

# Nye teknologiske metoder til kortlægning, måling og bekæmpelse af svovlbrinteproblemer i kloakker



# NYE TEKNOLOGISKE METODER TIL KORTLÆGNING, MÅLING OG BEKÆMPELSE AF SVOVLBRINTEPROBLEMER I KLOAKKER

**DATO:** 11.juni 2019

---

**Projekt ID:** 81.2016

**Udgiver:**

DANVA

**Udarbejdet af:**

Ebbe Kruse Vestergaard, Unisense A/S  
Berislav Tomicic, DHI A/S  
Bent Larsen, Bollerup Jensen A/S  
Asbjørn Haaning Nielsen, Aalborg Universitet  
Claus Christensen, Vejle Spildevand A/S  
Steen Hummelgaard, Hedensted Spildevand A/S

**Finansiering:**

Vejledningen er finansieret af  
VUDP, Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram

**Samarbejdspartnere:**

Hedensted Spildevand A/S (projektejer)  
Vejle Spildevand A/S  
DHI A/S  
Unisense A/S  
Bollerup Jensen A/S  
Aalborg Universitet

**Kategori (Spildevand, drikkevand eller klimatilpasning):**

Spildevand

## Indholdsfortegnelse

<b>1</b>	<b>Sammenfatning</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>English summary</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Introduktion</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Projektets betydning for vandbranchen</b>	<b>9</b>
4.1	Næste skridt	9
4.2	Marked og/eller anvendelsesmuligheder	10
4.3	Formidlingsplan	10
<b>5</b>	<b>Projektet</b>	<b>12</b>
5.1	Formål	12
5.2	Output	12
5.3	Projektresultater	12
5.4	Konklusion	45
<b>6</b>	<b>Litteraturliste</b>	<b>46</b>

# 1 Sammenfatning

En stor udfordring ved driften af afløbssystemer er dannelsen af svovlbrinte i forbindelse med pumpning af spildevand. Svovlbrinte er en ildelugtende og giftig gas, der foruden kraftige lugtgener kan føre til korrosionsskader på rør, brønde og bygværker, som derved får en væsentlig reduceret levetid. Forsyningerne håndterer i vid udstrækning udfordringen ved at tilsætte kemikalier, men det er ofte forbundet med en betydelig driftsudgift.

Svovlbrinteproblematikken har kun udsigt til at vokse i takt med den igangværende centralisering af spildevandsrensningen, og projektets parter har derfor forsøgt at udvikle og demonstrere fremtidssikrede tiltag til svovlbrintebekæmpelse, der kan føre til betragtelige driftsbesparelser for forsyningerne. Projektet har haft fokus på tre konkrete strategier:

- Forudsigelse af svovlbrinteproblemer ved hjælp af modellering og simulering
- Optimering af kemikaliedosering baseret på svovlbrintemålinger direkte i spildevandet
- Korrosionsbeskyttende imprægnering af kloakrør og brønde

## Modellering og simulering

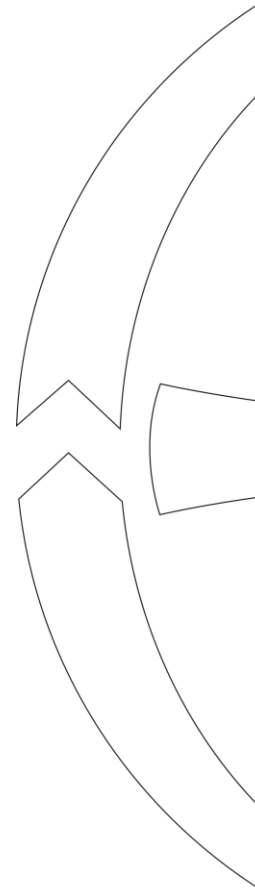
Numeriske afløbsmodeller er i dag et vigtigt værktøj for rådgivere og forsyninger. DHI udvikler og sælger MIKE URBAN softwaren, som bl.a. kan benyttes til hydraulisk simulering af kloaksystemer under både tørvejr og regn. I projektet blev MIKE URBAN modellen koblet med et modul til beregning af processer i afløbssystemer – MIKE ECO Lab. I samarbejde med de to forsyninger blev modellen testet på udvalgte deloplande, hvor der var kendte svovlbrinteproblemer. Den hydrauliske model blev kalibreret imod data fra pumpestationer og procesmodellen blev implementeret med typiske værdier for dannelse og omsætning af svovlbrinte i afløbssystemer. Det kalibrerede model-set-up blev efterfølgende anvendt til simulering af svovlbrintedannelse i de modellerede systemer. Modelresultaterne var i god overensstemmelse med de kendte problemer i form af lugtgener og korrosion, og med målinger udført på lokaliteterne.

Modelværktøjet blev endvidere anvendt til at vurdere mulighederne for optimering af svovlbrintebekæmpelse på udvalgte lokaliteter. Disse undersøgelser viste et stort potentiale for at effektivisere kemidosering – særligt i samspil med sensormålinger af spildevandets sulfidindhold.

## Sensormålinger direkte i spildevandet

Unisense har i projektet testet en sensor til måling af opløst sulfid i spildevand. Ved at måle opløst sulfid får forsyningerne et mere fyldestgørende billede af svovlbrinteproblemet reelle omfang, end traditionelle gasmålere er i stand til at give. Det skyldes bl.a., at hovedparten af sulfiden befinder sig nede i spildevandet og det forhold, at målinger i kloakatmosfæren er vanskelige at gennemføre, da de bl.a. er særdeles afhængige af ventilationsforholdene.

I projektet blev der installeret sensorer på tre lokaliteter hos Hedensted Spildevand, og på en lokalitet hos Vejle Spildevand. Sensormålingerne blev valideret i forhold til kemiske vandanalyser foretaget på spildevandsprøver, som viste en god overensstemmelse. Driftserfaringerne viste desuden, at sensortechnologien har en tilfredsstillende holdbarhed i det hårde kloakmiljø med en levetid på mellem 6 og 12 måneder.



Indledende forsøg med styring af kemikaliedosering baseret på sensorsignaler viste, at sensoren giver et godt grundlag for en bedre realtidsstyring. Forsøgene viste også tydeligt hvorfor det kan være problematisk at basere kemikaliedoseringen på data fra traditionelle gassensorer. I det konkrete tilfælde medførte udsugning og filtrering af luften i kloakatmosfæren nemlig, at koncentrationen lokalt ofte var for lav til at den eksisterende gassensor overhovedet kunne opfange noget, på trods af at der var betydelige mængder opløst sulfid nede i spildevandet.

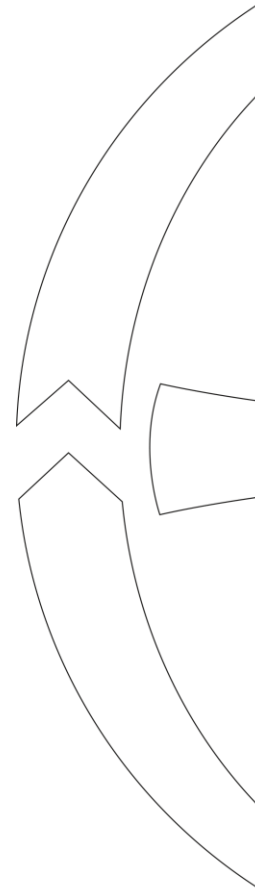
### **Korrosionsforebyggende imprægnering**

I projektet blev et kosteffektivt alternativ til eksempelvis coating med epoxy udviklet og demonstreret. Forud for projektansøgningen havde Bollerup-Jensen A/S foretaget undersøgelser af muligheden for at korrosionsbeskytte kloakrør og brønde af beton ved imprægnering med vandglas. Disse undersøgelser havde vist meget lovende resultater, hvor den imprægnerede beton var stort set intakt efter en kortvarig påvirkning med syre i meget høj koncentration. På baggrund heraf blev der udviklet forskellige typer vandglas, som efterfølgende blev testet i pilotskala hos Aalborg Universitet og i korroderende kloakbrønde hos de deltagende forsyninger. Disse undersøgelser viste, at miljøet i kloakkerne, hvor betonen udsættes for svovlsyre produceret af fastsiddende mikroorganismer, er meget aggressivt og ikke kan eftervises ved simple kemiske test i laboratoriet.

I modsætning til de lovende forundersøgelser, så var selv de mest effektive imprægneringer kun i stand til at udskyde korrosionsprocessen med nogle måneder i de virkelige systemer. Det lykkedes med andre ord ikke at udvikle en imprægnering, som kunne yde en væsentlig levetidsforlængelse imod svovlbrinterelateret betonkorrosion.

### **De vigtigste resultater fra projektet**

Projektet har demonstreret metoder, hvor både sensormålinger og modelberegninger kan anvendes til optimering af kemikaliedosering til svovlbrintebekæmpelse. Dette giver forsyningsselskaberne mulighed for en mere effektiv og bæredygtig håndtering af svovlbrinte-problemerne i kloakkerne.



---

## 2 English summary

A major challenge in the operation of collection systems is the formation of hydrogen sulphide especially during the pumping of wastewater. Hydrogen sulphide is a malodorous and toxic gas, which in addition to strong odour nuisances can lead to corrosion damage of pipes, wells and constructions, thereby significantly reducing the lifetime and value of these assets. The utilities largely handle the hydrogen sulphide challenges by dosing chemicals in the collection systems, but it is often associated with a considerable operating cost.

The hydrogen sulphide problem is expected to grow with the ongoing centralization of the wastewater treatment, and the project's partners have therefore tried to develop and demonstrate a catalogue of future-proof hydrogen sulphide-fighting initiatives that can lead to considerable operational savings for the utilities. The project has focused on three concrete strategies:

- Prediction of hydrogen sulphide problems by means of modeling and simulation
- Optimization of chemical dosage based on hydrogen sulphide measurements directly in the waste water
- Anti-corrosion impregnation of sewer pipes and wells

### **Modeling and simulation**

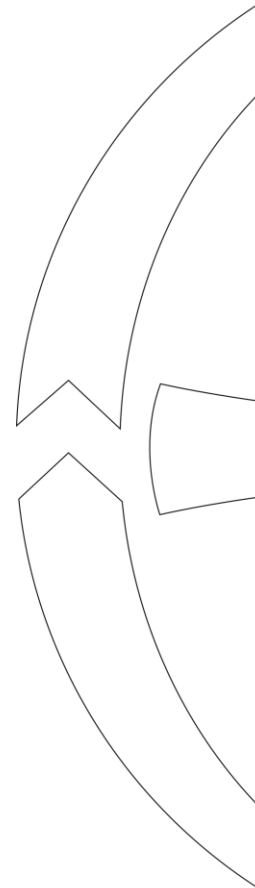
Numerical drainage models are today important tools for consultants and utilities. DHI develops and sells the MIKE URBAN software, which can be used for hydraulic simulation of sewage systems during both dry weather and rain. In the project, the MIKE URBAN model was coupled with a module for calculating processes in drainage systems - MIKE ECO Lab. In collaboration with the two utilities, the model was tested on selected sub-basins where there were known hydrogen sulphide problems. The hydraulic model was calibrated against data from pumping stations and the process model was implemented with typical values for the formation and conversion of hydrogen sulphide into collection systems. The calibrated model setup was subsequently used to simulate hydrogen sulphide formation in the modelled systems. The model results were in good agreement with the known problems in the form of odor nuisances and corrosion, and with measurements made on the sites.

The model tool was also used to evaluate the possibilities for optimization of hydrogen sulphide control at the selected sites. These studies showed great potential for improving the efficiency of chemical dosing - especially in conjunction with sensor measurements of the waste water's hydrogen sulphide content.

### **Sensor measurements directly in the wastewater**

In the project, Unisense has tested a sensor for measuring dissolved hydrogen sulphide in wastewater. By measuring dissolved hydrogen sulphide, the utilities get a more complete picture of the hydrogen sulphide problem than traditional gas meters can provide. This is due to the fact that the majority of the hydrogen sulphide in collection systems is actually dissolved in the wastewater and the fact that measurements in the sewer atmosphere are difficult to implement, as they, among other things are extremely dependent on the ventilation conditions.

In the project, sensors were installed at three sites at Hedensted Spildevand, and at a site at Vejle Spildevand. The sensor measurements were validated in relation to chemical water



---

analysis carried out on wastewater samples, which showed good consistency. The operating experience also showed that the sensor technology has a satisfactory durability in the hard sewer environment with a lifetime of between 6 and 12 months.

Initial experiments with the control of chemical dosing based on sensor signals showed that the sensor provides a good basis for better real-time control. The experiments also clearly showed why it may be problematic to base the chemical dosing on data from traditional gas sensors. In the specific case, the extraction and filtration of the air in the sewage atmosphere meant that the local concentration often was too low for the existing gas sensor to detect any concentration, despite the fact that there were significant amounts of dissolved hydrogen sulphide in the wastewater.

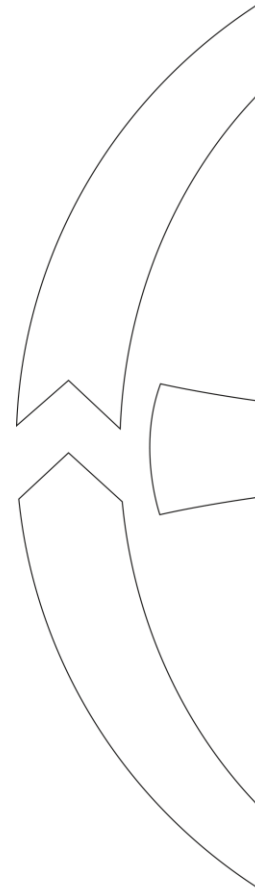
### **Corrosion prevention impregnation**

In the project, a cost-effective alternative to coating with epoxy was developed and demonstrated. Prior to the project application, Bollerup Jensen A/S had investigated the possibility of corrosion protection of sewer pipes and wells of concrete by impregnation with water glass. These studies had shown very promising results, where the impregnated concrete was virtually intact after short-term exposure to strong mineral acid. Due to this, various types of water glass were developed, which were subsequently tested on a pilot scale at Aalborg University and in corroding sewer wells at the participating utilities. These studies showed that the environment in the sewers, where the concrete is exposed to sulphuric acid produced by attached microorganisms, is very aggressive and cannot be demonstrated by simple chemical tests in the laboratory.

Unlike the promising feasibility studies, even the most effective impregnations were only able to postpone the corrosion process by some months in the real systems. In other words, it did not succeed in developing an impregnation that could provide a significant lifetime extension against hydrogen-sulphide-related concrete corrosion.

### **The main results of the project**

The project has demonstrated methods where both sensor measurements and model calculations can be used to optimize chemical dosing for hydrogen sulphide control. This allows utilities to more efficiently and sustainably handle the hydrogen sulphide problems in the sewers.



## 3 Introduktion

Svovlbrinte ( $H_2S$ ) udgør en af de centrale problemstillinger ved afledning af spildevand.  $H_2S$  produceres under iltfrie forhold som typisk kan opstå ved lange opholdstider i fyldte kloakrør – fx ved pumpning. Problematikkerne med  $H_2S$  består til dels af lugtgener (lugt af rådne æg), sikkerhedsrisici ved arbejde i kloakker (stærkt giftig) og en forkortelse af kloaksystemets levetid ( $H_2S$ -relateret korrosion).  $H_2S$  problemerne forventes at vokse yderligere, da udbygningen af kloaksystemet og centralisering af rensningsanlæg resulterer i flere pumpe spildevandslinjer med lange opholdstider.

I dag kontrolleres  $H_2S$  med kemikalier som reducerer biofilmen eller omdanner  $H_2S$ . Ved at tilsætte fx  $NO_3$  eller jern-salte omdannes  $H_2S$  til svovl eller svovlsyre. I projektet udvikles og testes en ny sensorteknologi til at lave realtidsmålinger af  $H_2S$  i spildevand. Realtidsmålinger vil kunne anvendes til at forbedre modeller til at forudsige svovlbrinteproblemer i kloakker og optimere kemiforbrug. Samtidig testes en miljøvenlig og økonomisk korrosionsbeskyttelse af beton, ved behandling med silikatforbindelser (vandglas). Udover syrebeskyttelsen ændres betonens overflade og betingelserne for biofilmdannelse. En optimering af kemikalietsætningen og en forlængelse af ledningers levetid vil harmonere godt med en cirkulær økonomisk tilgang til vandkredsløbet.

