølgende blev fordelt i mindre beholdere og frosset ned. Det antages at spildevandet til forsøgene vil være mere sammenligneligt.

Inden en forsøgsrunde blev spildevandet optøet over 24 timer og derefter beluftet i en åben beholder i mindst 12 timer med tilsætning af syre ned til pH 6 for at strippe CO₂ fra vandet. Ved at titrere spildevandet med HCl ned til pH 3 kunne det bestemmes ved modellering hvornår mængden af TUK_{ækv} var under 3 mM. Derefter blev 500-1000 mL spildevand udtaget og tilsat hhv. fosfatbuffer, eddikesyrebuffer eller ammoniumopløsning, se Tabel 5. Prøver på ca. 10 mL til bestemmelse af indhold af fosfat og ammonium blev udtaget fra den uspikede prøve samt fra den spikede prøve, filtreret gennem et GF/C filter og sat i køleskab til de kunne analyseres.

Tabel 5 Spikeforsøg, koncentrationsændringer og titranter

	Fosfat	Eddikesyre	Ammonium
Δ koncentration	+5mM	+5mM	+6mM
Titrant	HCl	HCl	HCl og NaOH

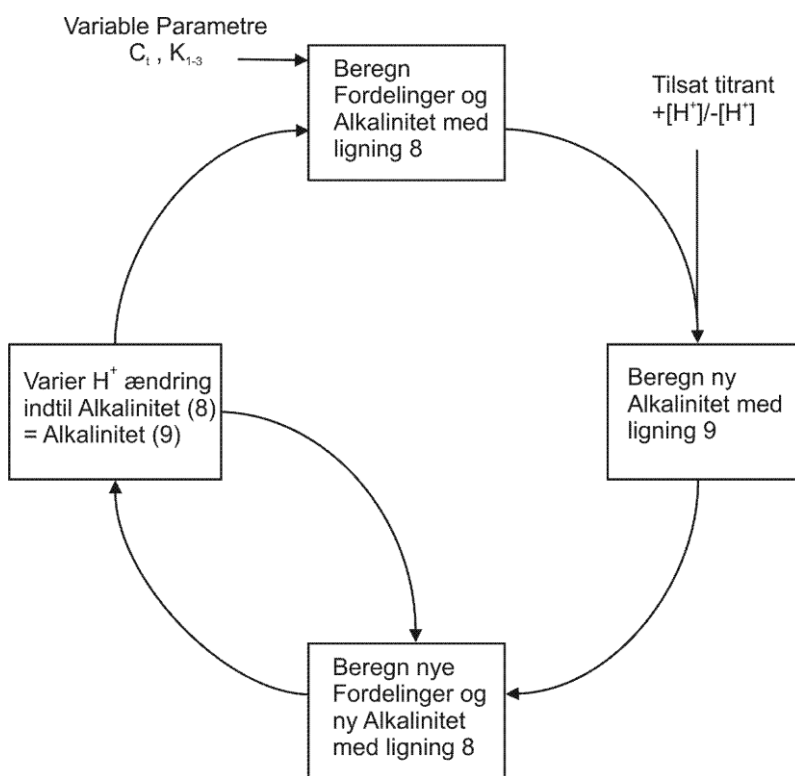
Efter tilsætningen blev spildevandet titreret af to omgange og derefter blev endnu en uspiket prøve titreret til sammenligning.

Prøverne tilsat fosfat og eddikesyre blev kun titreret med HCl, da ændringen hovedsagligt forekommer under pH 7.5. Ammoniumprøverne derimod blev både titreret med HCl og NaOH for også at kunne beregne TUK_{ækv} ud fra alkaliniteten. Tilsætningen af fosfat og eddikesyre resulterede i en ændring i alkaliniteten, og dermed også i den beregnede TUK_{ækv}. Så for at beregne en mere sand TUK_{ækv} i de spikede prøver skulle den målte øgede buffermængde trækkes fra den målte TAL. Efter alle forsøgene var afsluttet blev fosfat og ammonium målt som tidligere beskrevet.

3.3. Opbygning af pH-modellen

Formålet med modellen er at kunne simulere pH ændringer i spildevand. pH modellen er bygget op af ligevægtsligninger, hvor det antages at der er 5 primære systemer, der påvirker pH i spildevand. Karbonat, fosfat, svovlbrinte, eddikesyre og ammonium, hvoraf de sidste to repræsenterer grupperne for hhv. carboxylsyre, og organisk N og ammonium. I modellen indgår op til et 3-basisk system, hvor der i

Appendiks B kan ses de generelle formler til at bestemme koncentrationen af de forskellige specier ved en given pH.



Figur 11 Modelloop til beregning af pH ændringerne

Input til modellen er titreringsmålinger af pH og titrantforbrug samt variabel total mængde (C_t) af stoffer i spildevandet. Den er opbygget af et loop, se Figur 11, der først beregner fordelingen af de forskellige buffere ud fra start pH, C_t og ligevægtskonstanterne (K_{1-3}), se Tabel 6 for de i modellen benyttede ligevægtsværdier.

Tabel 6 Ligevægtskonstanter benyttet i modellen (25° C)

Buffer	Karbonat	Eddikesyre	Fosfat	Ammonium	Vand	Sulfid
K_1	6,38	4,76	2,12	9,21	14	7,05
K_2	10,32	-	7,21	-	-	14
K_3	-	-	12,67	-	-	-

Derefter beregnes den totale alkalinitet ud fra formlen:

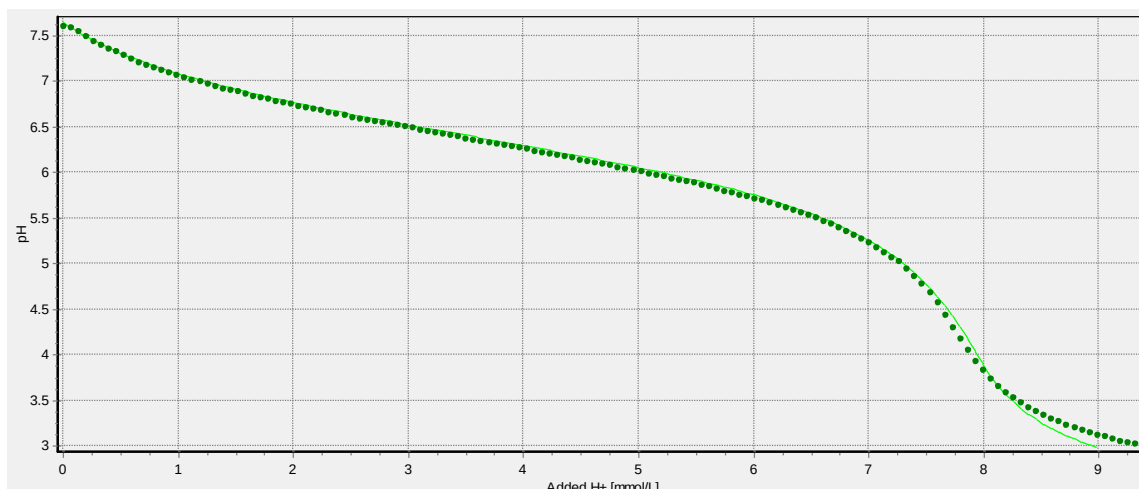
$$TAL = \sum(a[X^{a-}]) - [H^+] \quad (8)$$

Hvor X er den korresponderende base, f.eks. HCO_3^- , PO_4^{2-} eller CH_3COO^- , og a er den negative ladning.

Så tilsættes en mængde titrant hvilket ændrer alkaliniteten, (hvis titranten er syre mindskes TAL og hvis det er base øges den), se Ligning 9, mens det antages ikke at ændre på C_t .

$$TAL_{(ny)} = TAL_{(gammel)} \pm [H^+] \quad (9)$$

Ud fra denne nye alkalinitet itererer modellen sig frem til hvor stor ændringen i pH har været. Herved bliver fordelingerne også beregnet igen og loopet bliver så gentaget til beregningen af næste punkt, se Figur 12.



**Figur 12 pH modellering af titrering af spildevandsprøve fra den 12/7 2011 med HCl
(de mørkegrønne punkter er målingen og den lysegrønne streg er modellen)**

Ved modelleringen er det så vidt muligt forsøgt at få modellen til at matche indenfor $\pm 0,1$ pH-enhed. Dette har under nogle modelleringer betydet, at start-pH er sat anderledes end målt, da de fleste målinger har et ”opstartsinterval” på op til 30 sekunder, hvor opblandingen ikke har været fuldstændig.

Målingerne fra Aså Renseanlæg fra januar 2010 - maj 2011 for total N og total P omregnet til mmol/L er blevet brugt som start interval til modelleringerne. Total N lå mellem 1-3 mmol/L og Total P mellem 0,05-0,24 mmol/L.

Resultaterne af modelleringen er behandlet i ”Resultater og diskussion” afsnittet hvor de sammenlignes med målte koncentrationer og litteraturværdier.