Projektet er opdelt i en række arbejdsplaner som kort er opřidset her. Sammenfatningen af resultaterne i projektet følger strukturen fra arbejdsplanerne:

### AP 1: UDVIKLING OG PILOTTEST AF VANDGLAS COATING

Der udvikles 4-6 produkter til imprægnering af både nystøbte og korroderende betonelementer. Produkternes egnethed til at beskytte betonen kvantificeres i accelererede syretests. 1-2 produkter udvælges til pilottests, hvor betonelementer bliver udsat for  $H_2S$  gas i et kontrolleret spildevandsmiljø. Herved fremskyndes den korrosionsproces, som sker i virkelige systemer pga. den bakterielle aktivitet på betonoverfladerne.

### AP2: VALIDERING AF SENSORER I KLOAKMILJØ:

Sensorens holdbarhed og præcision testes på udvalgte lokationer i kloaknetværket hos 2-3 af de deltagende forsyninger for at validere funktionalitet i miljøet. Desuden estimeres den nødvendige kalibreringsfrekvens for sensorerne.

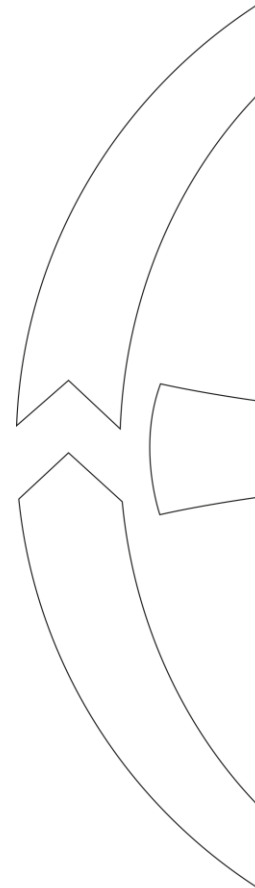
### AP3: MODELOPBYGNING BASERET PÅ SENSORSIGNALER

På baggrund af svovlbrintesensorens data fra AP2 og allerede tilgængelige data, testes og valideres eksisterende svovlbrintemodeller. Modellen udbygges med doserings- og korrosionsbeskyttelses elementer og skal understøtte og evaluere optimale bekæmpelsesløsninger i AP4, samt dokumentere et forventet mindre kemikalieforbrug og færre lugtgeneanmeldelser.

### AP 4.1. LANGTIDSTEST AF IMPRÆGNEREDE BETONELEMENTER

Der gennemføres feltforsøg, hvor betonelementer installeres i korroderende brønde. Lokalteterne udvælges på baggrund af sensormålingerne af svovlbrinteniveauet (AP2). Under feltforsøgende udtages der løbende prøver, som efterfølgende undersøges i laboratorium. Herunder bestemmes udviklingen i materialesvind og betonoverfladernes surhedsgrad.

### AP4.2: OPTIMERING AF KEMIKALIEDOSERING





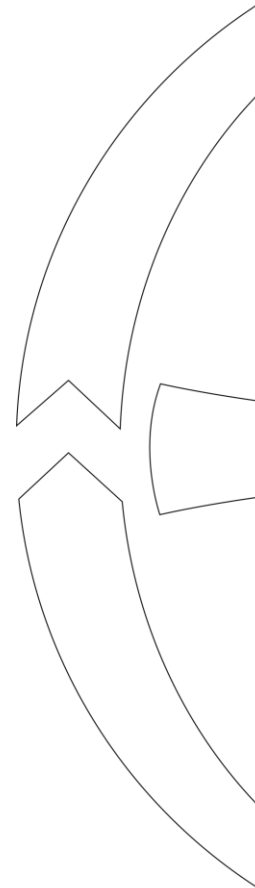
Der fokuseres på 1-2 udvalgte doseringsstationer, hvor variationerne i svovlbrintekonzentration og kemikalieforbrug vil blive monitoreret over en længere periode både med og uden sensorbaseret styring af kemikaliedoseringen. Målet er at kunne vurdere hvor stor en kemikalibesparelse der kan opnås ved sensorbaseret doseringsstyring

#### AP4.3: MODELBASEREDE FORUDSIGELSER AF SVOVLBRINTEPROBLEMER

Understøtter doserings- og korrosionsbeskyttelsen i AP4.1 og AP4.2. Modelleringen tilpasses til doseringsstationerne. Resultaterne vil danne grundlag for dokumentationen for simuleringssoftware, samt case-materiale.

#### AP5: FORMIDLING OG TEMADAG

Resultater præsenteres i foredrag, artikler i danske tekniske fagblade og forskningstidsskrifter. En åben DANVA temadag med afsæt i netværksgruppen om "Trykledninger og svovlbrinte" afholdes.



## 4 Projektets betydning for vandbranchen

Udbygningen af kloaknettet og centralisering af spildevandsbehandlingen forudsætter, at der i større og større omfang bruges pumpeledninger for at forbinde oplandsområderne. Det lukkede ledningsnet og lange opholdstider giver ideelle betingelser for svovlbrintedannelse. Projektgruppen vil bidrage med en øget tilgængelighed af robuste H<sub>2</sub>S-sensorer, kommercielt tilgængelige svovlbrintemodeller, samt afprøve og evaluere optimerede doserings- og imprægneringsløsninger til håndtering af svovlbrinteproblemerne og til korrosionsbeskyttelse af beton. Med afsæt i projektet vil forsyningerne være godt rustet til at planlægge og imødegå svovlbrinteproblemerne, som en del af den fortsatte urbane udvikling. Herudover vil salgs- og eksportmulighederne for danske sensorer, imprægnerings- og softwareløsninger styrkes med reference til projektets resultater. Potentialet for svovlbrinteløsninger er endnu større i udlandet – særligt i varmere lande, da problematikken forværres med højere temperaturer.

En mellemstor forsyning bruger i dag omkring 0.5-1 million kroner årligt på at vedligeholde måleudstyr og doseringspumper, samt indkøb af bekæmpeskemi. Vedligeholdelse og reparation af korroderede rør sker oftest ved coating med epoxy eller ved strømpeforing med glasfibervæv. Begge metoder er både arbejdskrævende og bekostelige at implementere da arbejdet kræver at ledningerne lukkes ned og rengøres før arbejdet kan påbegyndes. Projektet forventer at kunne nedbringe disse omkostninger betydeligt. De anvendte metoder er miljømæssigt set mere grønne end de traditionelle teknologier og forventes at kunne forlænge levetiden af kloakkerne væsentligt.

Tilsvarende forventes det, at de forbedrede sensorer og dermed modeller for H<sub>2</sub>S udvikling vil lede til en reduktion af kemikalieforbrug, formindskelse af lugtgener og en forbedring af kloakarbejdernes arbejdsmiljø.

Som en bestanddel af den fortsatte urbane udvikling, vil projektets realtidsmålinger med sensorer kombineret med modelleringssoftware give forsyningerne en langt bedre mulighed for at vurdere risici for tæring og nedbrud i hele netværket, og nye muligheder for at forbygge og bekæmpe svovlbrinteproblemerne.

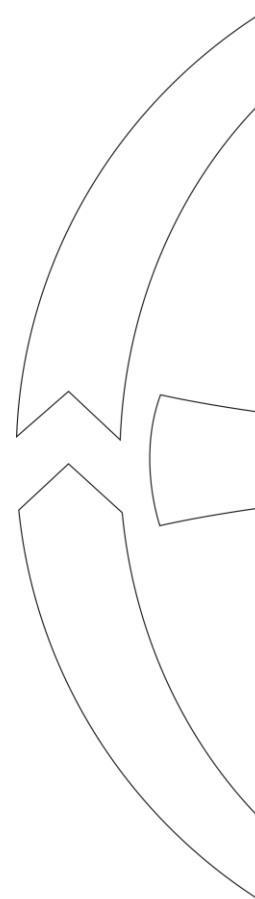
Ingen af de foreslåede nye teknologier forventes at kunne resultere i nye problemstillinger. En mere nøjagtig tilsætning af kemikalierne til kontrol af H<sub>2</sub>S udvikling og mere bestandige betonelementer kan kun forventes at blive en forbedring for arbejdsmiljøet, forbrugerne og miljøet, ydermere med reducerede omkostninger.

### 4.1 Næste skridt

Projektets tre forskellige løsningstilgange til svovlbrinteproblematikken vil have forskellige veje til markedet:

#### Coating af betonrør:

Teknologierne til coating af betonrør viste sig i løbet af projektet ikke at være så anvendelige i spildevandssammenhæng som de første laboratorietest havde antydnet. Dette er naturligtvis ærgerligt, men projektet har i høj grad bidraget til en effektiv afklaring af potentialet. Disse løsninger vil ikke blive forfulgt yderligere af projektpartneren Bollerup-Jensen.



#### Sensor til opløst svovlbrinte:

Sensorløsningen som blev testet i projektet, viste så lovende resultater at den løbende er blevet videreudviklet og introduceret på markedet. Et større EU Horizon2020-støttet demonstrationsprojekt er nu iværksat som har til formål at demonstrere potentialet af teknologien på en skala der kan booste eksportmulighederne. Dette havde ikke været muligt uden de demonstrationsresultater der blev skabt i dette VUDP-støttede projekt. Det efterfølgende EU-projekt fortsætter hvor VUDP projektet slap og introducerer storskala test med op til 100 sensorer for at demonstrere optimeringspotentialet i forhold til både asset management (rørlevetid og -vedligehold) og kemikaliedosering. I første omgang udføres test ved to danske forsyninger og i 2020 vil testene foregå ved Thames Water i London. Derudover er Unisense som projektpartner i 2019 indgået i Water Technology Alliance (WTA) i USA for at booste eksportmulighederne på det amerikanske marked.

#### Modelleringssoftware:

DHI er efter projektafslutning i gang med at se på mulighederne for at anvende de nye modelleringsværktøjer både nationalt blandt danske forsyninger og internationalt. Der tegner sig et billede af gode eksportmuligheder for de udviklede værktøjer.

## **4.2 Marked og/eller anvendelsesmuligheder**

Korrosion og tæring i spildevandsnetværk koster årligt adskillige milliarder kroner på verdensplan. Alene i Århus er der afsat 100 millioner kroner årligt til sanering af kloakledninger. Der er et stort økonomisk incitament til at investere i nye løsninger, som kan forlænge kloaksystemets levetid samt reducere de løbende udgifter til kemikaliedoseringen til svovlbrintebekæmpelse. Optimeret H<sub>2</sub>S styring baseret på sensorsignaler og modellering forventes at kunne reducere kemikalieudgifterne med 30-50%. DHI estimerer at software og rådgivningsløsninger kan indbringe >10 mio. DKK i den markedsopbyggende fase. For sensor/doseringsløsningerne vurderes verdensmarkedet at kunne bære et årligt salg på op mod 650 mio. DKK. Forretningspotentialet for projektets kommercielle deltager er betydeligt. På den korte bane vil projektet styrke salgs- og eksportmulighederne for danske løsninger med reference til projektets resultater. Det forventes at simuleringssoftware og sensorløsningen kan afsættes verden over og ved indgåelse af partnerskaber at nå ud til en stor kundegruppe.

## **4.3 Formidlingsplan**

Projektet har kørt med en to-strengt formidlingsplan, hvor resultaterne dels løbende er formidlet via DANVAs ERFA-gruppe for svovlbrinteproblemer, som har været tilknyttet som følgegruppe til projektet og dels samtidig har været formidlet gennem en række konferencendlæg, artikler i tidsskrifter og opslag på hjemmesider og sociale medier.

#### Formidling via følgegruppen:

Projektet har haft indlæg på to årlige ERFA-gruppemøder i projektets løbetid. Dette har ikke kun fungeret som løbende envejs kommunikation og formidling for projektet men har i høj grad samtidig været en stor hjælp for projektet via de meget konstruktive input der er blevet givet med ideer og kommentarer fra ERFA-gruppen. Derudover har projektets interaktion med ERFA-gruppen i samspil med nogle midler fra innovationsnetværket for miljøteknologi (inno-MT) givet mulighed for afholdelsen af en række workshops hvor der både

har været formidling af projektresultater samt generelle diskussioner blandt danske aktører om svovlbrinteproblematikker. Disse diskussioner har også haft stor værdi for projektets deltagere. Efterfølgende har der været afholdt to temadage udelukkende med deltagelse af forsyningsselskaber (29/5-18 ved VCS og 19/6-18 ved Force-Delta) med det formål at udarbejde en fælles forsyningshåndbog hvor resultaterne af arbejdet er sammenfattet. I første omgang blev dette til en lille folder som blev udgivet sommeren 2018 og i foråret 2019 er den endelige håndbog så udkommet. Dette arbejde kan overhovedet ikke tilskrives nærværende projekt men er udelukkende kommet til veje på grund af ERFA gruppens indsats. Det har dog været en konstruktiv dialog mellem projektet og ERFA gruppen i forbindelse med skrivningen af håndbogen, og vi har derfor i projektet også set dette som en formidlingskanal selvom vi ikke selv kan tage æren for arbejdet.

#### Anden formidling:

Følgende andre formidlingsaktiviteter er gennemført i projektet:

- Publikation ved opstart i tidsskriftet "Spildevand"
- Formidling til Danish Water Technology Group netværksmøde 9/3-17
- Projektpræsentation ved DANVAs årsmøde (sammen med de andre VUDP projekter) 18/5-17
- Foredrag ved DWF / Ida miljø møde om sensorer i vandindustrien 7/9-17
- Foredrag til WS ved NORDIWA 11/10-17
- Foredrag med præsentation af projektet ved den nordjyske spildevandstekniske forenings døgnkursus, Brovst 31/5-1/6-18
- Præsentation ved UDM18 i Palermo – International Conference on Urban Drainage Modelling, 23-26/9-18
- Præsentation ved Dansk Vand konference 14/11-18
- Artikel indsendt til Dansk Vand nr.3, 2019

## 5 Projektet

### 5.1 Formål

Målet med dette projekt er at få udviklet og demonstreret en række løsningsstrategier for svovlbrinteproblemer i kloakker som samlet vil kunne lede til betragtelige driftsoptimeringer for forsyningerne. I projektet forfølger vi tre hovedmål:

1. Evnen til at kunne forudsige svovlbrinteproblemer baseret på målinger og modellering
2. Optimering af kemikaliedosering baseret på svovlbrintemålinger direkte i spildevandet
3. Korrosionsbeskyttende imprægnering af kloakrør og brønde

### 5.2 Output

Projektet munder ud i en samlet løsningspakke for svovlbrinteproblemer i kloakker. I pakken indgår dels en valideret sensorteknologi som muliggør overvågning og validering af model-baserede metoder for forudsigelse af svovlbrinteproblemer og hot-spots i afløbsnetværket, dels en demonstreret kemikaliebesparelsesløsning og endelig en demonstreret imprægneringsteknologi til forlængelse af levetiden for kloaknetværket på særligt udsatte steder. Både sensorteknologien og imprægneringskemikalierne udvikles og produceres i Danmark af to små og mellemstore virksomheder. Resultaterne kommunikeres via DANVAs ERFAGruppe for svovlbrinteproblemer samt via en temadag og publikationer i fagtidsskrifter (se nedenfor)

### 5.3 Projektresultater

Projektet har været organiseret i en række arbejdsplaner som hver især har skabt resultater ud fra de i ansøgningen beskrevne delmål. Derudover har arbejdet i de individuelle arbejdsplaner ledt til identifikation af tværgående fællestemaer og forskellige muligheder for samspil mellem arbejdsplaner og projektdeltager. Dette tværgående arbejde har været koordineret ved de halvårige styregruppemøder samt via løbende diskussioner mellem projektdeltagerne.

Arbejdsplan 1 har bestået af udviklingen samt de indledende pilottests af coating af betonrør, arbejdsplan 2 af test og valideringen af svovlbrintesensoren og arbejdsplan 3 af udbygningen og brug af hydrauliske modeller til også at inkludere kemiske og mikrobiologiske processer i forbindelse med svovlbrintedannelsen. Arbejdsplan 4 har videreført de indledende arbejdsplaner og udnyttet de muligheder der har vist sig for samarbejde mellem de tre udstukne retninger i arbejdsplan 1 til 3. Arbejdsplan 4 har således tidsmæssigt været senere i projektførelsen end de tre første arbejdsplaner. Arbejdsplan 5 har løbende sikret kommunikation mellem projektpartnerne og styregruppe hhv omverdenen. Arbejdsplanernes indhold, organisering samt projektets overordnede styring er illustreret i Fig. 1.

I dette afsnit af rapporten vil projektresultaterne fra de individuelle arbejdsplaner blive gennemgået separat og der vil under gennemgangen blive diskuteret hvor arbejdsplaner har haft vekselvirkning på tværs.