4. Resultater og diskussion

4.1. Ligevægte i vandfasen

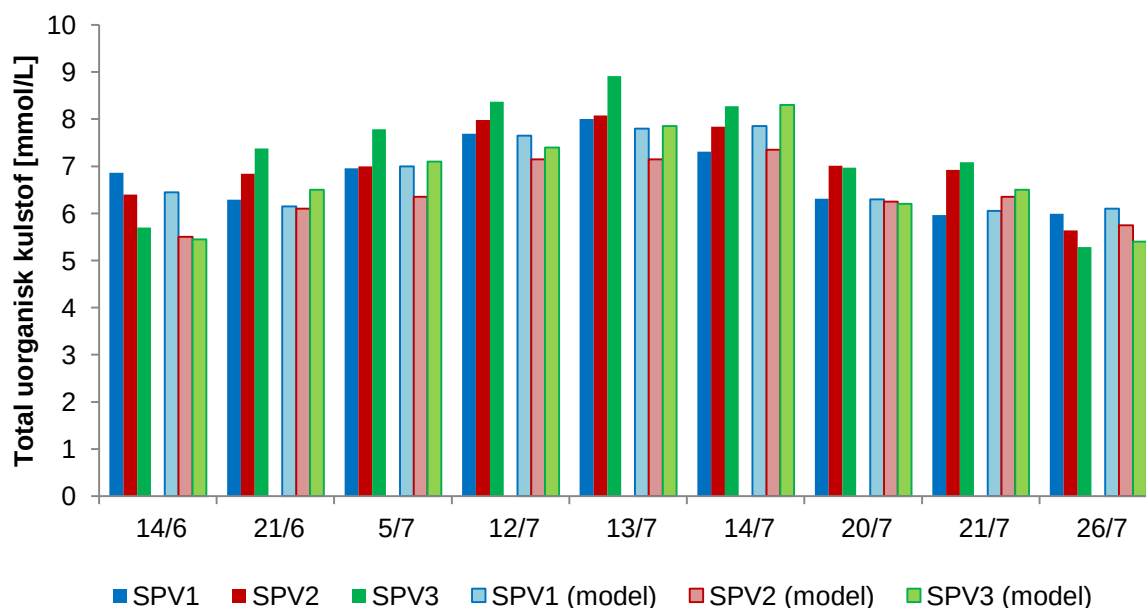
I dette afsnit vil resultaterne fra feltarbejde og modellering blive sammenlignet med litteraturværdier. Endvidere vil pH-modellens validitet blive bedømt ud fra laboratorieforsøgene med tilsætning af fosfat, eddikesyre og ammonium.

4.1.1. Koncentrationsbestemmelse med titrering

For at kunne estimere buffersystemerne i spildevandet på en simpel måde, blev spildevandsprøverne titreret med hhv. syre og base, hvortil modellens parametre blev tilpasset, så der var bedst overensstemmelse mellem model og måling. Derudover blev en del af parametrene målt med andre stofspecifikke analysemetoder for at kunne validere de modellerede værdier. Ud over at titreringerne blev benyttet til modelleringen af spildevandet, blev den også benyttet til bestemmelse af den totale alkalinitet (den mængde syre-ækvivalent der skal til for at nå pH 4,5) til beregning af den ækvivalente totale uorganiske kulstof koncentration ($TUK_{\text{ækv}}$).

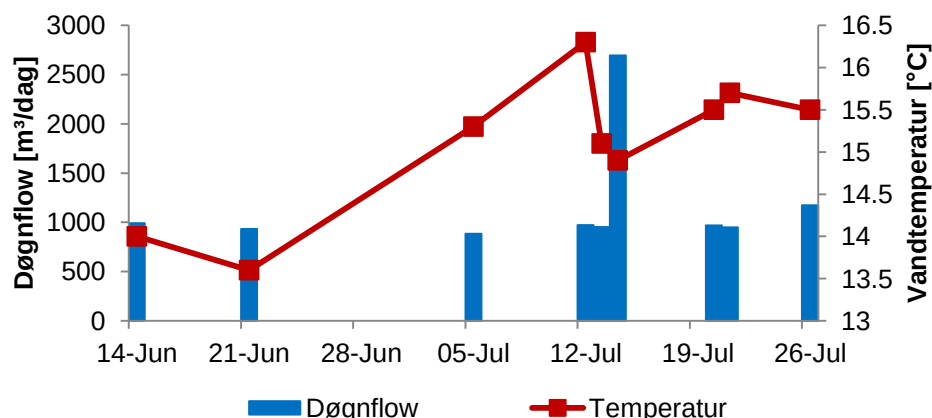
Totalt uorganisk kulstof

Der var god overensstemmelse mellem modelleringerne og $TUK_{\text{ækv}}$, dog ligger modelværdierne generelt lavere end de beregnede ækvivalente værdier, se Figur 13. Denne forskel kan forklares ved at målingerne af Total Alkalinitet (TAL) blev målt mellem pH 4,4-4,6, og $TUK_{\text{ækv}}$ derfor varierer.



Figur 13. Beregnet og modelleret mængde af totalt uorganisk kulstof (TUK)

Under modelleringen viste TUK sig at være bufferen med den største indflydelse på pH. Variationen i TUK kan hænge sammen med at målingerne er foretaget i sommerferieperioden i en periode med overvejende tørt vejr, hvor der er et mindre vandforbrug end normalt, se Figur 14.



Figur 14. Døgnflow og vandtemperatur målt på den afskærende ledning på prøvedagene (Brønderslev Forsyning, 2011) (Den 14/7 faldt der 20,5 mm regn i Nordjylland)

Det mere koncentrerede spildevand, den højere temperatur og den længere opholdstid kan give en øget biologisk CO₂ produktion. Dette kan muligvis også forklare forskellen mellem de her bestemte værdier og koncentrationen af bikarbonat fundet ud fra målingerne fra Dronninglund Vandværk (2011) på 2,31 mM.

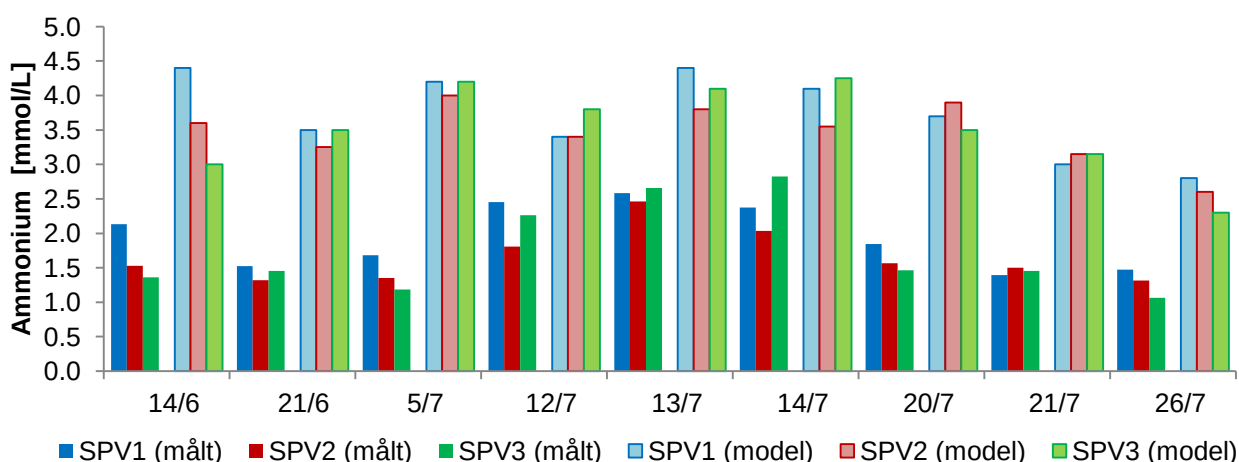
Fosfat og Eddikesyre

For fosfat lå målingerne og modelværdierne på samme niveau, men da fosfat-koncentrationen i spildevandet var meget lav, $0,073 \pm 0,016$ mM, udgjorde det ikke en afgørende forskel i modellen. I et system med mere fosfat vil det givetvis spille en større rolle i modellen end her. Målingerne ligger også på samme niveau som målingerne foretaget af Brønderslev Forsyning (2011), se Tabel 7.

Modelværdierne for eddikesyre lå på $0,37 \pm 0,14$ mM, hvilket stemmer fint overens med koncentrationerne fundet af Raunkjær *et al.* (1995) for samme strækning på mellem 0,08mM - 0,6mM, se Tabel 7. For den første prøvetagning var modelmålingerne højere end dette interval, $0,88 \pm 0,46$ mM, men dette skyldes formentlig at titreringerne først blev udført 6 timer efter prøvetagningen og der derfor har forekommet en produktion af fede syrer.

Ammonium

Modelværdierne for ammonium var konsekvent højere end de målte værdier, se Figur 15. Forskellen i koncentrationerne skyldes formentlig at ammonium i modellen også dækker over organisk N, som ikke bliver målt på ion-kromatografen.



Figur 15. Målinger og modellering af ammonium

Ifølge Henze *et al.* (2002) udgør organisk N ca. 40 % af Total N, hvilket godt kan matche forskellene mellem model og målte værdier. Sammenlignet med værdierne for total N fra Brønderslev Forsyning (2011), stemmer modelværdierne også fint overens, se Tabel 7.