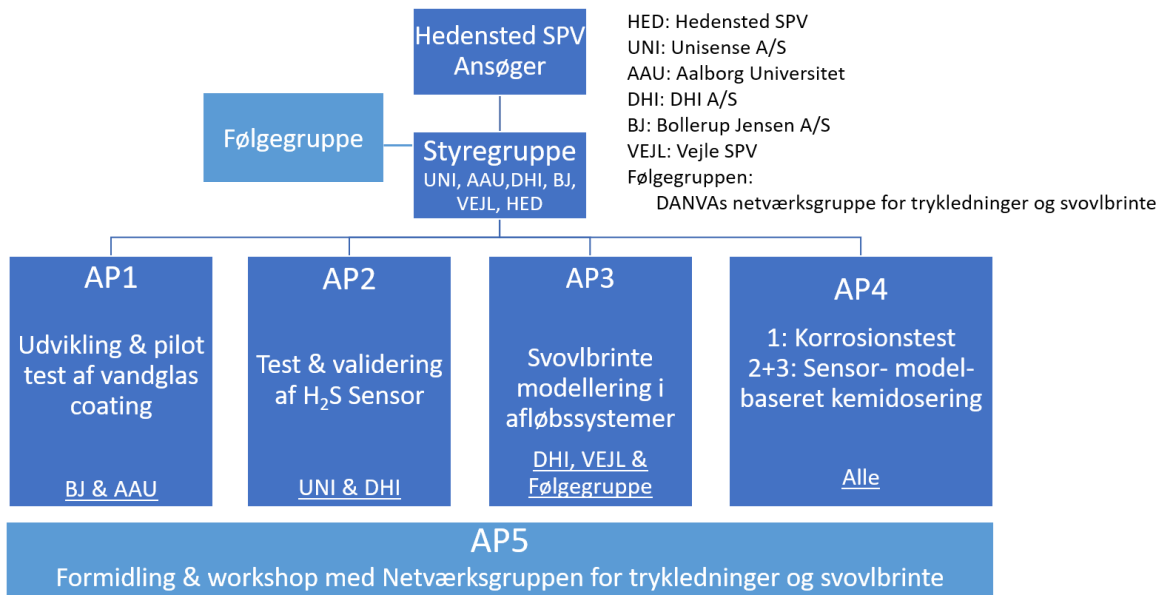


Fig. 1 Oversigt over projektets organisering og arbejdsplaner

### Arbejdsplan 1

Indledningsvis blev der gennemført accelererede korrosionstests hos Bollerup-Jensen A/S, hvor nystøbte elementer blev behandlet med vandglas og efterfølgende nedsænket i koncentreret saltsyre (37% HCl) i 10 minutter (Fig. 2).



Fig. 2 Resultat af accelererede korrosionstests med forskellige behandlinger (2 og 3: Nedsænket 4 gange i forskellige typer vandglas; 5 sprøjtebehandlet med samme type vandglas som 2; 12: ubehandlet).

De indledende forsøg viste, at elementer behandlet med forskellige typer vandglas udviste en langt større modstandsdygtighed mod syreangreb end ubehandlede elementer. Forsøgene viste desuden, at påføringsmetoden havde stor betydning for denne effekt. Ved områder med utilfredsstillende dækning opstod der punktskader, hvor syren kunne angribe cementen (*pitting corrosion*). Ved at gennemskære de behandlede elementer og nedsænke dem i syre var det efterfølgende muligt at estimere imprægneringens indtrængningsdybde, idet denne forblev intakt ved syrepåvirkningen (Fig. 3).



Fig. 3 Vurdering af coatingens indtrængningsdybde ud fra syrepåvirkning af ubehandlede områder.

På baggrund af de indledende undersøgelser blev der udvalgt en række forskellige vandglastyper til efterfølgende pilotforsøg i laboratoriet. Disse havde til formål at klarlægge modstandsdygtigheden overfor mikrobiologisk produceret svovlsyre under kloaklignende forhold. I modsætning til de accelererede tests, som var baseret på en ren kemisk reaktion mellem syre og betonens basiske komponenter, så blev syrepåvirkningen i pilotforsøgene dannet ved mikrobiel omsætning af svovlbrintegas på betonoverfladerne.

### Pilottest af mikrobiel induceret syreangreb

Til brug for undersøgelserne blev der konstrueret en forsøgsopstilling, hvor betonelementer kunne udsættes for svovlbrintegas i et sikkert og kontrolleret miljø. Opstillingen bestod af to stk 220 L beholdere, hvor der i bunden var spildevand med en vanddybde på cirka 10 cm. Spildevandet var opvarmet til cirka 30 grader C for at sikre en høj luftfugtighed i opstillingen ( $\approx 100\%$  relativ fugtighed). Den forhøjede temperatur havde desuden til formål at fremskynde den biologiske korrosionsproces, der er meget temperaturafhængig.

Gasfasen i opstillingen blev med faste intervaller tilsat svovlbrintegas ( $H_2S$ ) fra en trykflaskeske. Svovlbrintedoseringen blev styret af en magnetventil og blev løbene justeret således, at koncentrationen efter dosering lå omkring 100 ppm (Fig. 4). Doseringshyppigheden blev løbende justeret i takt med at der etableredes en kultur af svovlbakterier på betonelementerne, som hurtigt fjernede svovlbrintegassen og omdannede den til svovlsyre. Efter cirka to måneder blev der således doseret svovlbrinte med 20 minutters intervaller. Koncentrationen i gasfasen blev målt on-line ved hjælp af en elektrokemisk gasfase sensor (Euro-Gas Management,  $H_2S$  Gas Measuring System, 0-200 ppm). Data fra forsøgsopstillingen blev registreret på en PC, som desuden var forbundet til en PLC, der regulerede svovlbrintedoserer, blæsere, pumper, mm.

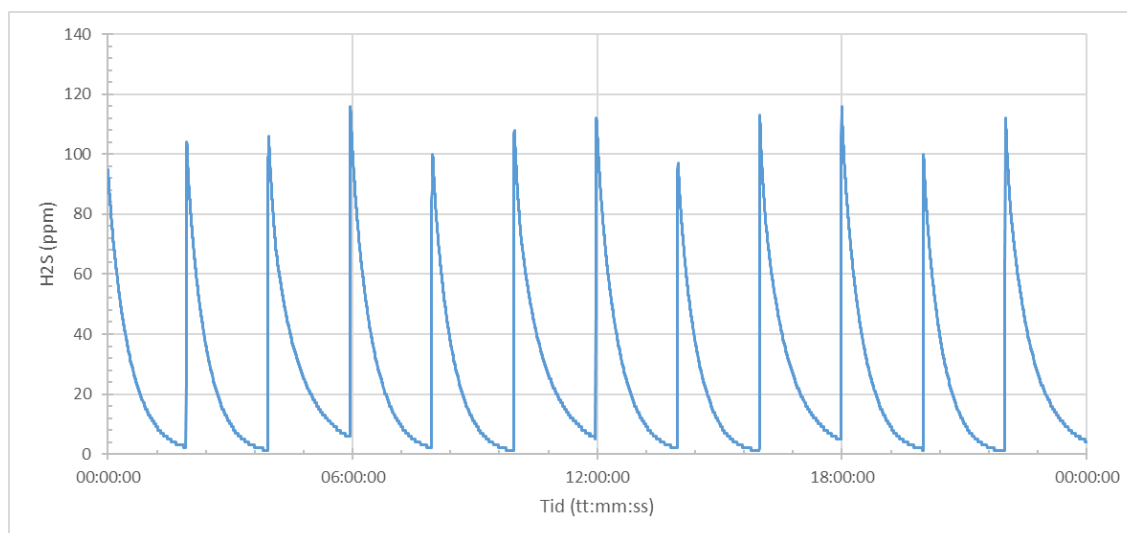


Fig. 4 Eksempel på et døgn måling af svovlbrintegas i forsøgsopstillingen.



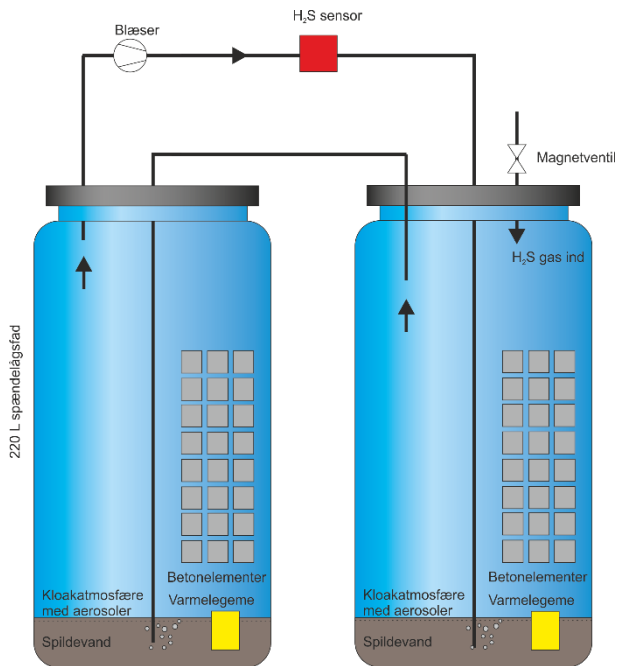


Fig. 5 Skitse af forsøgspstilling til undersøgelse af betonkorrosion under kontrollerede forhold i spildevandslaboratoriet på Aalborg Universitet.

Gasfasen blev recirkuleret mellem de to beholdere, hvilket sikrede, at der var nogenlunde ens svovlbrintekonzentration, temperatur og luftfugtighed i begge kamre (Fig. 5). I den ene beholder blev der en gang i døgnet pumpet spildevand ud over betonklodserne i en periode på 5 minutter. Dette skulle efterligne effekten af varierende vandstand i en spildevandsledning, hvor visse områder periodevis er våde.

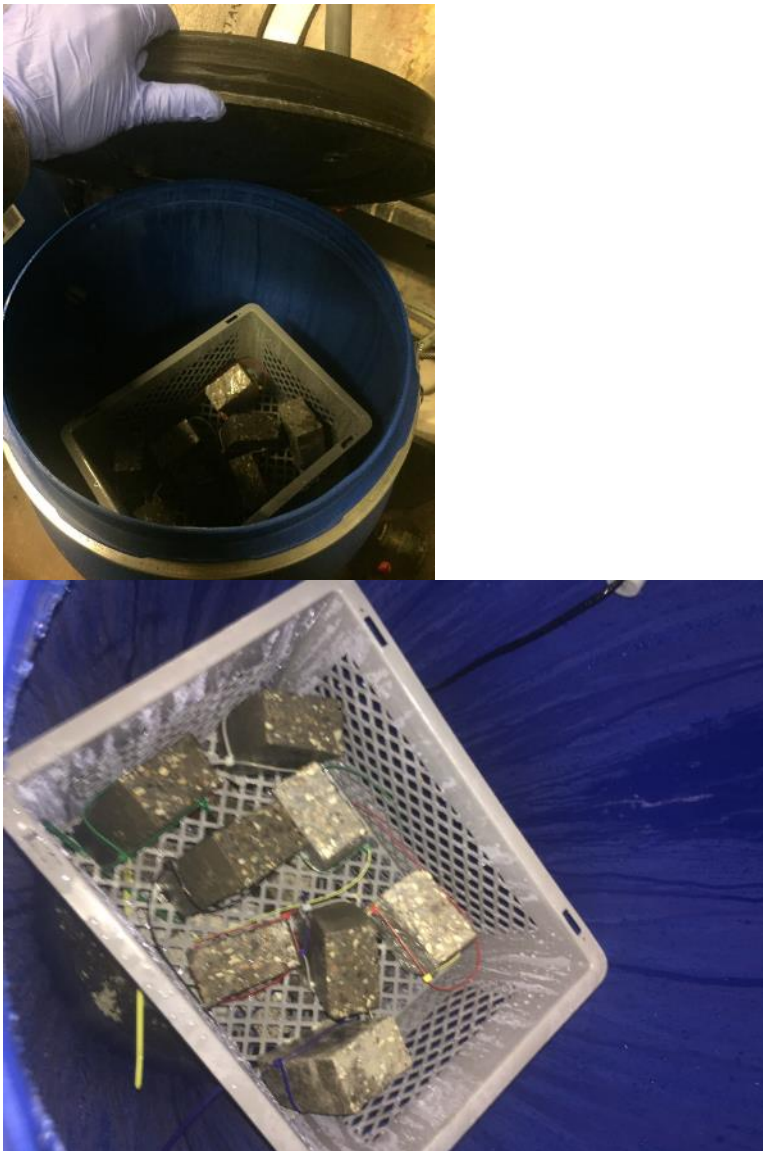


Fig. 6 De behandlede betonelementer blev installeret i plastkasser, der tillader luftcirkulation og som ikke reagerer med den dannede svovlsyre.

I forsøgene blev der anvendt imprægnerede betonelementer, som var skåret ud af nystøbte spildevandsledninger i beton (Fig. 6). De enkelte behandlinger blev hver tildelt en farvekode, som markeredes med farvede strips, der blev spændt omkring betonelementerne. Herved var det muligt at kende forskel på elementerne når korrosionen var trådt i kraft.

Betonklodserne i forsøgsopstillingen blev med faste intervaller udtaget til undersøgelse for ændringer i overflade-pH og vægt. Betonelementerne blev vejede våde i løbet af forsøget og i tør tilstand før og efter forsøgene. Ved den sidste vejning var korrosionsprodukter fjernet fra overfladen, således at det samlede væggtab kunne registreres.

Forsøgene viste, at periodevis påvirkning med spildevand har stor betydning for korrosionsprocessen. Alle betonelementer var udsat for samme svovlbrintepåvirkning og relative luftfugtighed. På trods af dette var faldet i pH-værdi langt større for de betonelementer, der løbene blev udsat for direkte kontakt med spildevand (Fig. 7 og Fig. 8). Både de imprægnerede og de ubehandlede kontroller opnåede en overflade pH-værdi mellem 2 og 4, når de dagligt blev beskyttet med spildevand. For betonelementerne, der ikke var i direkte kontakt med spildevand var pH-værdien ikke faldet signifikant ved forsøgets afslutning.

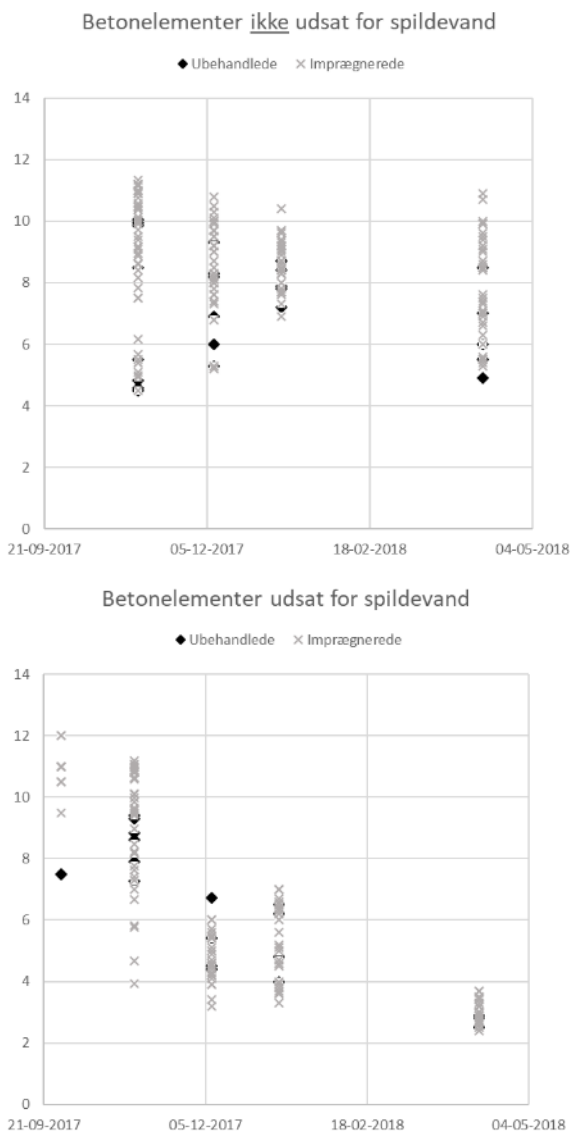


Fig. 7 pH-værdi af betonelementernes overflade målt med en særlig pH-elektrode til overflademålinger (Hamilton Flatrode). Data fra (Andersen & Nielsen).