Tabel 7 Oversigt over middel modelværdier, målte værdier og litteraturværdier

Parameter	Model [mM]	Målt [mM]	Litteratur [mM]	Kilde
TUK	6,67 ± 0,81	7,07 ± 0,92	3,21-7,49* 2,31 (HCO ₃)	Henze <i>et al.</i> (2002) Dronninglund Vandværk (2011)
Eddikesyre	0,37 ± 0,14	-	5,42-1,5** 0,08-0,6 0,07-0,72	Henze <i>et al.</i> (2002) Raunkjær <i>et al.</i> (1995) Hvitved-Jacobsen <i>et al.</i> (1995)
Fosfor	0,11 ± 0,04	0,073 ± 0,016	0,09-0,32 0,15 ± 0,05***	Henze <i>et al.</i> (2002) Brønderslev Forsyning (2011)
Ammonium	3,58 ± 0,55	1,78 ± 0,51	0,85-3,57 2,03 ± 0,53*** 2,05	Henze <i>et al.</i> (2002) Brønderslev Forsyning (2011) Raunkjær <i>et al.</i> (1995)

* beregnet ud fra Total Alkalinitet på 3-7 meq/L for 25° C

** det antages at eddikesyre-koncentrationen svarer til koncentrationen af fede syrer

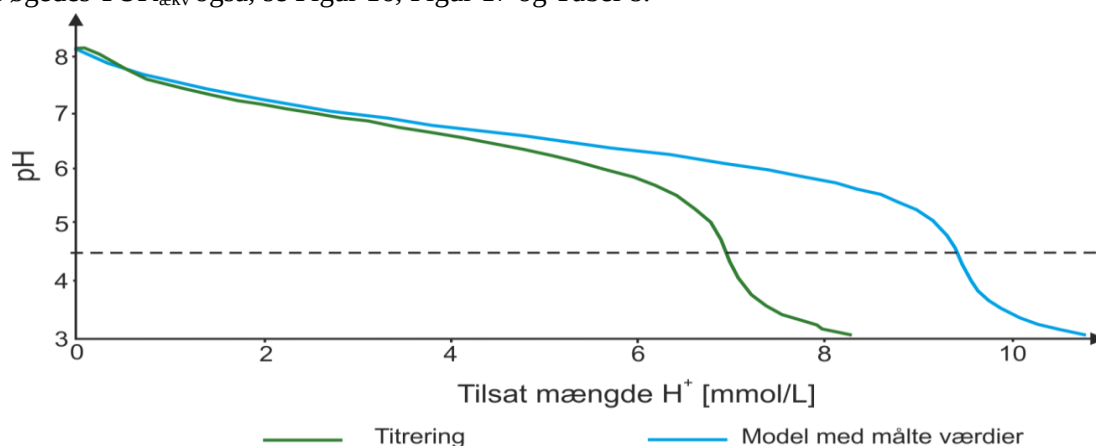
*** beregnet ud fra Total N og Total P målinger fra 2010-2011

Sammenholdt med litteraturværdierne ser modellen ud til at kunne forudsige rimelige estimater på bufferkoncentrationerne, men der er overlap mellem en del af bufferne, hvilket valideringen af modellen også viste.

4.1.2. Laboratorieforsøg til validering af modellen

For at validere modellen blev den testet ved at tilsætte kendte koncentrationer af hhv. fosfatbuffer, eddikesyrebuffer og ammonium til spildevand. For at mindske betydningen af TUK blev koncentrationen bragt ned under 3 mM ved nedsyring og CO₂-stripping.

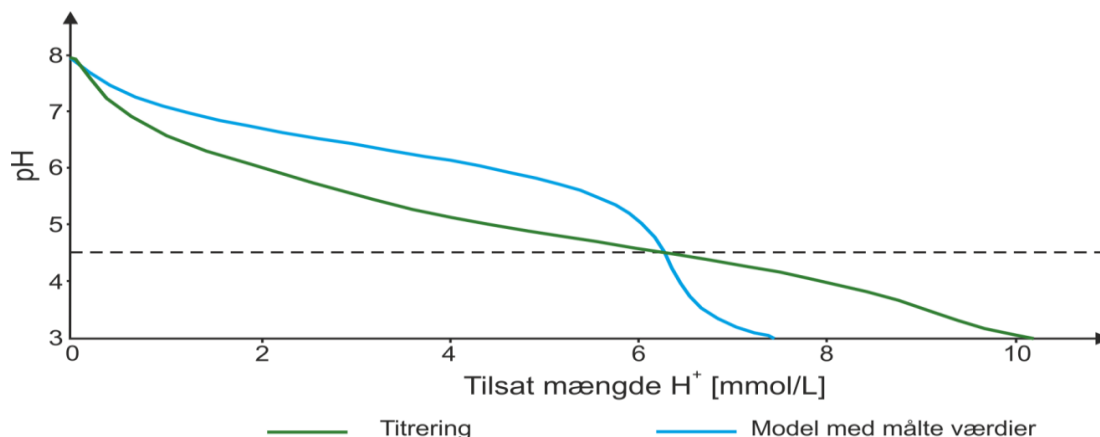
Spikeforsøgene viste nogenlunde overensstemmelse mellem de målte værdier og de modellerede værdier. Under forsøgene med fosfat og eddikesyre bevirkede tilsætningen af bufferne en øgning af alkaliniteten og dermed øgedes TUK_{ækv} også, se Figur 16, Figur 17 og Tabel 8.



Figur 16. Spikeforsøg med 0,1M fosfatbuffer, den stiplede linje angiver pH 4,5 der benyttes til alkalinitetsbestemmelsen

På Figur 16 har de to grafer samme form, men modellen med de målte værdier har en betydelig højere TUK koncentration end titreringen, hvor TUK_{ækv} blev bestemt inden fosfatbufferen blev tilsat, se Tabel 8. Selv hvis den målte fosfat på 2,99 mM trækkes fra den beregnede TUK_{ækv} på 6,98 mM, vil der stadig være en forskel mellem beregnet og modelleret på 2 mM. Hvis de 5mM, der skulle være blevet tilsat, derimod

trækkes fra den målte $TUK_{\text{ækv}}$ stemmer model og målt overens. Dette kunne tyde på at målingen af fosfat er behæftet med en vis usikkerhed.



Figur 17. Spikeforsøg med 0,1M eddikesyre buffer, den stiplede linje angiver pH 4,5 der benyttes til alkalinitetsbestemmelsen

På Figur 17 ses at de to grafer ikke har samme form, hvilket skyldes at i alkalinitetsmålingen, brugt til $TUK_{\text{ækv}}$ bestemmelsen, indgår den øgede mængde eddikesyrebuffer. Da eddikesyrekoncentrationen ikke blev målt, kan den egentlige $TUK_{\text{ækv}}$ ikke bestemmes.

Tabel 8 Modellerede og målte værdier i spikeforsøgene

MODEL			MÅLT	
Fosfat	0mM	+5mM	0mM	+5mM
start pH	8,49	8,14	8,50	8,14
TUK	2,13	2,11	2,73*	6,98*
Eddikesyre	0,15	0,15	-	-
Fosfat	0,1	5,16	0,08	2,99
Ammonium	3	3	1,63	1,30
Eddikesyre	0mM	+5mM	0mM	+5mM
start pH	8,57	7,95	8,45	7,95
TUK	2,48	2,35	3,20*	6,30*
Eddikesyre	0,15	6,7	-	-
Fosfat	0,1	0,1	0,11	0,09
Ammonium	3	3	1,94	1,58
Ammonium	0mM	+6mM	0mM	+6mM
start pH	7,89	7,59	7,89	7,59
TUK	2,35	2,35	2,60*	2,66*
Eddikesyre	0,1	0,1	-	-
Fosfat	0,1	0,1	0,09	0,09
Ammonium	3,05	9,43	1,91	7,47

* Beregnet ud fra alkalinitetsmålingen, (for "spiket"-fosfat, hvis den tilsatte fosfatkoncentration fratrækkes bliver $TUK_{\text{ækv}} = 1,98 \text{ mM}$)

For ammonium er der den forventede øgning på 6 mM mellem 0-prøven og den spikede prøve. Forskellen mellem modellen og de målte værdier kan tilskrives det organiske kvælstof, der ikke måles med ionkromatografen. Tilsætningen af ammonium har heller ikke haft nogen større indflydelse på alkalinitetsmålingen, hvilket var forventeligt, da ammonium ikke skaber signifikant interferens i alkalinitetsmålingen under pH 8.

Spikeforsøgene viste, at en forudsætning for at kunne modellere pH i en gravitationsledning er, at kende koncentrationsniveauerne for de forskellige buffere på forhånd, og at det er nødvendigt at anvende en metode til direkte bestemmelse af TUK i stedet for bestemmelse af TUK ud fra alkalinitet. Som forventet viste målingerne tydeligt at den mest betydende buffer i forhold til pH i typisk spildevand, er uorganisk kulstof. Derfor vil, dét at kunne modellere hele karbonatsystemet være vigtigt, i forhold til at kunne modellere pH.

4.2. CO₂ ligevægt mellem vandfasen og gasfasen

I dette afsnit vil det først undersøges om CO₂ er i ligevægt mellem gasfasen og vandfasen, eftersom karbonatsystemet er det mest betydende for pH i spildevand. Derefter undersøges størrelsesforholdet mellem ændringen i TUK pga. CO₂-gastransfer i forhold til ændringen i TUK pga. dannelsen af CO₂ ved biologisk aktivitet, og til sidst vil ventilationsraten blive estimeret ud fra gasalderen.

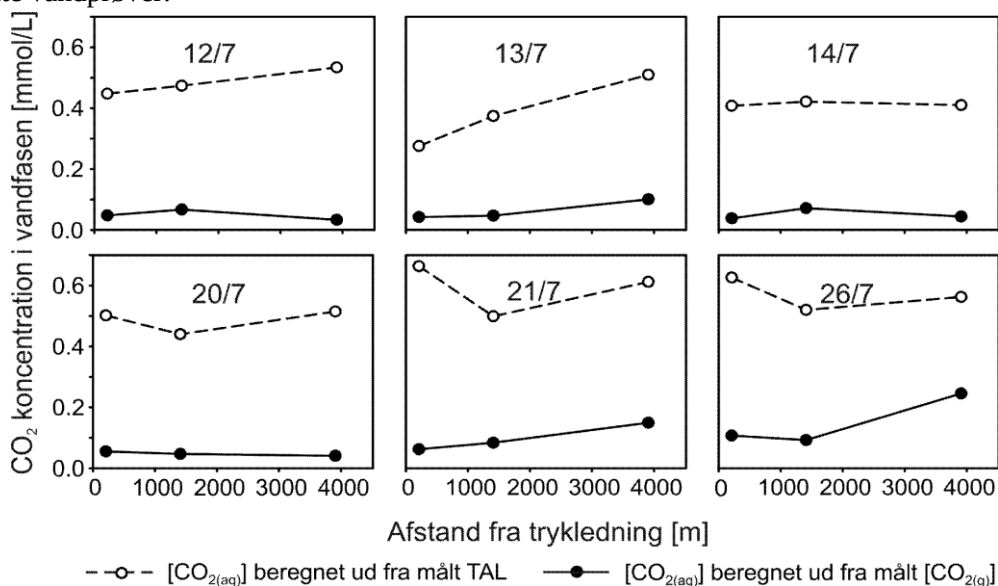
For både CO₂-målingerne i gasfasen målt på GC og målt med Kitagawa-rørene, lå målingerne i gennemsnit på 1500 ± 700 ppm. Thistlethwayte og Goleb (1972) målte CO₂ koncentrationer i intervallet 2000-12000ppm for blandet spildevand, der havde en maksimal opholdstid på 4 timer og en middel temperatur på 24 °C (Hvitved-Jacobsen, 2002). De højere gaskoncentrationer målt af Thistlethwayte og Goleb (1972) hænger sandsynligvis sammen med den højere temperatur og dermed en større biologisk produktion af CO₂, samt muligvis også en anden pH i spildevandet.