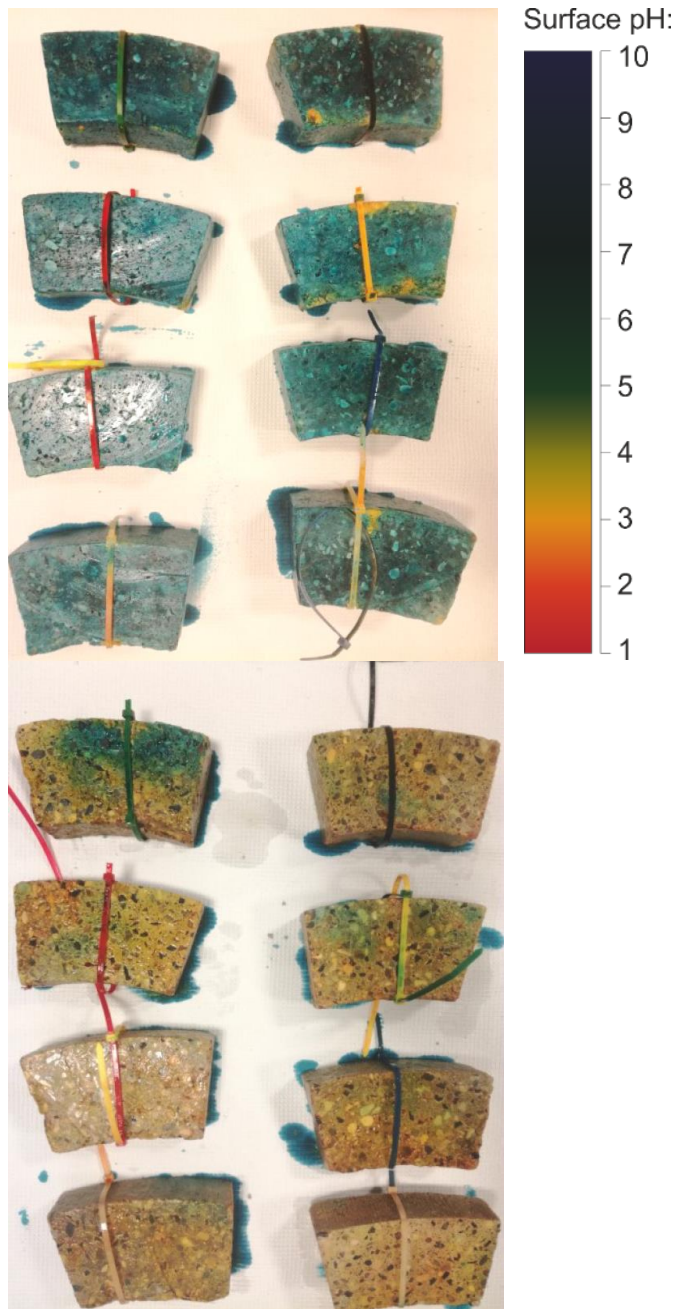


Fig. 8 pH-indikator påført betonelementer med (Øverst) og uden (Nederst) periodevis spildevandspåvirkning ved forsøgets afslutning. Farveskalaen til venstre koder for overfladernes pH-værdi.

På trods af de relativt høje svovlbrintekonzentrationer blev der ikke registreret et betydeligt vægttab i løbet af forsøgsperioden. Tabel 1 viser de målte massetab efter cirka 120 dage for de enkelte betonelementer.

Tabel 1. Registreret vægttab for de forskellige imprægneringer efter cirka 120 dage med og uden periodevis spildevandskontakt

Klods Farvekode	Behandling	Uden spildevandspåvirkning	Med spildevandspåvirkning
		Massetab (%)	Massetab (%)
Blå	Ubehandlet kontrol	1.1	2.6
Rød	Vandglas	1.3	2.9
Hvid-blå	Vandglas	1.9	2.8
Hvid	Vandglas	1.5	2.8
Sort	Vandglas	1.8	2.8
Grøn	Vandglas	1.0	2.7
Rød-gul	Vandglas + silikonat	1.2	3.0
Grøn-gul	Vandglas + silikonat	1.5	2.9

Det registrerede massetab var nogenlunde ens for de forskellige behandlinger og for kontrollerne i de to opstillinger. I modsætning til de accelererede korrosionsforsøg var der ikke en signifikant effekt af vandglasbehandlingerne.

### Arbejdsopgave 2

I arbejdsopgave 2 er der blevet arbejdet med en svovlbrintesensor udviklet af projektpartneren Unisense. Unisense har udviklet og solgt elektrokemiske mikrosensorer til måling af opløst svovlbrinte siden firmaets stiftelse i 1998, og har således lang og stor erfaring med sådanne sensorer og deres anvendelse i forskellige miljøer. Historisk set har firmaets fokus dog udelukkende været på forskningsapplikationer af svovlbrintesensorerne, og det har derfor kunnet tolereres at sensorerne havde en skrøbelig natur og skulle håndteres af særligt trænede personer. For at anvende Unisenses mikroelektrokemiske svovlbrintesensor i en industriel sammenhæng som vand- og spildevandsbranchen har det været nødvendigt at videreudvikle indpakningen og produktionsmetoden for sensoren, for dermed at sikre en robusthed i det hårde kloakmiljø samt en ensartethed som muliggør masseproduktion og stabile fabrikskalibreringer. Første skridt af denne udvikling resulterede i en prototype som blev laboratorietestet inden igangsættelsen af dette VUDP-projekt. I arbejdsopgave 2 blev sensoren testet på udvalgte lokationer i kloaknettet hos 2 af de deltagende forsyninger. De udførte tests havde til formål at belyse

- Sensorens holdbarhed i kloakmiljøet
- Sensorens præcision i forhold til anerkendte metoder til bestemmelse af sulfidindhold i spildevand

- Den nødvendige kalibreringsfrekvens af sensoren i kloakmiljøet

### Sensorteknologi

Svovlbrintesensoren som er testet i projektet, er grundlæggende baseret på samme teknologiske princip som Unisenses forskningssensor til måling af opløst svovlbrinte (Unisense hjemmeside, 2019). Sensoren består af en mikroelektrokemisk celle hvori elektroder er placeret tæt på en gaspermeabel membran (se Fig. 9)

Bemærk at den gaspermeable membran ikke er ion-permeabel hvormed kun den del af den opløste sulfid i spildevandet, som er på  $H_2S$ -form, bliver målt af sensoren (se diskussion af opløst sulfid nedenfor). Ligeledes er sensoren således ufølsom overfor variationer i koncentrationen af forskellige andre ioner i væsken, hvilket er en stor fordel i et komplekst medie som spildevand.

De første test i spildevandet blev udført på en prototype som blev fremstillet ved at indkapsle en Unisense  $H_2S$  forskningssensor i samme indpakning som med stor succes er brugt af Unisense Environment til lattergassensorer til brug i spildevandsrensplanlægning.

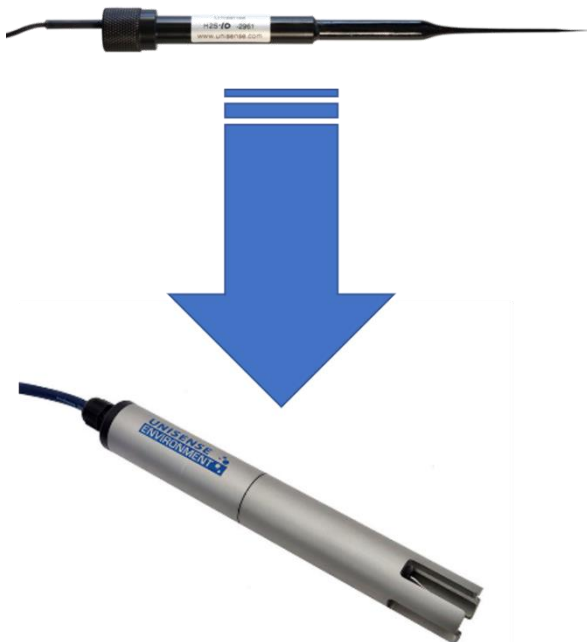


Fig. 10 Illustration af indpakningen af Unisenses forskningssensor i den første prototypeversion brugt i arbejdsplan 2 i projektet

teknologiske udvikling af sensorer som har fundet sted hos Unisense imens demonstrationerne har fundet sted i VUDP-projektet. De seneste resultater i Arbejdsplan 4 er således

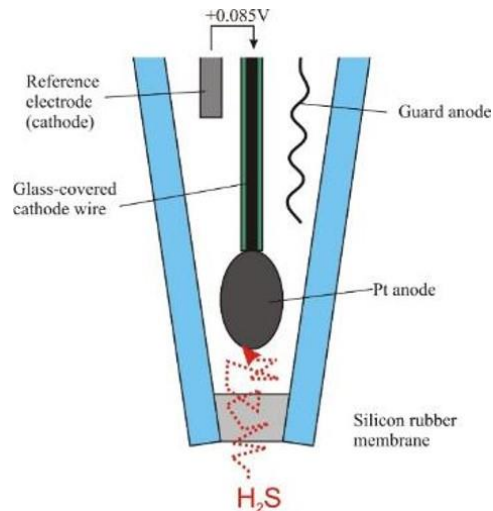


Fig. 9 Principskitse af Unisenses forskningssensors virkemåde

Fig. 10 illustrerer indpakningen af forskningssensoren til svovlbrintemåling i en robust anodiseret aluminiumsindkapsling. Bemærk at forskningssensoren stadigvæk er baseret på en håndlavet mikroelektrokemisk sensor og at produktionsmetoden derfor i høj grad er sammenlignelig med forskningssensorerne. Formålet med prototypen vist nederst i Fig. 10 var derfor primært at demonstrere mulighederne og potentialet i sensorteknologien indenfor spildevandsapplikationen.

Sideløbende med VUDP-projektet har Unisense videreudviklet sensorteknologien og har således både forfinet indpakningen og produktionsmetoderne således at der nu er udviklet en fabriksfremstillet sensor baseret på de samme principper som den håndlavede prototype sensor vist i Fig. 10. Sensorudviklingen har ikke været en del af VUDP-projektet.

Fig. 11 illustrerer den sideløbende teknologiske udvikling af sensorer som har fundet sted hos Unisense imens demonstrationerne har fundet sted i VUDP-projektet. De seneste resultater i Arbejdsplan 4 er således

ikke lavet på samme prototypesensor som oprindeligt blev brugt i Arbejdspakke 2 men i stedet på nyeste tilgængelige teknologi. De teknologiske principper i alle sensorerne er dog de samme.

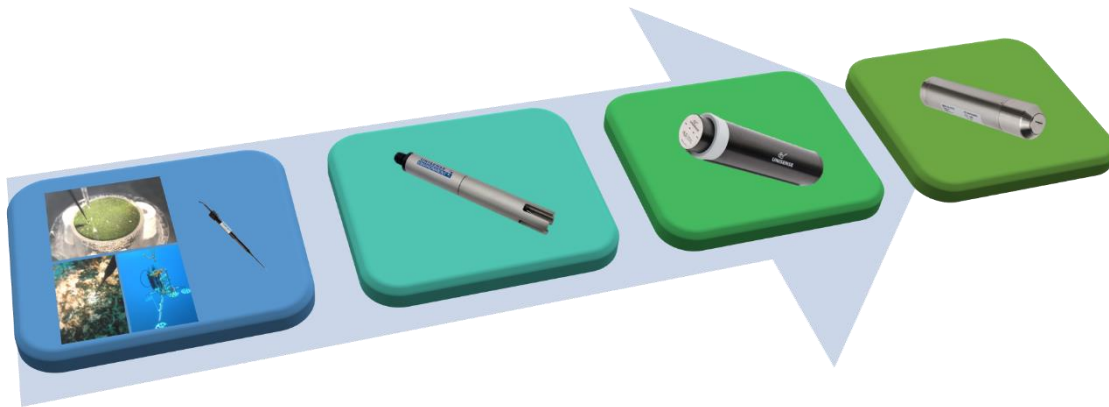


Fig. 11 Illustration af den kontinuerte sensorudvikling som har foregået sideløbende med VUDP-projektets demonstrationsforsøg. Fra venstre mod højre ses: 1) Unisense forskningssensor med typiske eksempler på forskningsapplikationer, 2) Første prototype af en svovlbrintesensor til brug i kloaknetværk baseret på indpakningen fra Unisense Environments lattergassensorer, 3) Første generation af Unisenses SulfiLogger, 4) Anden generation af Unisenses SulfiLogger. De to sidstnævnte sensortyper er baseret på fabriksfremstillede industrielle mikroelektrokemiske sensorer til forskel fra de to førstnævnte sensortyper.

### Opløst sulfid og svovlbrinte

Når man arbejder med svovlbrinte i kloaksammenhæng vil man traditionelt oftest se på svovlbrinte på gasform i luften over spildevandet. Dette er der flere gode grunde til, som alle relaterer til svovlbrintes tre hovedproblemer i kloaknetværket: 1) Arbejdsmiljø (giftighed), 2) Lugtgener og 3) Korrosion af betonrør og andre komponenter i netværket.

Det kan derfor i første omgang virke besynderligt hvorfor man i projektet forfølger ideen om at måle den opløste fraktion af svovlbrinte i spildevand. Årsagen til dette vil i det følgende blive beskrevet hvorefter en kort diskussion vil opsummere fordele og ulemper ved væske- hhv. gasfasemålinger af svovlbrinte samt diskutere de forskellige former for opløst sulfid, som man må have kendskab til når man arbejder med svovlbrinte i væskefasen.

Der findes allerede adskillige velfungerende gasfase svovlbrintesensorer på markedet, og spildevandsforsyninger råder typisk over et antal af sådanne sensorer, som opsættes når der opstår lugtgener/klager fra borgere og/eller når der er mistanke om svovlbrinteinducerede problemer så som rørkorrosion og nedbrud af bygværker. Gassensorerne er baseret på lignende elektrokemiske principper som mikrosensoren fra Unisense, men de gængse gasfasesensorer er ikke mikrosensorer, hvilket betyder at membranåbningen på sensoren er mange størrelsesordener større end Unisenses mikrosensorer. For gassensorerne bevirker dette to u hensigtsmæssigheder som er værd at nævne her:

1. Gassensorer tåler ikke neddykning i vand, da vanddiffusionen gennem den store membranåbning vil være så betragtelig over en kort tidsskala at sensoren vil gå i stykker
2. Den store membranåbning giver anledning til en stor arbejdsstrøm i den elektrokemiske celle, og da der foregår iltreduktion på en modelektrode (katode) vil sensoren i løbet af kort tid opbruge al opløst ilt i elektrolytten medmindre dette kontinuert tilføres i et iltrigt miljø. Dette bevirker at typiske gassensorer som er tilgængelige på markedet, ikke kan måle stabilt i iltfrie miljøer over længere tid.

Begge udfordringer for gassensoren kan løses ved at arbejde med mikrosensorer som eksempelvis sensortyperne testet i dette projekt.

Derudover er der store usikkerheder forbundet med bestemmelsen af gaskoncentrationen af svovlbrinte i luften over spildevandet i en kloak eller tilhørende bygværk, da gaskoncentrationerne afhænger meget stærkt af ventilationsforholdene i kloakken. Det siger næsten sig selv at der er enorme forskelle på at måle i en uventileret lukket brønd, hvor der gradvist vil kunne opstå en ligevægt mellem koncentrationen i spildevandet og i luften over spildevandet, i forhold til at måle i en kloakstrækning hvor der måske endda med vilje er store lufthastigheder over væskeoverfladen hvilket fører svovlbrinten væk samt fortynder koncentrationen af denne.

Ventilationsforholdene kan variere kraftigt fra dag til dag i en given kloakstrækning, og det er derfor et erkendt faktum i branchen at præcisionen af gasfasesvovlbrintemålingerne er tvivlsom og at der f.eks. sagtens kan være lugt- og korrosionsproblemer på en strækning uden at der er registreret nævneværdige udslag på en gassensor opsat på et givet sted på strækningen. Gassensorerne virker som sådan korrekt og måler alle med den fornødne præcision, men selve princippet at måle koncentrationen af svovlbrinte i gasfasen giver forsyningerne udfordringer fordi fortyndingen af gassen samt retnings skift i ventilationen kan give så store variationer at man ikke kan danne sig et samlet overblik over problemet ved at måle koncentrationen med en enkelt sensor opsat på en given lokation.

Målinger i væskefasen af den opløste svovlbrinte giver derimod mulighed for at opsøge kilden til problemerne med svovlbrinte i gassen, da svovlbrinte skabes af bakterier i væskefasen når der opstår iltfrie forhold. I forhold til gasfasemålinger er måling i væskefasen relativt upåvirket af den præcise placering af sensoren, da opblanding i væskefasen i kloakstrækning oftest sikrer at koncentrationen er nogenlunde ens i hele tværsnittet af væskefasen i et kloakrør. Man kan således opnå en mere sikker og stabil måling af problemets omfang ved at måle svovlbrinten i væskefasen.

Når man arbejder med svovlbrinte i væskefasen taler man oftest om opløst sulfid, og det vil også være den valgte sprogbrug i denne rapport. Opløst sulfid kan optræde på tre forskellige kemiske former:  $H_2S$ ,  $HS^-$  og  $S^{2-}$ . Fordelingen mellem koncentrationen af disse tre former for sulfid afhænger af væskens pH-værdi. For typiske pH-værdier af spildevand (pH 6-8) kan man se bort fra  $S^{2-}$ -formen og udelukkende betragte de to førstnævnte former for opløst sulfid. Da  $HS^-$  er en ion bliver denne ikke målt af Unisenses sensor (eller af andre elektrokemiske sensorer baseret på gaspermeable/ionblokerende membraninlet). Udelukkende  $H_2S$ -formen af opløst sulfid bliver målt af sensoren. Ønsker man at kende den samlede koncentration af opløst sulfid kan denne dog beregnes ud fra kendskab til pH af spildevandet samt det målte signal af opløst  $H_2S$ . Overgangen mellem opløst  $H_2S$  og  $HS^-$  finder sted ved en pH-værdi svarende til  $pK_1$ -værdien for deprotonering af svovlbrinte i spildevandet. Denne er omkring 7, hvilket bevirker at ved pH 7 vil ca. halvdelen af den opløste sulfid i spildevandet være på  $H_2S$ -formen og den anden halvdel vil være på  $HS^-$ -formen. Fig. 12 illustrerer sammenhængen mellem de forskellige sulfidformer, og det er klart fra figuren at sensorprincippet i Unisenses sensor således fungerer bedst ved pH-værdier der ikke overstiger 8, da koncentrationen af sulfid på  $H_2S$ -form ved højere pH-værdier bliver så lav at usikkerheden på det målte signal og den pH-korrigerede udregning af totalt opløst sulfid bliver for stor.



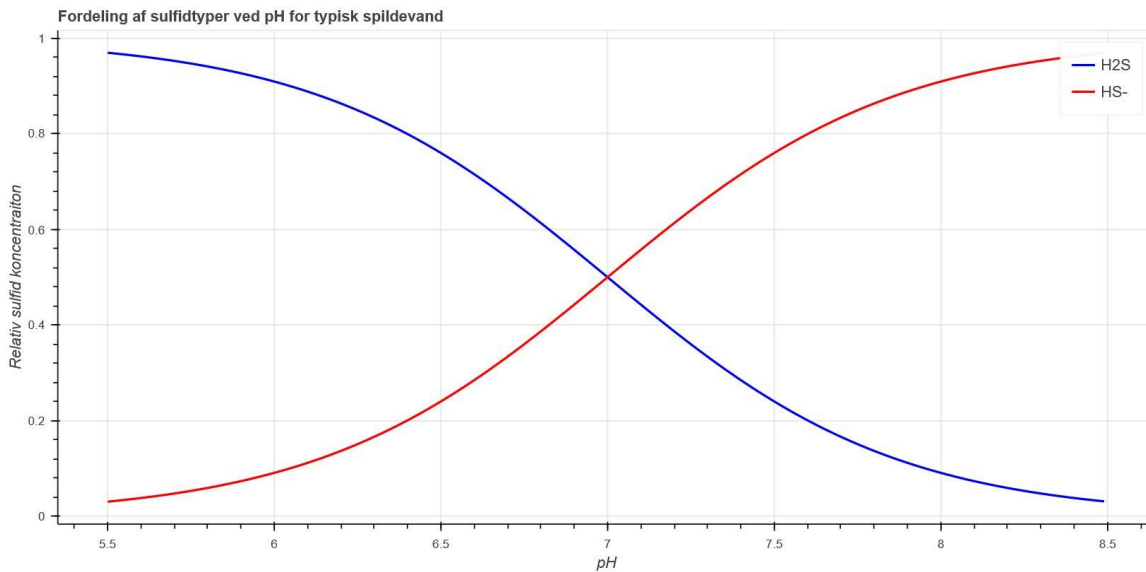


Fig. 12 Fordeling mellem H<sub>2</sub>S og HS<sup>-</sup> som funktion af pH

I mange tilfælde ønsker man at bekæmpe svovlbrinteforekomster i kloaknetværk for at undgå/minimere lugtklager og begrænse tæringen af betonrør og bygværker. En ofte anvendt bekæmpelsesstrategi er tilsætning af kemikalier, men da dette er en betragtelig udgift på forsyningernes driftsbudget, er der et ønske om at optimere kemikalietsætningen, så der ikke doseres mere end nødvendigt. Det er særligt i denne sammenhæng at brugen af svovlbrintesensorer har en stærk og højaktuel interesse i spildevandsbranchen, og det er også i sådanne applikationer, at målinger i væskefasen har en stor fordel frem for de mere traditionelle gasmålinger: Hvis man ønsker at dosere kemikalier til svovlbrintebekæmpelse, er det netop nødvendigt at kende det fulde omfang af svovlbrinteproblemet og ikke kun kende til hvad der er blevet frigivet på en given lokation, hvor en gassensor er sat op. Væskefasesensorer anses derfor af mange i branchen som eneste mulige løsning hvis man i fremtiden skal have en optimeret kemikaliestyling til kloaksystemers svovlbrintebekæmpelse.

Før en sensorbaseret styring kan komme på tale er det dog vigtigt at sensorens pålidelighed er dokumenteret, og fokus i arbejdsplanen 2 har netop været på denne del.

### Testlokationer

I arbejdsplanen 2 har vi valgt en teststrategi hvor vi gradvist har øget kompleksiteten. Vi startede derfor med en test ved indløbet til et renseanlæg og bevægede os derfra til en pumpestation og slutteligt til en oppumpningsbrønd fra en tryksat rørstrækning. Indløbet til renseanlægget udgør et ret beskyttet miljø hvor sensorerne kan hænge frit uden stor risiko for mekaniske stød og foulingproblemer. I pumpeumpen i en pumpestation er der lidt større udfordringer med fouling, men sumpen udgør dog stadigvæk et miljø hvor sensoren kan placeres stabilt. Oppumpningsbrønden er derimod direkte udsat for mulige høje hastigheder af partikler, sten og andet som kommer igennem trykrøret og er derfor det mest komplekse teststed, der har været under betragtning i denne arbejdsplanen.

De fleste eksperimenter i arbejds pakken er blevet udført i Hedensted Spildevands kloaknetværk, men ud fra diskussioner mellem Unisense og DHI i arbejds pakke 3 blev det klart at det ville være en fordel også at lave målinger i Vejle Spildevands netværk. Disse målinger er primært beskrevet i arbejds pakke 3. Derudover er enkelte målinger også foretaget hos Aarhus Vand, som er en del af følgegruppen og dermed med blandt de ansøgende vandselskaber. Fig. 13 og Fig. 14 viser hhv. billeder fra samt en kortoversigt over de primære installationer i arbejds pakken ved Hedensted Spildevand.



Fig. 13 Forskellige installationstyper afprøvet i arbejds pakke 2. Fra venstre mod højre viser billederne: Installation i indløbet ved Juelsminde RA, installation i en pumpestation i Stouby, installation i oppumpningsbrønden ved enden af den tryksatte linje

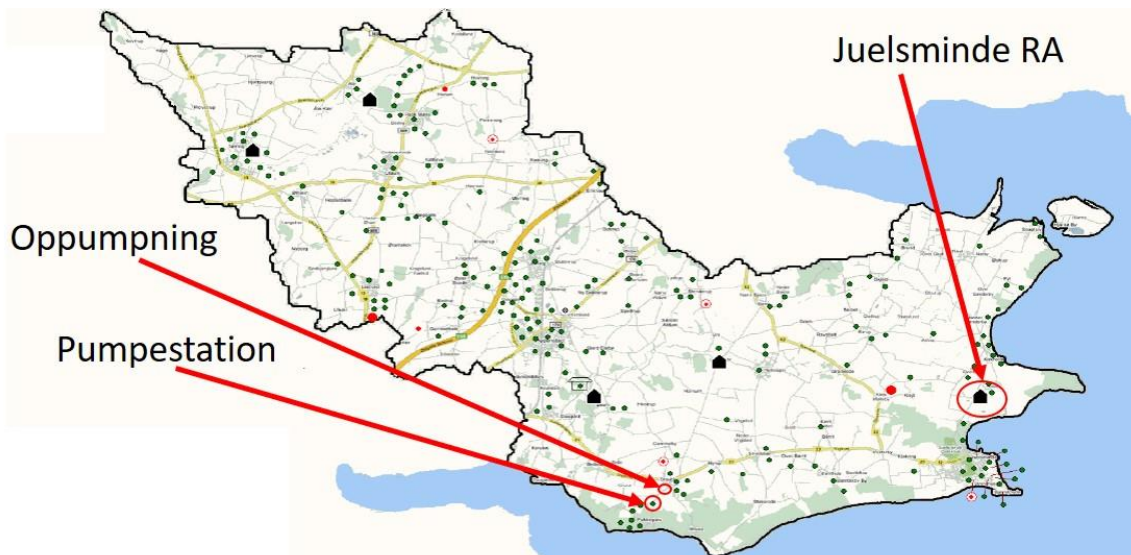


Fig. 14 Oversigtskort over sensorinstallationerne ved Hedensted Spildevand

### Udførte eksperimenter

I arbejds pakken har det primære eksperimentelle fokus været på stabiliteten af sensorerne i det hårde kloakmiljø. Sensorerne er blevet kalibreret og rensset månedligt for at undersøge drift af sensitivitet over tid i miljøet. Desuden er der udtaget vandprøver til analyse i laboratoriet på Aalborg Universitet for at sammenligne sensormålingerne med anerkendte laboratorteknikker. I alle installationerne er der opsat to sensorer hvilket har givet mulighed for at vurdere sensorernes præcision og drift af denne over tid. I Fig. 15 ses et eksempel på døgnvariationsdata hvor man tydeligt ser korrelationen mellem de to opsatte sensorer.

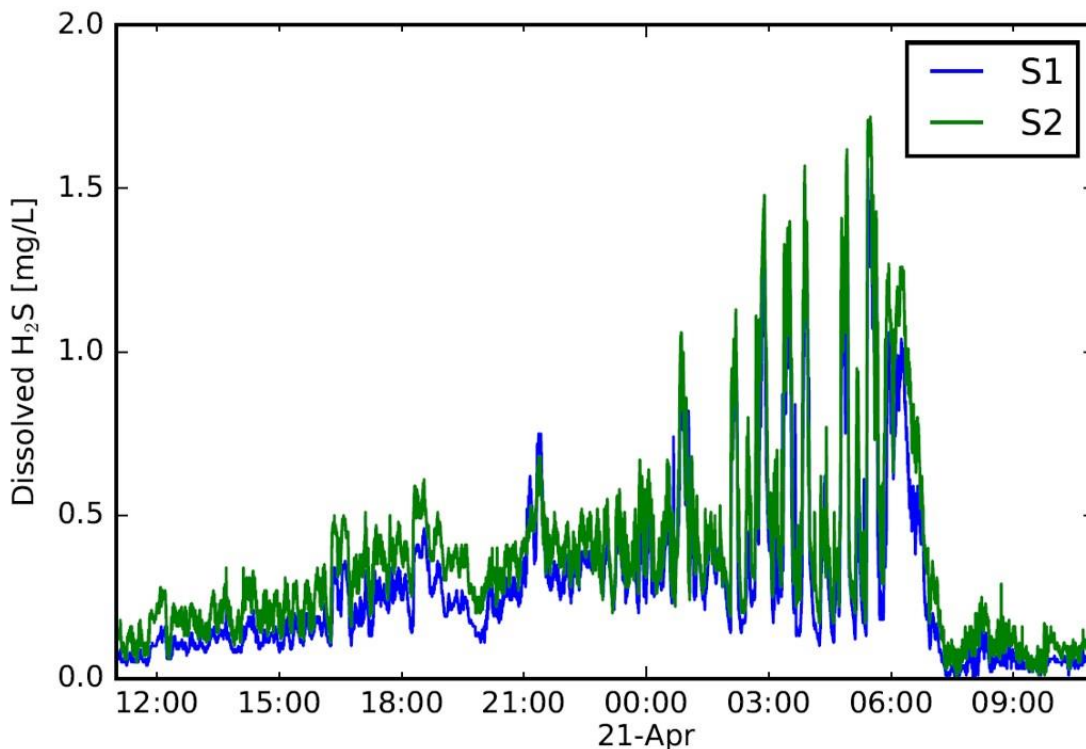


Fig. 15 Eksempel på data over et døgn fra sensorerne i arbejds pakke 2. I eksemplet ses tydeligt at de to sensorer følges ad.

#### Holdbarhed i kloakmiljøet samt vurdering af anbefalet kalibreringsfrekvens

Ud fra målingerne på de tre lokationer i Hedensted Spildevand samt målingerne foretaget ved de to andre forsyninger (Vejle Spildevand og Aarhus Vand) kan det konstateres at sensorerne holder mellem 6 og 12 måneder før sensitiviteten er blevet så dårlig at det må anbefales at udskifte sensoren. Ved den første prototype af sensoren kunne dette foregå ved udskiftning af sensorhovedet hos forsyningerne, men i den senere udvikling af sensoren har Unisense valgt at det er mere hensigtsmæssigt at sensoren sendes retur til dem og at man opsætter en ny sensor i stedet. Delene fra den returnerede sensor kan så genbruges hos Unisense.

En servicefrekvens på mellem et halvt og et helt år er lidt for ofte for mange applikationer hos forsyningerne, men dialog med de deltagende forsyningsselskaber har også vist at det

er en acceptabel frekvens hvis sensorerne giver værdifuld ny information. Unisense arbejder kontinuert på at forlænge levetiden af sensorerne i kloakmiljøet. Som perspektivering bør det nævnes at kommercielt tilgængelige gasfasesensorer til svovlbrintemålinger heller ikke kan sidde længe i kloakatmosfæren. Typisk anbefales det at de kun er installeret i 4-8 uger hvorefter de tages ud af drift en periode.

Sensitiviteten af sensorerne viste forskellige variationer over tid på de opsatte lokationer. Mest stabil var målingerne ved Juelsminde RA mens de største variationer blev fundet i pumpeumpen i Stouby. Ser man på renheden af sensorerne er det tydeligt at de sensorer der har været opsat på steder hvor der er højt flow omkring sensorerne, bliver holdt mere rene og har også større tendens til at bevare sensitiviteten over tid. Sensorer som sidder længere tid i stillestående vand eller som sidder monteret på steder med store mængder fedt og fibre som kan vikle sig rundt om sensoren har sværere ved at holde kalibreringerne stabilt. I pumpeumpen ved Stouby var sensorerne monteret på en lang profilstang så de blev fastholdt i bunden af pumpeumpen og dermed var under vand hele tiden. Dette bevirkede dog også at de jævnlige stod i et stillestående flydelag af fedt og hårboller når sumpen var pumpet til bunds.

Ved de målestationer hvor der var højt flow kunne man opretholde en sensitivitet inden for 20% af den oprindelige sensitivitet i 1-2 måneder, mens man ved stillestående vand med højt fouling potentiale godt kunne opleve at sensitiviteten havde større ændringer end 20% allerede inden for en uge.

Belært af disse erfaringer har Unisense videreudviklet sensoren til et design hvor "hårboller" ikke så let sætter sig fast omkring sensoren og der er udviklet en rensmekanisme til fjernelse af fedtlag og biofilm ved sensormålehovedet. Udviklingen af disse nye dele har ikke i sig selv været en del af det VUDP-støttede projekt, men de nye produkter er blevet testet som en del af arbejdsplanen 4 (se nedenfor).