Målingerne fra den 21/7 og 26/7 viste højere gasfasekoncentrationer, specielt ved SPV3 hvor der blev målt helt op til 5000ppm. Om dette er et resultat af øget biologisk produktion eller at gaskoncentrationen stiger ned igennem systemet pga. spildevandets træk på gasfasen blev ikke undersøgt.

4.2.1. Ligevægtsundersøgelse

For at kunne bestemme om der er ligevægt i systemet, blev gaskoncentrationerne omregnet ved hjælp af Henry's lov til en tilsvarende CO_{2(aq)} koncentration i vandfasen ved den målte vandtemperatur.

De ækvivalente koncentrationer i vandfasen blev beregnet ud fra den målte alkalinitet, vandtemperatur og pH for de enkelte vandprøver.



Figur 18. Beregnet CO₂-ligevægt mellem gas og vandfase

Som vist på Figur 18 er systemet ikke i ligevægt. Forskellen mellem hvad der skulle være i vandfasen, under antagelse af, at den er i ligevægt med gasfasen, og hvad der er beregnet ud fra alkaliniteten er betydelig. Hvis

vandfasen var i ligevægt med gasfasen ville koncentrationen af CO₂ i gasfasen, bestemt ud fra de beregnede vandfasekoncentrationer, gennemsnitligt være 15 gange højere i forhold til de målte værdier. Målingerne viste heller ikke nogen entydig sammenhæng mellem afstand fra trykledningen og ligevægt mellem vand og gasfasen.

4.2.2. Ændring i totalt uorganisk kulstof – effekt af CO₂ frigivelse og dannelse

Den samlede ændring i TUK undersøges for at estimere, om fjernelsen af CO₂ fra vandfasen gør en betydelig forskel mht. karbonatsystemet eller, om tabet opvejes af mængden af CO₂ produceret ved biologisk aktivitet.

Frigivelsesraten for hver måling blev beregnet for 3 forskellige flows på hhv. 8,9 L/s, 14 L/s og 20,1 L/s. De tre flows er valgt ud fra tidligere målinger af flow og vanddybde af Madsen (2006) og Raunkjær *et al.* (1995), der begge målte flows i intervallet 10-16 L/s. Derudover blev ilt transfer koefficienten beregnet med ligningen af Jensen (1995) og omregnet til kuldioxid transfer koefficienten ud fra diffusivitetsværdier for ilt og kuldioxid ved 15 °C på hhv. $1,67 \cdot 10^{-5}$ og $1,45 \cdot 10^{-5}$ (Haynes *et al.*, 2011).

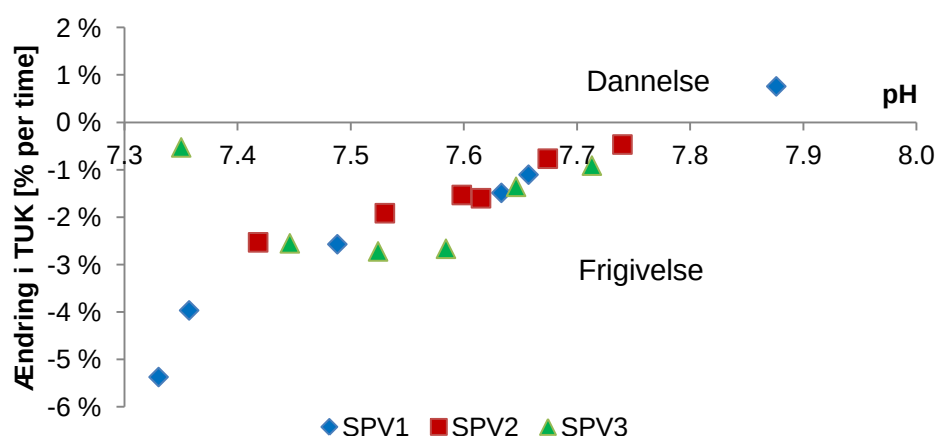
Tabel 9 Middel molære frigivelsesrater og geniltningsrater ved de tre flows og feltmålingerne af pH og temperatur

Flow	8,9 L/s	14 L/s	20,1 L/s
Middel CO₂ (molær) frigivelsesrate [mol CO ₂ /(L · time)]	$5,12 \cdot 10^{-4}$	$4,26 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-4}$
Middel (molær) geniltningsrate [mol O ₂ /(L · time)]	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,91 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Middel CO₂ (molær) dannelsesrate* [mol CO ₂ /(L · time)]	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$

*dannelsesrate = geniltningsraten · 1,03

Gudjonsson *et al.* (2002) fandt at iltkoncentrationen i spildevandet, i op til 30 % af tiden, faldt til under 0,1 mg O₂/L ved temperaturer omkring 14 °C og derofter. Derfor antages ilt at have været begrænsende for den aerobe produktion af kuldioxid i måleperioden, eftersom spildevandstemperaturen i gennemsnit var over 14 °C. Dermed antages også at geniltningsraten svarer til respirationsraten, se Tabel 9, og ud fra dette er dannelsen af kuldioxid beregnet idet det antages, at forholdet mellem ilt og kuldioxid under aerob respiration er 1:1,03 (Harremoës *et al.*, 2002).

Den samlede ændring i TUK er generelt negativ og når ved et vandflow på 14 L/s helt ned på -5,4 % per time, se Figur 19.



Figur 19. Samlet ændring i TUK [%] ud fra forskellen mellem dannelse og frigivelse af CO₂ ved et flow på 14 L/s

Så frigivelsen af CO₂ er den dominerende proces under pH 7,8, dog er det i beregningerne antaget at pH ikke har en betydning for dannelsen af CO₂.

Estimaterne på ændringerne i TUK viser at gasfasen ikke kan ignoreres når pH skal modelleres, og at den fungerer som et dræn for opløst CO₂.

4.2.3. Estimering af ventilationsrate

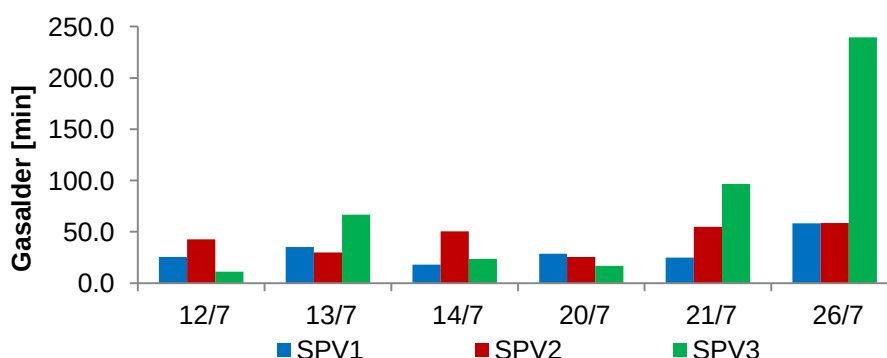
Ventilationsraten har en betydning for hvor hurtigt gasvolumet bliver udskiftet i systemet og dermed hvor lang tid systemet har til at komme i ligevægt.

Madsen (2006) der også udførte undersøgelser på Dronninglund-Aså ledningen, konkluderede at gastransporten var forårsaget af luftindtag ved oppumpningsbrønden, hvor gravitationsledningen starter, efterfulgt af horisontal transport og efterfølgende udluftning af gas inden trykledningen til renseanlægget. Madsen (2006) målte gashastigheder på 0,05-0,22 m/s og konkluderede derudfra at systemet praktisk set er lukket.

I et lukket system vil spildevandets træk være den dominerende faktor i forhold til gasflow (Ward *et al.*, 2011);(Monteith *et al.*, 1997). Madsen *et al* (2006) fandt at gasflowet i Dronninglund-Aså ledningen var omkring 35 % af spildevandsflowet, men da spildevandsflowet ikke er målt kan ventilationsraten ikke estimeres direkte. Derimod kan den teoretiske tid, det vil tage at opnå ligevægt (gasalderen), estimeres ud fra masse-frigivelsesraten og de målte gaskoncentrationer. Masse-frigivelsesraterne er beregnet for et udsnit af røret på 1 m for at bestemme gasvolumen.