#### Validering af sensor

H<sub>2</sub>S sensorernes evne til at måle korrekt indhold af opløst sulfid blev slutteligt vurderet ved at lave en døgnmålekampagne hvor der blev indsamlet spildevandsprøver hver time. Indholdet af svovlbrinte i spildevandsprøverne blev konserveret med zinkacetat og blev forseglet uden luft indtil de var klar til analyse i laboratoriet (best practice fra Aalborg Universitet omkring prøvetagning og analyse af opløst sulfid i spildevand blev fulgt, hvilket svarer til en variant af Dansk Standard 280:1976 som igen er baseret på den kendte Cline metode) (Nielsen, 2013) (Cline, 1969) (DS 280:1976, 1976). For at kunne foretage en sammenligning blev pH-værdien af spildevandet målt, og værdierne af total sulfid målt i laboratorieprøverne blev omregnet til koncentrationer af H<sub>2</sub>S for at kunne sammenligne med Unisenses målinger. Fig. 16 viser målingerne fra døgnkampagnen. Bemærk at der er temmelig store usikkerheder forbundet med grab samples metoden (de store røde error bars). Dette skyldes til dels at partikelmængden i de udtagne prøver kan variere og har betragtelig indflydelse på analyseresultatet og til dels at omregningen til H<sub>2</sub>S koncentration giver en usikkerhed pga. unøjagtigheden i pH måling og i viden om pK<sub>1</sub> værdien for H<sub>2</sub>S i spildevandet. Inden for usikkerhederne i eksperimentet ses det dog at Unisensemålingerne følges fint ad med de udtagne vandprøver. Der er et par enkelte målinger der falder uden for, men hovedtendensen er at de to metoder er i overensstemmelse.

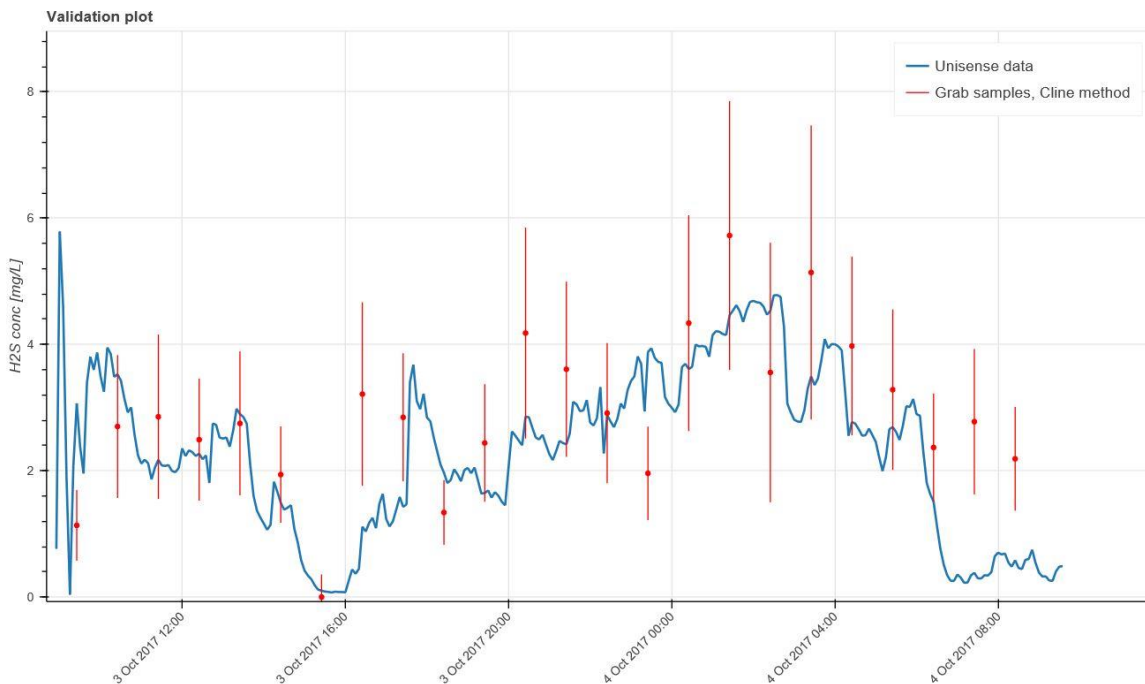


Fig. 16 Validering af Unisenses H<sub>2</sub>S sensor i forhold til laboratoriemetode til sulfidbestemmelse i spildevand

### Konklusioner fra arbejdsplanen

Samlet set vurderes det at Unisenses svovlbrentemåler har vist sig at være interessant til målinger i kloaknetværk. Der er ved arbejdsplanens afslutning tydeligvis stadigvæk udviklingspotentiale til forfining af teknologien, men en kalibreringsfrekvens på et par måneder og en større servicering hvert halve år er ikke fuldstændigt uden for det realistiske brugs-scenarie, og det blev derfor besluttet at arbejde videre med teknologien i arbejdsplanen 4 samt teste mulighederne for doseringsstyring som planlagt i den oprindelige projektbeskrivelse.

### **Arbejdsplanen 3**

Modelleringsaktiviteterne i projektet kan opsummeres som følgende:

- Konsolidering og udvidelse af WATS MIKE ECO Lab model template.
- Opsætning og hydraulisk kalibrering af demonstrationsmodel for kloaksystem Kildebjerg
- Tilpasning, hydraulisk kalibrering og spildevandskarakterisering af demonstrationsmodel for kloaksystem Vonge-Kollemorten-Give
- Simulering af sulfiddannelse i trykledninger i Kildebjerg systemet og sammenligning med de sulfidmålingerne
- Desktop demonstration af forskellige metoder for sulfidbekæmpelse i Kildebjerg systemet, vha. MIKE URBAN WATS ECO Lab modellen

- Tilsætning af nitrat
  - Tilsætning af jern
  - Tilsætning (indblæsning) af ilt
  - Forøgelse af pH værdien
- Simulering af forskellige operative scenarios i Vonge-Kollemorten-Give systemet, med fokus på sulfiddannelse og bekæmpelse:
    - Operation i vinter perioden, med høj indsivning af grundvandet
    - Operation i sommer (tørvejr) perioden, med lav indsivning, uden tilsætning af kemikalier
    - Operation i sommer (tørvejr) perioden, med lav indsivning, med tilsætning af nitrat-holdige kemikalier (Nutriox)
    - Operation i sommer (tørvejr) perioden, med lav indsivning, med optimeret strategi for tilsætning af nitratholdige kemikalier

Beskrivelsen af disse aktiviteter og modelleringsgrundlaget i denne rapport er skrevet som et uddrag fra modellens teknisk dokumentation (DHI, WATS – Wastewater Aerobic/anaerobic Transformations in Sewers, MIKE ECO Lab template – Scientific Documentation, 2019) og som en sammenfatning af den fulddetaljerede tekniske rapport (DHI, MUDP – Kortlægning, måling og bekæmpelse af svovlbrinteproblemer: Dynamisk modellering af svovlbrinte i kloaksystemer. Teknisk rapport., 2019).

#### Modelgrundlaget – generelt

#### MIKE URBAN og MIKE ECO Lab

Modelleringsplatformen består af MIKE URBAN og MIKE ECO Lab, et numerisk laboratorium for økologisk modellering.

MIKE ECO Lab fungerer som et tillægsmodul i MIKE URBAN simuleringssoftware. Modulet er koblet til advektion-dispersions modulet, således at effekter af transportmekanismer baseret på advektion-dispersion kan integreres i MIKE ECO Lab simuleringen. Ved at tage hensyn til transport og spredning af stoffer, der indgår i modellen, giver MIKE ECO Lab grundlaget for nøjagtige forudsigelser af reaktion af et vandbaseret system - i virkeligheden et kloaknet, uanset størrelse og struktur. Det åbne system giver brugerne mulighed for at definere vandkvaliteten eller økosystemet af enhver nødvendig og praktisk mulig kompleksitet. Et skematiseret billede af det integrerede modelleringsystem er vist i Fig. 17.

Processerne relevante for svovlbrinte er beskrevet i henhold til (Hvitved-Jacobsen, Vollertsen, & Nielsen, 2013). Ud over simulering af svovlbrinte dannelsen, inkluderer MIKE WATS ECO Lab modellen følgende muligheder for simulering af svovlbrinte bekæmpelse:

- Tilsætning af nitrat ( $\text{NO}_3\text{-N}$ )
- Tilsætning af jern ( $\text{Fe}^3$  og  $\text{Fe}^2$ )
- Tilsætning af ilt
- Forøgelse af spildevand surhedsgrad (pH tal)

De sidste to metoder simuleres indirekte, ved at manipulere med modellens randbetingelse.

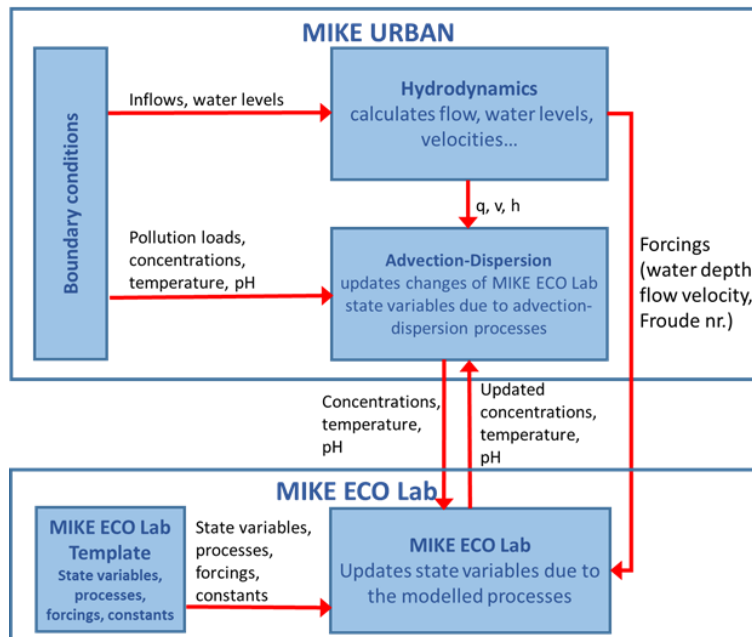


Fig. 17 Arkitekturen af modelleringsplatformen, der består af MIKE URBAN HD (hydrodynamik) PT (forureningstransport) og MIKE ECO Lab. Systemets komponenter udfører sømløs integreret simulering, udveksling af data under simuleringer ved hvert beregningspunkt og i hvert tidskridt.

### Demonstrationsmodeller – geografisk placering og anvendelse

Der er etableret to MIKE URBAN dynamiske simuleringssystemer for vandføring og sulfid ( $H_2S$ ) dannelse i kloaksystemerne:

- Systemet Kildebjerg (Hedensted Spildevand A/S)
- Systemet Vonge-Kollemorten-Give (vejle Spildevand A/S)

Placering af de to systemer i Hedensted og Vejle Kommune er vist i Fig. 18.

Modellen af systemet Kildebjerg anvendes for at demonstrere forskellige metoder for svovlbriente bekæmpelse.

Modellen for systemet Vonge-Kollemorten-Give anvendes for at simulere forskellige scenarier i systemets operation, med og uden tilsætning af kemikalier (nitrat).



Fig. 18 Placering af to modellerede systemer i Vejle hhv. Hedensted kommune

#### MIKE URBAN Model Kildebjerg: Beskrivelse

Modellen er vist i Fig. 19 og Fig. 20.

Modellen af systemet Kildebjerg indeholder to pumpestationer (PS Vejle Fjord og PS Kildebjerg), med tilhørende trykledninger hhv. 1.85 km og 1.25 km lange. Topografien ved den kortere trykledning gør at trykledningen fungerer som hævert selv når pumpen er slukket og at den er delvist "udluftet".

Hovedmængden af spildevandet stammer fra hotellet Vejle Fjord som pumpes ca. 70 m op ad bjerget, og videre mod den frit-løbende kloaksystem.

Relativt lille mængde spildevand (og ingen indsivning eller regnvand) betyder lange opholdstider i trykledningerne. Dette skaber ideelle forhold for sulfiddannelse, specielt i den øverste del af den lange trykledning. Resultatet er forekomst af sulfid i PS Kildebjerg, med lugt gener og korrosion af inventaret som følge.



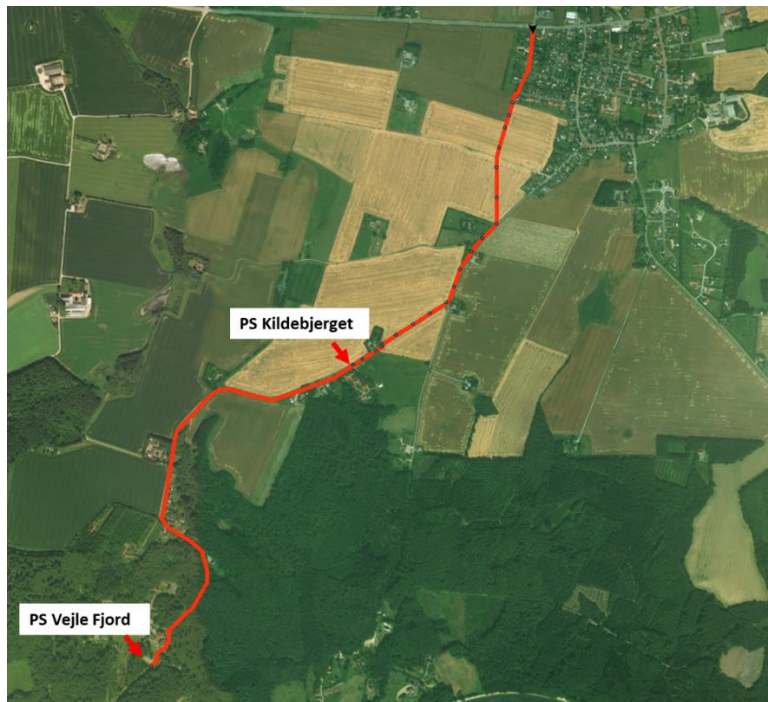


Fig. 19 Model af kloaksystemet Kildebjerg.

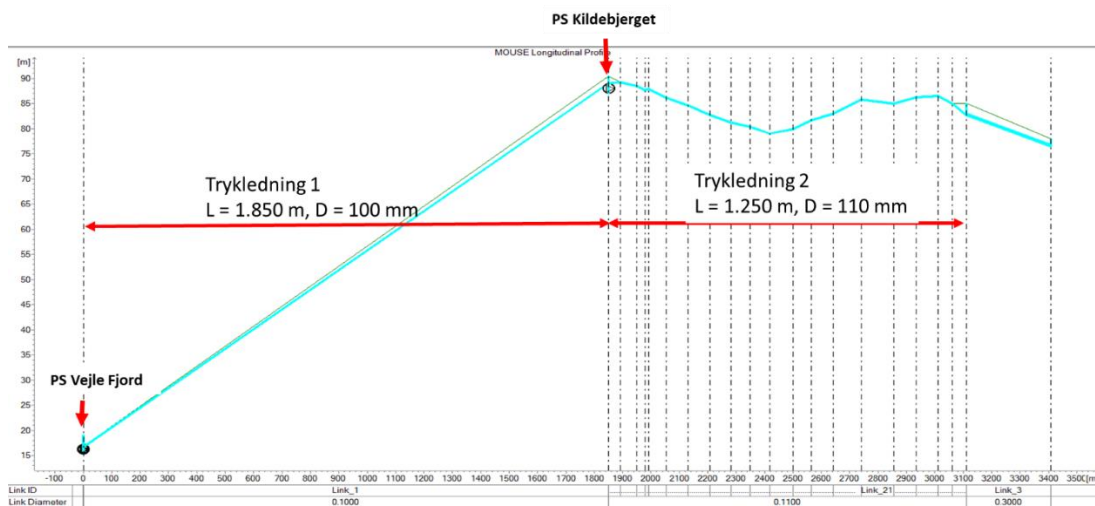


Fig. 20 Kildebjerg: Længdeprofil af hovedledningen og to pumpestationer

Modellen er hydraulisk kalibreret mod de registrerede pumpeflows. Spildevandskarakteristika, primært indhold af organisk materiale (Total COD), er modelleret med en antaget "standard" værdi. MIKE URBAN WATS ECO Lab model anvender standardværdier for proceskonstanterne.

#### Arbejdsmappe 4

### Langtidstest af imprægnerede betonelementer i felten

I arbejdsplan 4 blev der gennemført feltforsøg, hvor behandlede betonelementer blev installeret i korroderende kloakbrønde. Under feltforsøgene blev der løbende udtaget prøver, som efterfølgende blev undersøgt for korrosion i laboratoriet på Aalborg Universitet. Herunder blev udviklingen i materialesvind og betonoverfladernes surhedsgrad undersøgt. Der blev installeret betonelementer hos tre vandselskaber blandt projektpartnerne og følgegruppen. Der blev bl.a. udvalgt lokaliteter, hvor der også var aktiviteter i projektets andre arbejdsplaner (Tabel 2 og Fig. 21).

Tabel 2. Oversigt over udvalgte lokaliteter, hvor der blev gennemført felttest af korrosionsbeskyttende behandling.

Lokalitet	Hos	Note
Nørre Lyngby Renseanlæg	Hjørring Vandselskab	Indløbsbygværk, hvor der er konstateret væsentlig korrosion
Gravitationsledning, Storager	Vejle Spildevand	Betonelementer installeret i tre brønde på korroderet ledningsstrækning ved Storager.
Juelsminde Renseanlæg	Hedensted Spildevand	Indløbsbygværk ved renseanlægget, som er designet til at afgasse svovlbrinte fra spildevandet. Testlokalitet for sulfid-sensor (AP2).
Pumpestation ved Kildebjerget	Hedensted Spildevand	Testlokalitet for sulfid-sensor (AP2). Modelopland i AP4.3.



Fig. 21 Betonelementer installeret i felten ved Nørre Lyngby Renseanlæg, Vejle, Juelsminde renseanlæg og ved pumpestationen "Kildebjerget" nær Stouby (Foto fra Nørre Lyngby Renseanlæg er fra Andersen og Nielsen (2018)).

Betonelementerne blev tilset flere gange i løbet af projektperioden og undersøgt for udviklingen af korrosion. Undersøgelserne viste bl.a., at betonelementernes overflade-pH udviklede sig meget inhomogent. Det blev observeret, at korrosionen typisk startede i hjørner eller ved punkter, hvor elementerne havde fysisk kontakt med den plastkasse de var installeret i (Fig. 22). Dette skyldes muligvis forbedret adgang til fugt i disse områder.



Fig. 22 Korroderende betonelementer før (t.v.) og efter (t.h.) påføring af pH-indikator.

Der blev observeret korrosion af betonelementerne på alle lokaliteter med undtagelse indløbet til Nr. Lyngby Renseanlæg. I det efterfølgende vises data fra forsøgene udført hos Vejle Spildevand. Dokumentation for de resterende undersøgelser kan findes i bilag med baggrundsdata.

Der var installeret betonelementer i tre brønde på en ledningsstrækning på cirka 200 m, hvor der var konstateret væsentlig betonkorrosion af det eksisterende ledningsnet. I gravitationsledningen blev der observeret et betydeligt materialetab for alle betonelementer ved den afsluttende kontrolvejning (Fig. 23). Dette var gældende for både behandlede og ubehandlede betonelementer, som i flere tilfælde mistede mere end 10% af den oprindelige masse (Fig. 24).



Fig. 23 Kontrolvejning af betonelementer efter fjernelse af korrosionsprodukter og tørring.

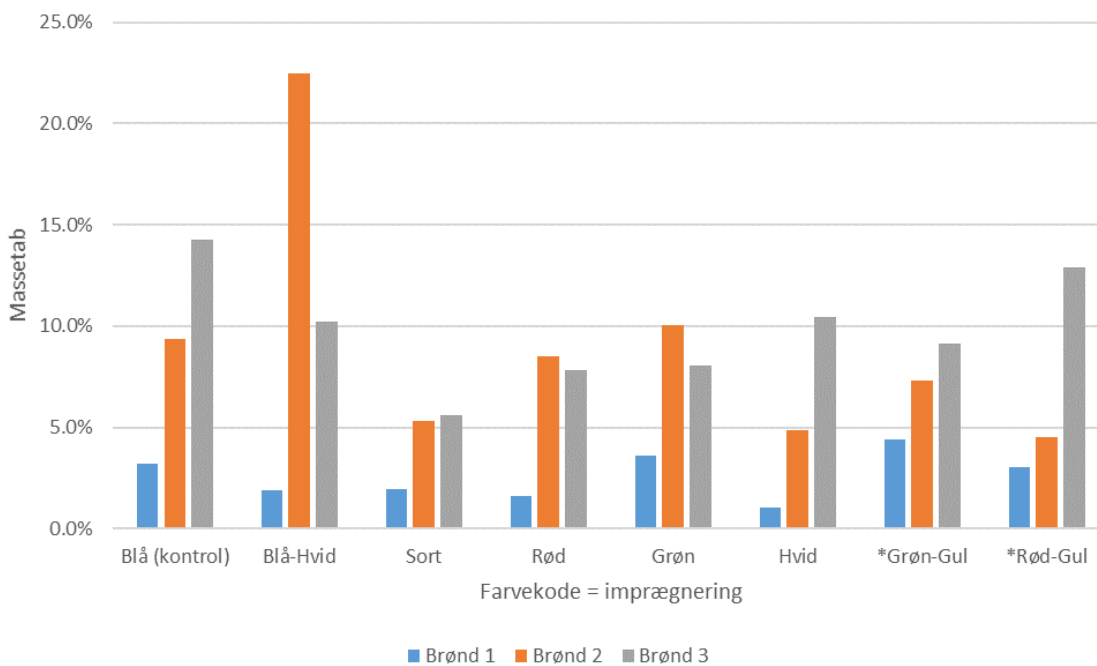


Fig. 24 Observeret massetab for de enkelte behandlinger i løbet af testperioden. Blå = ikke imprægneret kontrolprøve. Prøver markeret med stjerne (\*) var behandlet med både vandglas og silikonat.

I de tre brønde er svovlbrintebelastningen forskellig og der registreres forskellig massetab. For bedre at kunne sammenligne behandlede prøver med de ubehandlede kontrolprøver er dataene normaliseret i forhold til disse. En værdi på 100% svarer således til et massetab som er identisk med den ubehandlede kontrolprøve i samme brønd (Fig. 25).

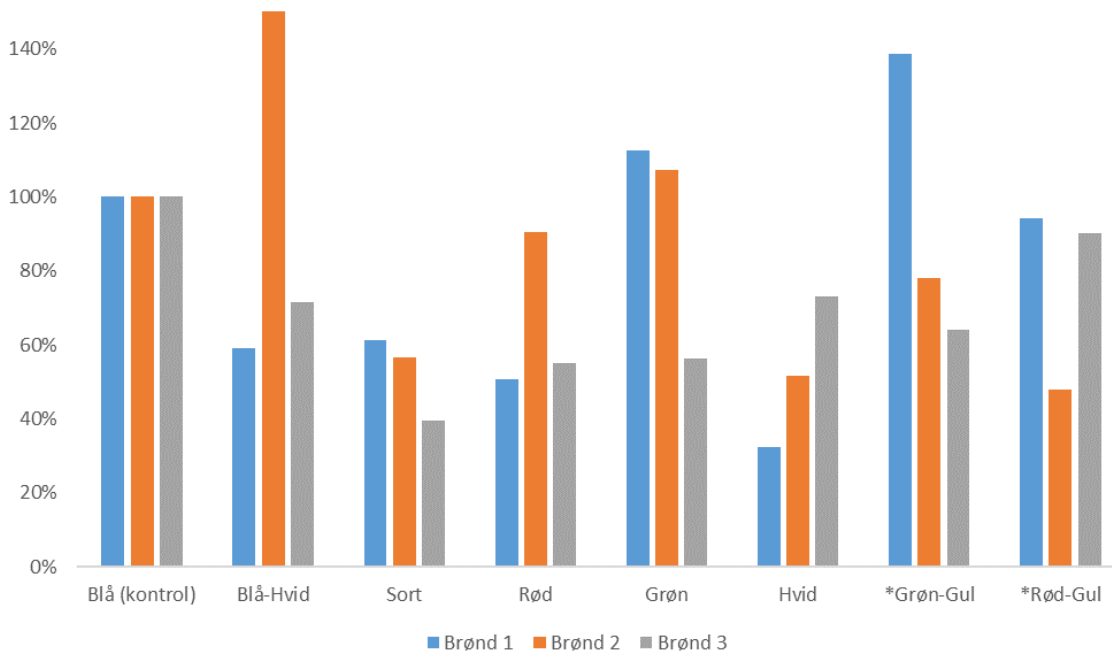


Fig. 25 Massetab for de enkelte behandlinger normaliseret i forhold til den ubehandlede kontrolprøve. Blå = ikke imprægneret kontrolprøve. Prøver markeret med stjerne (\*) var behandlet med både vandglas og silikonat.

Generelt blev der observeret mindre korrosion på de imprægnerede betonelementer i forhold til de ubehandlede kontroller. Dataene er dog behæftet med en betydelig variabilitet og for visse typer var effekten ikke statistisk signifikant. To af behandlingerne (sort og hvid farvekode) udviste en signifikant formindsket korrosion i løbet af testperioden. I gennemsnit var det observerede massetab for begge disse behandlinger 52% af massetabet for kontrollen. Tilsætning af silikonat vurderes ikke at gavne korrosionsbeskyttelsen.

Det vurderes, at imprægneringen ved forsøgenes afslutning i alle tilfælde var gennembrudt og derfor ikke længere havde en beskyttende effekt. De mest effektive behandlinger med vandglas antages således at kunne udskyde den initiale fase af korrosionsprocessen, men på længere sigt forventes det, at korrosionen af de behandlede elementer vil være af samme størrelse som for ubehandlet beton. Med andre ord er det ikke lykkedes at udvikle et produkt med den ønskede effekt.

Undersøgelserne har dog bidraget med vigtig ny viden om, hvilke faktorer der har betydning for korrosionsprocesserne. Dette vil på sigt bidrage til mere nøjagtige modeller til forudsigtelse af levetid for afløbsledninger udsat for betonkorrosion.

#### Brug af sensordata som styringsinput til kemikaliedosering

I forbindelse med arbejdsplanen har fokus med sensorarbejdet til dels været at understøtte modelbaserede doseringsundersøgelser (se nedenfor) og til dels at lave særskilte demonstrationer af sensorens anvendelighed som styringsinput til kemikaliedosering til svovlbrintebekæmpelse.

Arbejdet var planlagt til igangsættelse medio 2018, men på grund af forskellige udfordringer med 1) Prøvetagninger i Vejle Spildevand og sensorvaliditet/forbindelse på andre sensorer i forsyningen og 2) Udfordringer i forbindelse med Unisenses lancering af næste generation af sensorer blev vi nødt til at anmode om udskydelse af projektafslutningen til medio 2019 (et halvt års ekstra projekttid). Dette gav tilpas gode muligheder for udførelsen af målekampagner i foråret 2019 til at demonstrationsforsøgene kunne afsluttes.

Ved Vejle Spildevand blev en detaljeret måle- og modelleringskampagne udført i uge 11 og 12, 2019. Unisenses H<sub>2</sub>S sensor viste meget lave svovlbrintekonzentrationer i væsken i hele perioden, og dette blev bekræftet af modellens forudsigelser (se mere nedenfor). Det ville have været godt at kunne køre model- og sensorsammenligninger over en længere periode – f.eks. henover en tør sommerperiode, men inden for det allerede udskudte projektforsøb var dette desværre eneste mulighed. DHIs modeller er dog også bekræftet i forhold til Unisenses sensor i forbindelse med arbejdet i arbejdsplanke 3, hvor der blev eftervist en fin korrelation mellem sensormålinger og modelforudsigelser (se ovenfor).

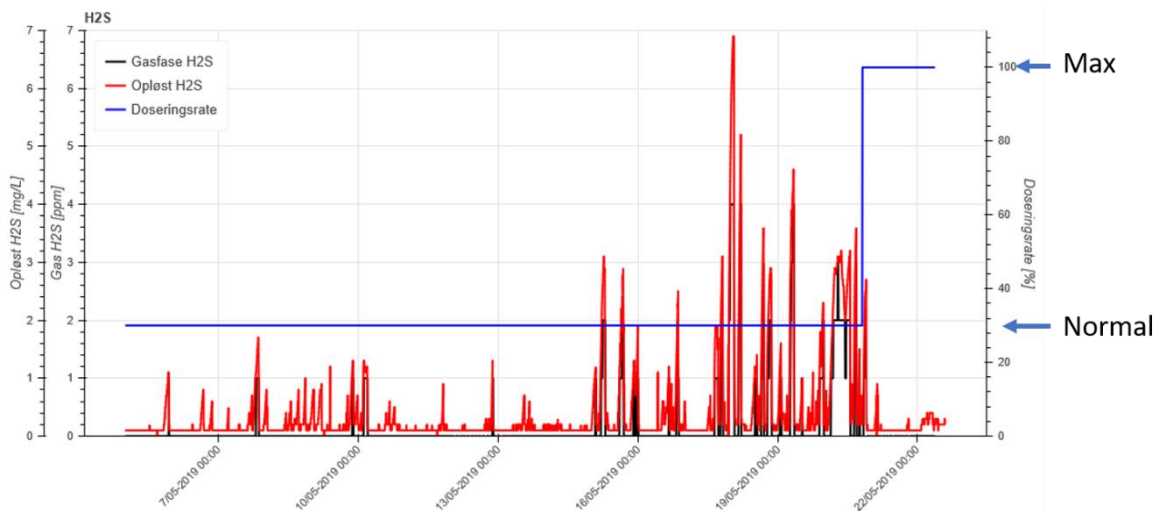


Fig. 26 Doseringsforsøg med Unisenses H<sub>2</sub>S sensor ved Kildebjerget i Hedensted Spildevand

I sidste fase af projektet er der desuden blevet lavet en række eksperimenter med Unisenses H<sub>2</sub>S sensor og dosering ved Hedensted Spildevand. Fig. 26 viser et eksempel på data fra sådanne eksperimenter. Den røde kurve er data fra Unisenses sensor, den sorte kurve er data fra en standard gasfase H<sub>2</sub>S-sensor, og den blå kurve viser doseringsstrategien i forskellige perioder.

Der er flere ting som er værd at lægge mærke til i Fig. 26:

- Gasfasemålingerne (sort) og væskefasemålingerne (rød) følges generelt fint ad i eksperimentperioden. Dette passer godt med valideringsforsøgene foretaget i arbejdsplanke 2
- Det er tilfældigt at skaleringsfaktoren mellem gas- og væskemålinger her netop er endt tæt på et 1-tal (1 ppm i gasfase svarer til 1 mg/L opløst H<sub>2</sub>S). Faktisk er dette en ekstrem lav måling i gasfasen i forhold til det forventede. Dette passer dog med at Hedensted Spildevand på det opsatte målested har installeret aktiv ventilation med udsugning gennem et kul/UV-filter for at bekæmpe massive lugtproblemer. Den aktive ventilation bevirker at al frigivelse af svovlbrinte fra væsken meget hurtigt transporteres væk hvorved det bliver meget svært at få et overblik over problemets omfang ved må-

linger i gasfasen. De viste målinger i grafen er tæt på detektionsgrænsen (1 ppm) mens væskefase-målingerne ligger langt højere (her er detektionsgrænsen 0.1mg/L). Ved ligevægt mellem gas- og væskefase svarer 1mg/L til omkring 300ppm (afhængigt af temperaturen). Tiltaget med aktiv ventilation og lugtjernelse har i høj grad løst lugtproblemerne lokalt, men som væskefasemålingerne viser er der stadigvæk meget høje sulfidmængder opløst i spildevandet som potentielt kan give yderligere lugt- og korrosionsproblemer nedstrøms fra målestedet.

- Det viste eksperiment viser med tydelighed at det er en udfordring at lave konklusioner omkring doseringsstyring baseret på korte målekampanjer. Dataene i Fig. 26 strækker sig over mere end 2 uger, og i den første lange periode med "normal dosering" er der relativt store variationer af svovlbrinteindholdet i spildevandet. Udover de normale døgnvariationer pga. forskellige opholdstider for spildevandet spiller faktorer som nedbør/indsivning, temperatur og variationer i belastning fra f.eks. industri store roller i variationerne. Særligt sidstnævnte gør det svært at lave modelforudsigelser af svovlbrintemængderne, og målingerne ved Kildebjerg i Hedensted Spildevand er netop et eksempel hvor spildevandet fra et spa-resort/hotel udgør en kilde til store uforudsigelige variationer.
- Sensorens evne til at følge svovlbrintemængden som funktion af dosering er demonstreret i sidste del af forsøget, hvor doseringen skrues op på fuld styrke, og svovlbrintesensoren derefter måler tæt på 0mg/L opløst svovlbrinte.

Doseringsstyringseksperimenterne ved Hedensted Spildevand fortsætter efter udløb af det VUDP-støttede projekt, og det forventes derfor at der vil komme en yderligere publikation af resultaterne senere i 2019.