Tabel 10 Beregnet middel-massefrigivelsesrate ved de tre repræsentative flows

Middel (masse) frigivelsesrater [ppm/min]			
Flow	8,9 L/s	14 L/s	20,1 L/s
SPV1	24,17 ± 7,17	28,98 ± 8,59	33,94 ± 10,07
SPV2	21,82 ± 2,23	26,17 ± 2,68	30,65 ± 3,14
SPV3	23,79 ± 3,38	28,52 ± 4,77	33,41 ± 5,58



Figur 20. Variation i gasalder gennem prøvetagningsperioden ved spildevandsflow på 14 L/s

Der er ikke nogen entydige tegn på at gassen ophobes ned igennem systemet. De høje koncentrationer målt den 21/7 og den 26/7 resulterer i, at det vil tage længere tid at opnå ligevægt. Hvorfor koncentrationerne den 21/7 og 26/7 var så meget højere end de tidligere målinger vides ikke.

Gennemsnitligt tager det 40 min for systemet at nå op på koncentrationerne målt i gasfasen, hvis det antages at gasfase-koncentrationen starter fra atmosfærisk niveau på omkring 385 ppm. Dette tyder på at systemet er ventileret og at gasfasen udskiftes flere gange undervejs, hvilket ikke stemmer overens med hvad Madsen (2006) fandt. Forskellen kan være relateret til gasmålings-metoden hvor Madsen (2006) foretog målingen

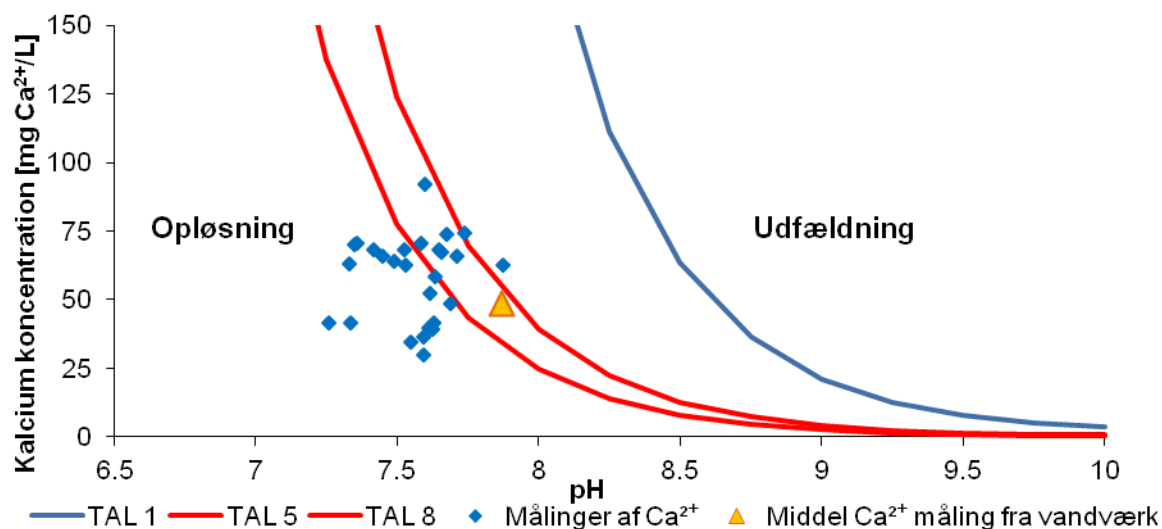
10-20cm over vandoverfladen mens den her blev foretaget ca. 1,1 m fra dækslet i brønde med varierende dybde.

4.3. Ligevægte mellem vandfasen og fast stof

I dette afsnit vil ligevægten mellem opløst og udfældet calcium karbonat estimeres, da karbonatsystemet udgør den mest betydende buffer for pH i spildevandet. Derudover vil udfældningspotentiallet for calciumkarbonat sammenlignes med temperatur og pH for at undersøge om der er en fremtrædende sammenhæng.

4.3.1. Ligevægtsforhold

For at undersøge hvor målingerne af calcium og pH ligger i forhold til grænsen mellem udfældning og opløsning, er de plottet ind i et fasediagram opstillet for 15 °C med kurver for forskellige alkaliniteter.



Figur 21. Fasediagram over udfældning af calciumkarbonat ved 15 °C

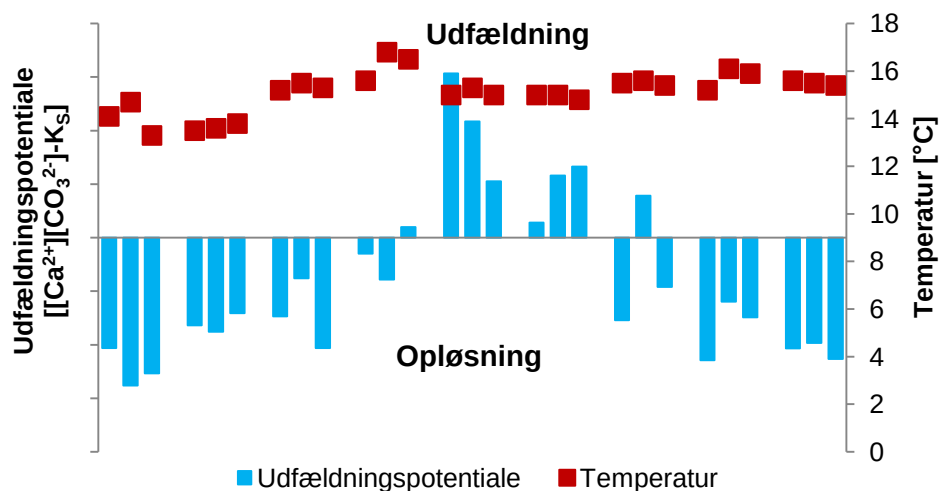
Fasediagrammet i Figur 21 viser at systemet ligger tæt på ligevægt, da alkaliniteten på prøverne varierede mellem 5 og 8 mmol/L (de røde kurver) og calciumkoncentrationen lå mellem 30 og 90 mg Ca²⁺/L. Havde alkaliniteten været omkring 1-2 mmol/L ville calciumkoncentrationen skulle være meget højere for at få en udfældning.

Den gennemsnitlige calciumkoncentration steg fra 35 mg Ca²⁺/L til 65 mg Ca²⁺/L mellem den 5/7 og den 12/7. Hvorfor denne stigning forekom vides ikke. Calcium er på Dronninglund Vandværk målt til $48,58 \pm 2,76$ mg Ca²⁺/L og pH målt hos forbrugerne er målt til $7,86 \pm 0,16$, så de her målte værdier ligger i nærheden af litteraturværdien (Dronninglund Vandværk, 2011).

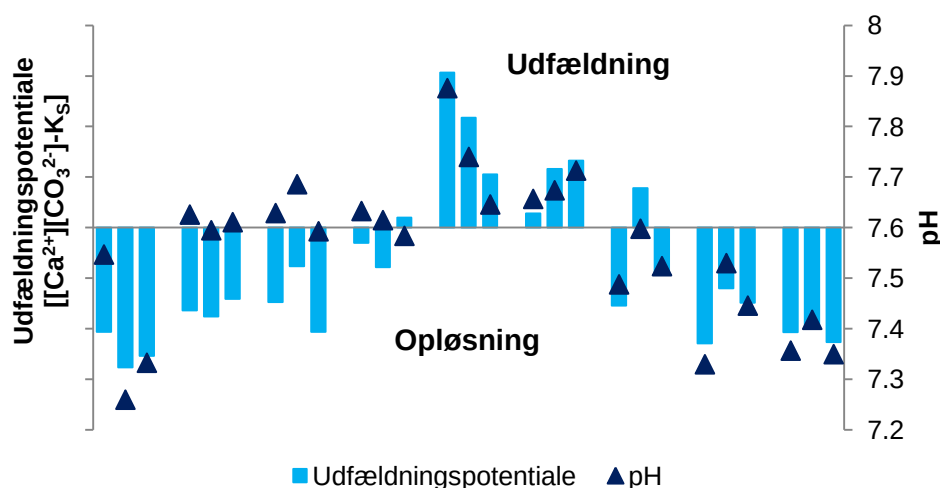
4.3.2. Effekt af pH og temperatur på udfældningspotentiallet

For at undersøge hvilken sammenhæng mellem udfældningspotentiallet og temperatur eller pH der har størst betydning, er disse plottet mod hinanden i Figur 22 og Figur 23.

Udfældningspotentiallet for prøverne er beregnet ved at trække produktet af den målte calciumkoncentration og den ækvivalente karbonat-koncentration, bestemt ud fra alkalinitetsmålingerne, fra opløselighedsprodukt-konstanten ved den målte temperatur. Opløseligheds-produkt-konstanten er primært afhængig af temperaturen mens karbonat-koncentrationen primært afhænger af vandets pH.



Figur 22 Sammenligning af udfældningspotentiale og temperatur (x-aksen viser måledagene)



Figur 23. Sammenligning af udfældningspotentiale og pH (x-aksen viser måledagene)

Midt i juli har der været potentiale for udfældning, udfældningspotentialegrafen tyder på at der er nogen variation i potentialet for opløsning og udfældning af CaCO_3 .

Iflg. Zuddas og Mucci (1994) vil kalk-udfældningsraten, når calciumkoncentrationen er konstant, primært følge variationen i karbonatkoncentrationen. Dette stemmer fint overens med de her observerede sammenhænge, hvor pH har den største betydning for udfældningspotentialet.

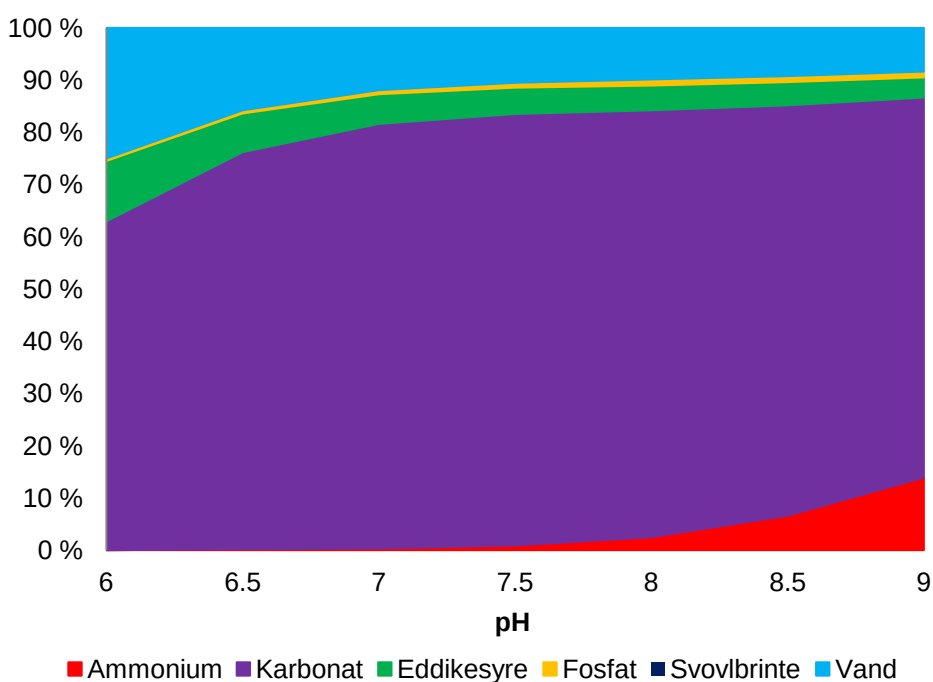
Da der ikke er undersøgt udfældningskinetik kan der ikke estimeres hvor meget tid, der skal bruges for at opnå ligevægt. Så om udfældninger har en signifikant betydning for pH i spildevand kan ikke afgøres, men der er potentiale for forekomst af både udfældning og opløsning.

4.4. Betydende buffere for pH i spildevand

I dette afsnit bestemmes de betydende buffere for spildevand fra Dronninglund og der opstilles 4 scenarier med forskellige sammensætninger af spildevand. For hvert scenarie undersøges det, hvor stor betydning af de forskellige undersøgte buffere har på alkaliniteten.

De forskellige buffere der indgår i pH i spildevand varierer i koncentration og betydning for den samlede pH. Ud fra målingerne på den afskærende ledning mellem Dronninglund og Aså har det været muligt at opstille Figur 24, hvor middelkoncentrationerne fundet i undersøgelserne er modelleret og den individuelle betydning af komponenterne for TAL, se Ligning 10, er fundet indenfor et interval mellem pH 6-9.

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{Organisk N og Ammonium} & & \text{Karbonat} & & \text{Carboxylsyre (Eddikesyre)} & & \\
 \text{Fosfat} & & \text{Sulfid} & & \text{Vand} & & \\
 \text{TAL} = [R - NH_3] + [NH_3] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [R - COO^-] + & & & & & & (10) \\
 [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [HS^-] + 2[S^{2-}] + [OH^-] - [H^+]
 \end{array}$$



Figur 24. Betydning for TAL af de forskellige buffere i Dronninglund-spildevandet

Her er det tydeligt at karbonatsystemet, som forventet, har den største betydning for pH-værdien, men også at flygtige fede syrer (eddikesyre) og organisk N har en indflydelse.

4.4.1. Scenarier med forskellige spildevandssammensætninger

For at undersøge betydningen af bufferne på pH i andre vandtyper end de her undersøgte, er der fundet litteraturværdier for koncentrationerne af de forskellige buffere. Her er det valgt også at undersøge indflydelsen af sulfid, for at se om en højere sulfid-koncentration vil have en betydning i forhold til de andre buffere.

Koncentrationerne for hårdt vand med højt karbonatindhold, ammonium og fosfat er i Henze *et al.* (2002) angivet som typiske for husholdningsspildevand, mens koncentrationen for blødt vand med lavt karbonatindhold er angivet som typisk i Metcalf og Eddy (1991), se Tabel 11.

Værdierne for sulfid og eddikesyre er mere case specifikke idet de afhænger af opholdstid i trykledningen og temperaturen. De benyttede koncentrationer er fundet for undersøgelser der havde flere parametre tilfælles f.eks.: at gravitationsledningens indre diameter var mellem 350-500mm, at spildevandet havde en opholdstid på omkring 4 timer i en trykledning og at belastningen har været omkring 4000 PE.

Raunkjær *et al.* (1995) fandt en maksimum-eddikesyrekoncentration på ca. 35 mg CH₃COOH/L ved en spildevands-temperatur på 15 °C, mens Hvitved-Jacobsen *et al.* (1995) fandt at en minimum-koncentration omkring 5 mg/L ved 7,8 - 11,3 °C.

Hvitved-Jacobsen *et al.* (1995) analyserede også sulfidindholdet på samme ledning, og fandt en minimum-koncentration omkring 1,5 mg S/L ved 7,8 - 11,3 °C. Nielsen *et al.* (2008b) undersøgte aerobe og anaerobe transformationer af sulfid på en afskærende ledning og fandt en maksimum-sulfidkoncentration på omkring 4,5 mg S/L ved 14,4 °C.

De fire scenarier repræsenterer hårdt og blødt vand i hhv. en sommer- og en vinter-situation, med tilsvarende koncentreret og fortyndet spildevand, se Tabel 11.

Tabel 11 Benyttede total-koncentrationer for bufferne i de 4 scenarier, angivet i

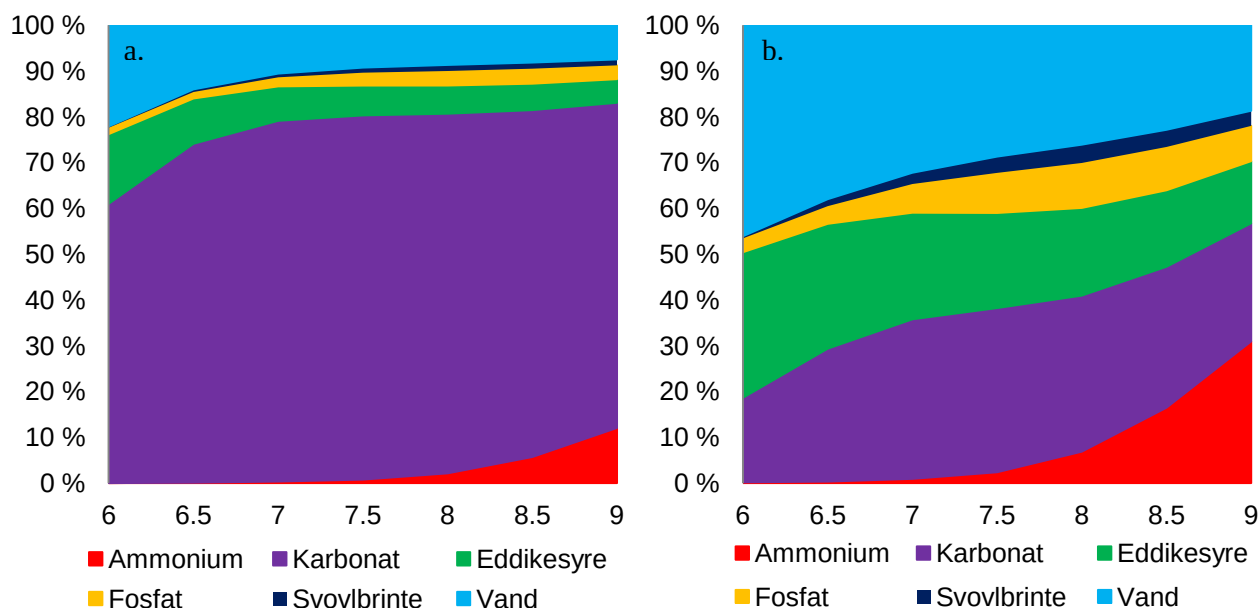
	Sommer (koncentreret spildevand)		Vinter (fortyndet spildevand)	
	Molaritet	Massekoncentration	Molaritet	Massekoncentration
TUK	1,07-7,49 mM	12,84-89,88 mg C/L	1,07-7,49 mM	12,84-89,88 mg C/L
Ammonium	3,55 mM	50 mg N/L	0,85 mM	12 mg N/L
Fosfat	0,32 mM	10 mg P/L	0,097 mM	3 mg P/L
Sulfid	0,14 mM	4,5 mg S/L	0,05 mM	1,5 mg S/L
Eddikesyre	0,6 mM	7,2 mg C/L	0,072 mM	0,86 mg C/L

Sommer-scenarierne

- Koncentreret spildevand med højt karbonatindhold, kan være spildevand hvor drikkevandet kommer fra kalkholdigt grundvand.
- Koncentreret spildevand med lavt karbonatindhold, f.eks. hvor drikkevandet kommer fra overfladevand eller kalkfattigt grundvand.

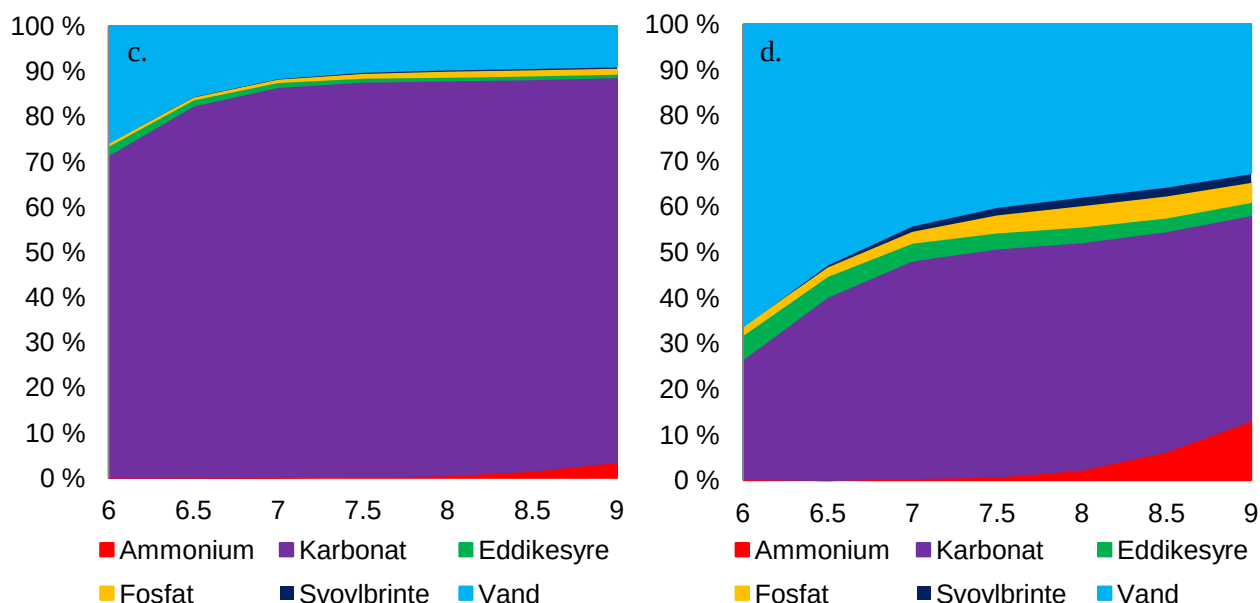
Vinter-scenarierne

- Fortyndet spildevand med højt karbonatindhold, kan være resultat af infiltration af kalkholdigt grundvand.
- Fortyndet spildevand med lavt karbonatindhold, kan forekomme ved brug af overfladevand og hvor spildevandet er nedbørspræget.



Figur 25. Betydende buffere i koncentreret spildevand, Sommer-periode, a. Højt karbonatindhold, b. Lavt karbonatindhold

For at simulere pH i spildevand ved højt karbonatindhold i et sommer-scenarie med koncentreret spildevand, skal der primært fokuseres på karbonatsystemet og på carboxylsyrene. Ved pH over 8 vil organisk N og ammonium have en øget betydning og skal også medtages i modellen. I dette scenarie vil fosfat kun have en begrænset indflydelse på alkaliteten og kan muligvis udelades, mens der helt kan ses bort fra sulfid. Ved lavt karbonatindhold spiller alle 6 buffersystemer en rolle for alkaliteten og skal derfor medtages i modellen for at kunne simulere pH. Ved pH under 6,5 vil sulfid ikke have den store indflydelse, da den her primært vil gasse af til atmosfæren.



Figur 26. Betydende buffere i fortyndet spildevand, Vinterperiode, c. Højt karbonatindhold, d. Lavt karbonatindhold

I et vinterscenarie med højt karbonatindhold og fortyndet spildevand kan pH simuleres ud fra karbonatsystemet, idet de andre buffere kun udgør en ringe andel af den samlede alkalinitet. Ved lavt karbonatindhold er det stadig karbonatsystemet der udgør størstedelen af alkaliniteten. Over pH 8,5 vil organisk N og ammonium få en øget betydning for alkaliniteten og skal inkluderes mens de under pH 8,5 kan undlades fra modellen.

I alle 4 scenarier spiller karbonatsystemet den største rolle, men i b) er betydningen af de andre buffere i spildevandet øget betydeligt. Så i en sommerperiode med koncentreret spildevand vil pH-værdien i spildevand, der er baseret på vand med lavt karbonat indhold, være afhængig af samtlige undersøgte buffere.

5. Konklusioner

For at kunne simulere pH i spildevand og dermed på sigt bedre kunne kvantificere mulige svovlbrinte problemer, blev betydende buffersystemer og processer for pH i spildevand undersøgt. I denne undersøgelse blev buffersystemerne; ammonium og organisk N, fosfat, totalt uorganisk kulstof og eddikesyre i spildevand fra den afskærende gravitationsledning mellem Dronninglund og Aså analyseret og benyttet i en ligevægtsmodel. Derudover blev betydningen af processerne mellem vand- og gasfasen, samt mellem vandfasen og fast stof belyst.

Bestemmelse af betydende buffere

Det blev fundet at karbonatsystemet er den vigtigste buffer i det typiske interval for spildevands pH. Karbonatsystemet og ammonium (og organisk N) var de to buffere fundet i de højeste koncentrationer, hvilket fastholder pH i spildevand på 7-8, på grund af deres pK_a værdier på hhv. 6,38 og 9,21. Ved at sammenligne de modellerede bufferkoncentrationer med de målte koncentrationer og med litteraturværdier blev det fundet, at der var en god overensstemmelse og at modellen muligvis vil kunne benyttes som et redskab til at estimere sammensætningen af en spildevandsprøve.

Ud fra tilsætningsforsøgene blev pH-modellen valideret, men $TUK_{\text{ækv}}$ var højere end modelleret og derfor vil en anden målemetode, der bestemmer TUK uafhængigt af TAL være at foretrække. Eftersom karbonatsystemet har den største betydning for pH vil gasfasen også skulle modelleres i en gravitationsledning

Bestemmelse af betydende processer

Undersøgelserne af vand-gas processerne viste, at der ikke var ligevægt mellem vand- og gasfasen, og at koncentrationen i gasfasen er ca. 15 gange lavere end den forventede ligevægtskoncentration beregnet for vandfasen ud fra $TUK_{\text{ækv}}$. Det blev også fundet at frigivelsen af CO_2 typisk vil være større end dannelsen som følge af biologisk aktivitet, og dermed forekommer der en overordnet reduktion i koncentrationen af uorganisk kulstof i vandfasen. Den typiske tid for frigivelsen af gas i gravitationsledningen varierede ned gennem ledningen, men gennemsnitligt tog det 40 min at opnå de målte gaskoncentrationer fra atmosfæriske niveauer.

I undersøgelserne af vand-fast stof processerne blev det fundet, at der er potentiale for udfældning af $CaCO_3$, hvilket er afhængigt af pH. Dog vurderes opløsningen og udfældningen ikke at påvirke alkalinitet eller pH signifikant, idet koncentrationerne er tæt på ligevægt. Udfældningskinetikken blev ikke undersøgt, men systemet ser ud til at oscillere omkring ligevægt.

Modellering af pH i spildevand

For at kunne modellere pH i spildevand og forudsige svovlbrinteproblemer mere præcist, skal vandets sammensætning kendes nogenlunde. Specielt niveauet af karbonat og bikarbonat skal kendes, da dette er afgørende for hvor stor indflydelse andre buffere vil have på systemet. For spildevand med lavt karbonatindhold vil alkalinitetsmålinger ikke kunne bruges til beregning af den totale uorganiske kulstofmængde, da alkaliniteten vil blive influeret af andre buffere af betydning mellem pH 8 og pH 4,5.

Den opstillede model vil kunne bruges som en base til at simulere ændringer i pH i spildevand ud fra, og i sammenhæng med WATS-modellen vil bufferne, der er afhængige af biologisk omsætning, bedre kunne modelleres.

Litteraturliste

Aalborg Kommune, 2008

Aalborg Kommune (2008) “(Godkendt) Spildevandsplan 2008-2019” Forsyningsvirksomhederne, Aalborg Kommune Byråd

APHA, 2005

American Public Health Association (2005) “Standard Methods – for examination of water and wastewater” 21st Edition, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), Baltimore Maryland

Bastone *et al.*, 2002

Bastone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A. (2002) “The IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)” *Water Science and Technology* Vol. 45, No. 10, IWA Publishing

Brønderslev Forsyning, 2011

Udleverede Analyserapporter af Asaa Centralrenseanlæg fra januar 2010 – maj 2011 og flow målinger for prøvetagningsdagene, kontaktperson: Carsten Sørensen koordinator for spildevand.

Brønderslev Kommune, 2011a

Brønderslev Kommune (2011) “Spildevandsplan 2011-2014” Brønderslev Kommune Byråd

Brønderslev Kommune, 2011b

Brønderslev Kommune (2011) “Spildevandsplan 2011-2014, Bilag 8: Kloakerede oplande – status og plan” Brønderslev Kommune Byråd

Chou *et al.*, 1989

Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R., (1989) “Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals” *Chemical Geology*, Vol. 78, Elsevier Science Publishers, B.V. Amsterdam

Dronninglund Vandværk, 2011

Analyseresultater af vand fra Dronninglund Vandværk, udført af AnalyTech Miljølaboratorium, senest opdateret: 17-6-2011 <http://www.analytech.dk/Results.aspx>

Gudjonsson *et al.*, 2002

Gudjonsson, G., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T., (2002) “Dissolved oxygen in gravity sewers – measurement and simulation” *Water Science and Technology*, Vol. 45, No. 3, IWA Publishing

Harremoës *et al.*, 1994

Harremoës, P., Henze, M., Arvin, E., Dahi, E., (1994) “Teoretisk Vandhygiejne” 4. udgave, Polyteknisk Forlag, Danmark

Haynes *et al.*, 2011

W. M. Haynes, ed., Tables used: “Solubility Product Constants”, “Diffusion of Gasses in Water”, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91st Edition (Internet Version 2011), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

Henze *et al.*, 1987

Henze, M., Grady, C.P.L. Jr, Gujer, W., Marais, G.v.R., Matsuo, T., (1987) “Activated Sludge Model No. 1” *Scientific and Technical Report No. 1 IAWPRC*, London

Henze et al., 2002

Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J., Arvin, E., (2002) "Wastewater Treatment – Biological and Chemical Processes" 3. Edition, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, Germany

Hvitved-Jacobsen et al., 1995

Hvitved-Jacobsen, T., Raunkjær, K., Nielsen, P.H., (1995) "Volatile fatty acids and sulfide in pressure mains" *Water Science and Technology* Vol. 31, No. 7, IWA Publishing

Hvitved-Jacobsen, 2002

Hvitved-Jacobsen, T., (2002) "Sewer Processes - microbial and chemical process engineering of sewer networks" CRC Press

Jensen, 1995

Jensen, N.A., (1995) "Modeling of Air-to-Water Oxygen Transfer in Gravity Sewers" *Water Environment Research* Vol. 67, No. 6, Water Environment Federation

Zinck-Jørgensen og Hinsby, 2001

Zinck-Jørgensen, K., Hinsby, K., (2001) "Sprækker, vand og olie i kalk" *Geologi – Nyt fra GEUS* Nr. 1, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland

Karlby og Sørensen, 2002

Karlby, H., Sørensen, I., (2002) "Vandforsyning" 2. Udgave, Kbh. Ingeniøren-bøger

Madsen, 2006

Madsen, H.I., (2006) "Air-Water Mass Transfer and Ventilation in Environmental Systems" Ph.D. afhandling, Aalborg Universitet

Metcalf og Eddy, 1991

Metcalf & Eddy. Ed. by Tchobanoglous, G., Burton, F L., (1991) "Wastewater engineering : treatment, disposal, and reuse / Metcalf & Eddy, Inc" 3rd Edition, McGraw-Hill, New York

Metcalf og Eddy, 2004

Metcalf & Eddy. Ed. by Burton, F L., Tchobanoglous, G., (2004) "Wastewater engineering : treatment, disposal, and reuse / Metcalf & Eddy, Inc" 4th Edition, McGraw-Hill, New York

Monteith et al., 1997

Monteith, H., Bell, J., Harvey, T. (1997) "Assessment of Factors Controlling Sewer Ventilation Rates" *Proceedings of the Water Environment Federation Specialty Conference on Control of Odors and VOC Emissions*, Houston Texas, 20-23. april, Water Environment Federation: Alexandria Virginia.

Nielsen et al., 2008a

Nielsen, A. H., Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T., (2008) "Omsætning af svovlbrinte i afløbssystemer" *Erfaringsudveksling i Vandmiljøteknikken*, nr. 3, 21. Årgang, Ingeniørforeningen i Danmark – Spildevandskomiteen

Nielsen et al., 2008b

Nielsen, A. H., Vollertsen, J., Jensen, H.S., Madsen, H.I., Hvitved-Jacobsen, T., (2008) "Aerobic and Anaerobic Transformations of Sulfide in a Sewer System – Field Study and Model Simulations" *Water Environment Research* Vol. 80, No. 1, Water Environment Federation

Nielsen, 2007

Nielsen, A.H., (2007) "Determination of total phosphorus and dissolved reactive phosphorus" Intern protocol tilpasset ud fra Dansk Standard 292 og Standard Metoder 2500-P

Nielsen, 2008

Nielsen, A.H. (2008) ”Svovlbrinte – Hvordan opstår det? – Hvordan undgås problemerne?” powerpoint præsentationen fra EVA-Temadag den 15. maj 2008, *Når vi afskærer spildevand – afskærer vi os så fra andet??* Ingeniørforeningen i Danmark – Spildevandskomiteen

Pescod og Price, 1982

Pescod, M.B., Price, A.C., (1982) “Major Factors in Sewer Ventilation”, *Water Environment Research* Vol. 54, No. 4, Water Environment Federation

Raunkjær et al., 1995

Raunkjær, K., Hvitved-Jacobsen, T., Nielsen, P.H., (1995) “Transformations in Organic Matter in a Gravity Sewer” *Water Environment Research* Vol. 67, No. 2, Water Environment Federation

Serralta et al., 2004

Serralta, J., Ferrer, J., Borrás, L., Seco, A., (2004) “An extension of ASM2d including pH calculation” *Water Research* 38, Elsevier Ltd.

Sharma et al., 2008

Sharma, K.R., Yuan, Z., de Haas, D., Hamilton, G., Corrie, S., Keller, J., (2008) “Dynamics and dynamic modelling of H₂S production in sewer systems” *Water Research* 42, Elsevier Ltd.

Vollertsen et al., 2006

Vollertsen, J., Nielsen, A. H., Jensen, H.S., Hvitved-Jacobsen, T., (2006) “Modeling the formation and fate of odorous substances in collection systems” *Water Environment Research* Vol. 80, No. 2, Water Environment Federation

Vollertsen et al., 2008

Vollertsen, J., Nielsen, A. H., Jensen, H.S., Wium-Andersen, T., Hvitved-Jacobsen, T., (2008) “Corrosion of concrete sewers – The kinetics of hydrogen sulfide oxidation” *Science of the Total Environment* 394, Elsevier B.V. Ltd.

Vollertsen, 2011

Billede taget af J. Vollertsen

Ward et al., 2011

Ward, M., Hamer, G., McDonald, A., Witherspoon, J., Loh, E., Parker, W., (2011) “A sewer ventilation model applying conservation of momentum” *Water Science and Technology* Vol. 64, No. 6, IWA Publishing

Zuddas og Mucci, 1994

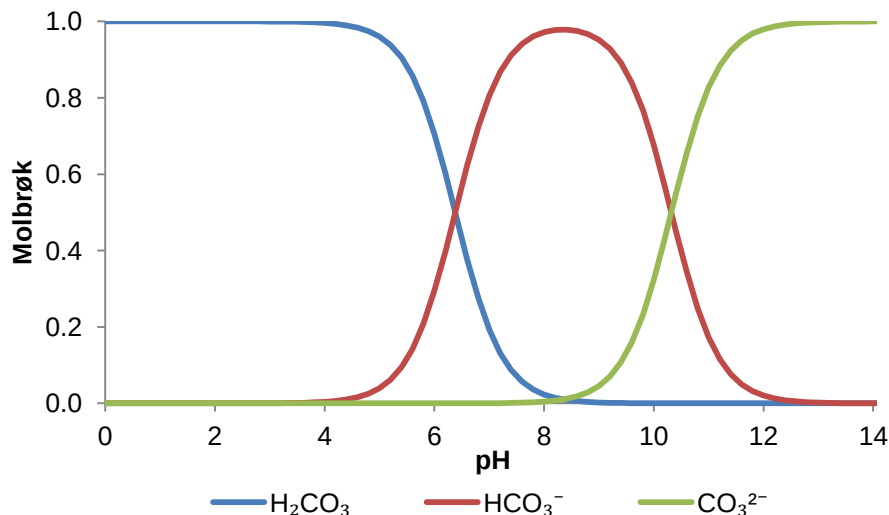
Zuddas, P., Mucci, A., (1994) “Kinetics of calcite precipitation from seawater: I. A classical chemical kinetics description for strong electrolyte solutions” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, No. 20, Elsevier Science Ltd.

Zumdahl og Zumdahl, 2007

Zumdahl, S.S., Zumdahl, S.A., (2007) “Chemistry” 7th Edition, Houghton Mifflin Company, Boston, USA

Appendiks A - Karbonatsystemet

Opløseligheden af CO_2 i vand afhænger af temperatur, ionstyrke og pH. Ved lav temperatur kan mere CO_2 opløses i vandet, men tilstedeværelsen af andre ioner vil mindske mængden af CO_2 der kan opløses i vandet. pH vil afgøre i hvilken dissocieret form CO_2 vil befinde sig, se Figur 27. Under pH 6,38 er den primært som kulsyre, H_2CO_3 , der er i ligevægt med gasfasen, mellem pH 6,35 og 10,33 er bikarbonat-ionen, HCO_3^- , dominerende og over pH 10,32 dominerer karbonat-ionen, CO_3^{2-} , der også er i ligevægt med calciumkarbonat CaCO_3 .



Figur 27 Variationen i fordelingen mellem komponenterne i karbonatsystemet ved forskellig pH

Alkaliniteten er et udtryk for karbonatsystemets styrke i vand, og bestemmes ved at måle mængden af syre der skal bruges til at titrere en vandprøve ned til pH 4,5 (APHA, 2005).

Totalt alkalinitet defineres som

$$TAL = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Når alkaliniteten ændrer sig svarer ændringen til den korresponderende mængde syre der er tilsat eller fjernet ved basetilsætning. Når alkalinitet, pH og temperatur er kendt kan fordelingerne af karbonatspecier bestemmes og mængden af totalt uorganisk kulstof kan beregnes ud fra følgende ligninger.

Kulsyre-ionen

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] \frac{[\text{H}^+]}{K_1}$$

Karbonat-ionen

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \frac{K_2}{[\text{H}^+]}$$

Bikarbonat-ionen

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{TAL + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}{1 + 2 \frac{K_2}{[\text{H}^+]}}$$

Totalt uorganisk kulstof

$$TUK = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Hvor K_1 og K_2 er syre-dissociationskonstanter på hhv. $K_1 = 10^{-6,35}$ og $K_2 = 10^{-10,32}$, og K_w er dissociationskonstanten for vand $K_w = 10^{-14}$.

Appendiks B - Ligevægtsberegninger i modellen

Tabel 12 Generelle formler til koncentrationsberegningen af specier som funktion af pH

Specier	$A^{-(2-)(3-)}$	$HA^{-(1)(2-)}$	$H_2A^{(0)}$	H_3A
1-basisk system (f.eks. ammonium og eddikesyre)	$C_t \frac{K_1}{[H^+] + K_1}$	$C_t \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1}$	-	-
2-basisk system (f.eks. karbonat og sulfid)	$C_t \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$	$C_t \frac{K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$	$C_t \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$	-

Hvor

C_t er den totale mængde stof

K_{1-3} er stoffets dissociations konstanter