#### MIKE URBAN Model Kildebjerg: Demonstration af svovlbrinte-bekæmpelse

Følgende metoder for bekæmpelse af svovlbrinte demonstreres:

- Tilsætning af  $\text{NO}_3\text{N}$
- Tilsætning af jern ( $\text{Fe}^3$  og/eller  $\text{Fe}^2$ ) – nedfældning
- Forøgelse af pH-tallet ved tilsætning  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  eller  $\text{NaOH}$
- Tilsætning af ilt

#### Forhøjelse af pH

Sulfid i spildevandet findes i to former: dissocieret og molekylært. Molekylært sulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ) kan afgasse og skabe problemer for mennesker (lugt, forgiftning) og infrastruktur (kraftig korrosion)

Forhold mellem de to sulfid-former styres af pH. Ved højere pH, falder andel af den flygtige  $\text{H}_2\text{S}$ , dvs. afgangning reduceres.

Spildevandets pH-tal kan forøges ved tilsætning  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  eller  $\text{NaOH}$ . Formålet er at reducere afgangning af sulfid ved steder hvor den skaber gener.

Ulempen ved denne metode er at problemet flyttes nedstrøms, hvor pH kan falde igen pga. blanding med andre vandstrømme eller pga. kemiske processer. Dermed vil afgangning bare blive flyttet længere nedstrøms.

En for høj pH-tal kan påvirke renseprocesserne.

#### Tilsætning af ilt

Sulfid bliver kun dannet ved anaerobe tilstande, dvs. når al ilt i spildevandet er brugt af igangværende processer. I trykledningerne er det manglende kontakt af vandet med atmosfæren (ilt), der gør at sulfid bliver dannet.

Lavt indhold af ilt kan også forekomme i kloakker med langsomt, relativt dybt flow, ved høje temperaturer og ved høje koncentrationer af biologiske stoffer i spildevandet.

Dannelse af sulfid kan bekæmpes med indblæsning af luft (ilt) i iltfattigt spildevand. Dette forsinker etablering af anaerobe forhold og reducerer eller forhindrer dannelse af sulfid.

Ilt bør tilsættes opstrøms de kritiske strækninger.

Ulemperne ved denne metode er:

- Begrænset virkning,
- Bruger masser af energi,
- Omkostninger.

#### Tilsætning af $\text{NO}_3\text{-N}$

Sulfid kun bliver dannet ved anaerobe tilstande, dvs. når al ilt i spildevandet er brugt. I trykledningerne er det er manglende kontakt af vandet med atmosfæren (ilt), der gør at sulfid bliver dannet.  $\text{NO}_3\text{-N}$  erstatter ilt, sådan at ved anaerobe forhold de biologiske processer forsætter of dæmper (forhindrer) produktion af sulfid.

$\text{NO}_3\text{-N}$  bør tilsættes opstrøms de kritiske strækninger.

Ulemper ved denne metode er:

- Residual  $\text{NO}_3\text{N}$  kan påvirke rensprocesserne,
- Omkostninger.

#### Tilsætning af jern ( $\text{Fe}^3$ og $\text{Fe}^2$ )

2-valent jern  $\text{Fe}^2$  binder sulfid fra spildevandet til jernsulfid  $\text{FeS}$  som bundfælder i form af små korn.

Man kan tilsætte både  $\text{Fe}^{2+}$  og  $\text{Fe}^{3+}$ , da  $\text{Fe}^{3+}$  reduceres til  $\text{Fe}^{2+}$  når den kommer i vandet.

Jern kan tilsættes både før og efter kritiske strækninger.

Ulemper:

- Sedimentering af  $\text{FeS}$ ,
- Omkostninger.

#### Kommentar

Ovenstående analyser har demonstreret potentialet af WATS MIKE ECO Lab model som et værktøj for analysen af forskellige aspekter af sulfid-problematikken i kloaksystemerne:

- En bedre forståelse af årsag (design, operationelle forhold) og konsekvenser (sulfid dannelse) i kloaksystemerne
- En meget detaljeret, dynamisk beskrivelse af komplekse processer og sammenhæng
- Et potent analyseværktøj for diagnosticering af aktuelle problemer med sulfid, samt for design og dokumentation af forskellige tiltag i sulfid-bekæmpelse.



### MIKE URBAN Model Vonge-Kollemorten-Give: Beskrivelse

Modellen er vist i Fig. 27 og Fig. 28.

Modellen inkluderer kloaksystemerne i Sdr.Tinnet, Vonge, Kollemorten By, Sejrup og delvis i Give. Disse kloaksystemer betjener relativt lille befolkning og noget industri, men er udstrakt over et stort område. Afstand mellem yderpunkterne i det modellerede netværk er næsten 17 km.

Modellen indeholder syv pumpestationer som sikrer at spildevandet fra lokalnetværk transporteres over det bakkede terræn mod rensningsanlæg. Trykledningerne langs hovedtransportretning er hhv. 4.000 m, 5.000 m og 3.800 m lange, heraf nogle kortere strækninger løber gravitationelt, dvs. med fri overflade.

Modelleringsstudiet fokuserer på strækningen Vonge – Kollemorten, hvor der er lavet prøveudtagninger og sulfid målinger.

Belastningen af systemet består af spildevand, indsvivning og overfladevand. Da sulfid problematikken er aktuell ved lave hydrauliske belastninger (dvs. lange opholdstider) er belastningen med overfladevand ikke blevet fokuseret på.

Indsvivning af grundvandet repræsenterer en betydelig del af den hydrauliske belastning og "hjælper" med at reducere eller helt fjerne problemerne forbundet med sulfid i vinterhalvåret. Det er påvist at efter en længere våde periode (marts 2019), indsvivning udgør ca. 80% af den samlede hydraulisk belastning, og den aftager meget langsomt, over flere uger.

I tørre perioder som fx i juni-juli 2018, andelen af indsvivning falder til ca. 25% af den samlede hydrauliske belastning. Det er i disse situationer hvor sulfid forekommer.

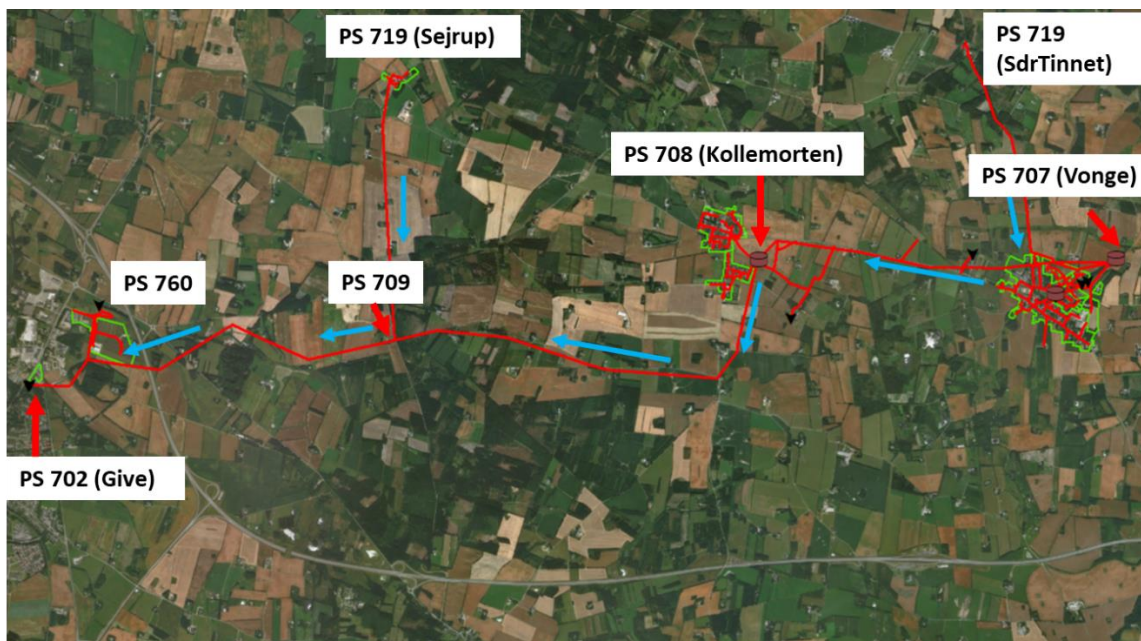


Fig. 27 Model af kloaksystemet Vonge-Kollemorten-Give. De blå pil indikerer hovedflowretning.

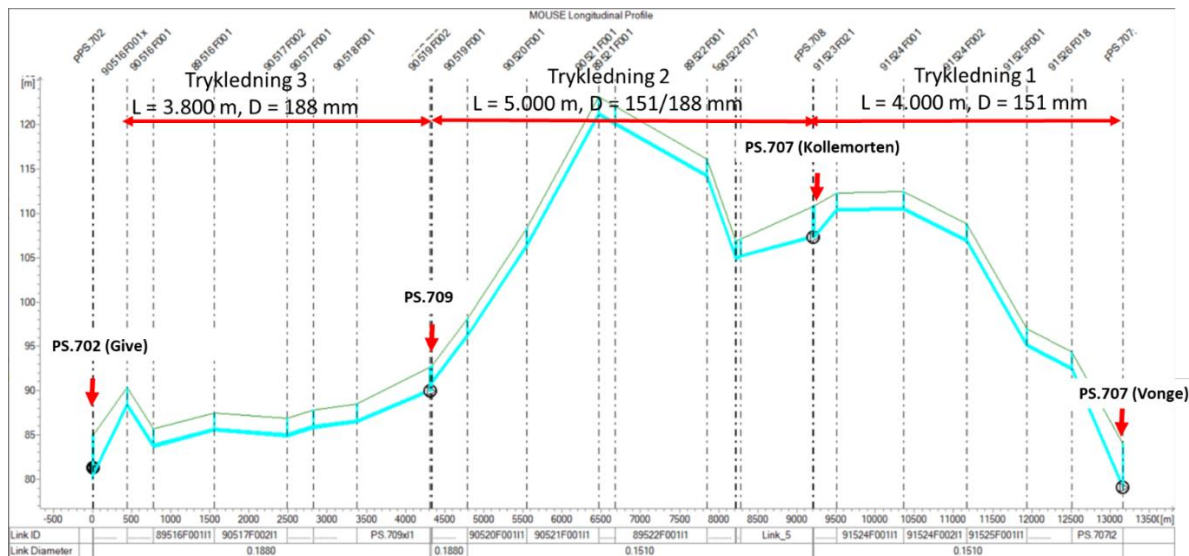


Fig. 28 Vonge-Kollemorten-Give: Længdeprofil af hovedledningen med fire pumpestationer. Afstand fra Vonge til Give er ca. 13,3 km og størstedelen af ledningen er under tryk.

### MIKE URBAN Model Vonge-Kollemorten-Give: Simulerings scenarios uden tilsætning af kemikalier

Mængden af indsivningsvandet er blandt de afgørende faktorer for svovlbrinte-situationen i dette system. Indsivningen er sæson-betinget og er tæt forbundet med jordfugtighed og højden af grundvandspejlet.

Typisk er høje mængder af indsivningsvandet til stede i vinterhalvåret, hvor det udgør lang den største del af hydraulisk belastning. Til gengæld, i løbet af længere tørre perioder i sommerhalvåret, mængden af indsivningen falder og relativt dominerende belastning er spildevandet.

Tilløbet af overfladevandet er betinget af regn hændelser og kan forekomme over hele året.

Mht. sulfid dannelse, dette skaber to forskellige "regimer":

- Vinter- og regnvejrs regime, med høj vandføring og lav/ingen risiko for sulfid dannelse
- Sommer tørvejrs regime, med lav vandføring og høj risiko for sulfiddannelse.

I høj-risiko perioder er variableerne som lang opholdstid, høje spildevandskoncentrationer og relativt høje temperatur med til at skabe kritiske forhold, typisk i lange trykledninger.

Omvendt, i lavrisiko perioder med høj vandgennemstrømning er opholdstiderne korte, koncentrationerne er lave, og temperatur er typisk lav.

Paradoksalt, er indsivningen, som ellers er uvedkommende i kloaksystemet, med til at minimere eller helt fjerne risici der er forbundet med sulfiddannelsen.

For at kortlægge situationen i disse flowregimer, er der simuleret to repræsentative scenarios:

1. Sommer tørvejrsscenario, svarende til situationen i juni-juli 2018. Efter en længere tørkeperiode er mængden af indsivningsvand reduceret til minimum
2. Vinter scenario, svarende til situationen i marts 2019. Efter en historisk våd periode, er mængden af indsivningsvand høj.

For disse to scenarier er mængderne af spildevand og indsivning regnet på basis af de registrerede pumpeflows og mængden af solgte vand til tilsluttede forbrugere.

Resultaterne for de simulerede scenarier er analyseret med fokus på strækningen (trykledningen) fra PS707 (Vonge) mod PS 708 (Kollemorten).

Simulering af systemets operation under tørke-forholdene viser meget klart sammenhængen mellem årsag (lange opholdstider og udvikling af anaerobiske forhold i trykledningerne) og konsekvenser (høje sulfid koncentrationer i nedstrøms del af trykledningerne og H<sub>2</sub>S afgang). Resultaterne matcher forventningerne for udviklingen af situationen uden kemikalietilsætning.

I "Vinter" scenario, en høj indsivning af grundvandet og tilmed høj gennemstrømning af vandet gennem systemet og "fortynding" af spildevandet, samt lave temperaturer, resulterer i en helt anden situation end i tørkeperioden. Med relativt korte opholdstider selv i de lange trykledninger, forbliver ilt koncentrationerne i hele systemet høje nok for at forhindre sulfiddannelse. Modellen simulerer en sulfid-fri operation af systemet uden at kemikaliedo-  
sering er aktiveret. Dette matcher driftserfaringerne og sulfidmålingerne (der er ingen sulfid målt) i simuleringsperioden.

#### MIKE URBAN Model Vonge-Kollemorten-Give: Simulering af svovlbrinte bekæmpelse vha. tilsætning af kvælstof

Tilsætning af kvælstofholdige stoffer er simuleret for at demonstrere effekten af forskellige tilsætning strategier, mht. optimering af mængden af tilsætningsmaterialet og mulige besparelser.

Der er simuleret tilsætning af N-NO<sub>3</sub> (nitrat). Fx, det kommercielle produkt Nutriox indeholder 45% opløsning af kalciumnitrat Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Det betyder at produktet indeholder ca. 7.5% kvælstof (minimum), dvs. ca. 33% N-NO<sub>3</sub> opløst i vand.

Effekten af de øvrige deklarerede ingredienser i Nutriox (phosphorus 10 ppm, fluorine 50 ppm). Calcium betragtes som inert.

Flydevægt: 1.42 kg/L

N-NO<sub>3</sub>:  $0.33 * 1.42 = 469$  g/L

Tilsætning af nitrat er modelleret som tilsætning af Nutriox med et doseringsanlæg (modelleret som en pumpe) ved PS707. Følgende doseringsstrategier er simuleret:

1. Konstant dosering i pumpeumpen PS707.  
Denne metode anvendes i virkeligheden. Med doseringsanlæg indstillet til 28 mL/min Nutriox (ca. 40 L/døgn)
2. Reaktiv dosering på basis af måling af svovlbrinte i vandfasen i trykledningen.

Doserings anlægget aktiveres hvis sensoren registrerer begyndende forekomst af svovlbrinte i trykledningen (0,1 mg/L). Evalueringen baseres på en middelværdi i løbet af 5 minutter. Doseringens pumpekapacitet er det samme som ved konstant dosering. Doseringspumpen aktiv kun når pumpestationen er aktiv, dvs. når vandet i trykledningen er i bevægelse.

Simulering af  $\text{NO}_3\text{-N}$  tilsætning viser at det er en effektiv metode for hindring af sulfid-dannelse. Modellen har reproduceret den faktiske operation, med en konstant tilsætning af  $\text{NO}_3\text{-N}$  (i form af Nutriox). Resultaterne viser en 100% inhibition af sulfid i trykledningen.

På grund af lav hydraulisk belastning, tager det ca. 18 timer efter aktivering af doseringsanlægget, for at helle trykledning er "befriet" af tidligere dannet sulfid. Med den aktuelle tilsætningsmængde, er der en relativ stor koncentration af nitrat i vandet ved udløbet af trykledningen ved PS 708 (Kollemorten). En del af den vil blive "brugt" i nedstrøms del af systemet (mod Give) som effektivt værn mod sulfid, men der vil sandsynligvis være nogen residual koncentration ved indløb til rensningsanlægget. Dette "spild" kan forhindres med en mere fleksibel doseringsstrategi.

Simulering af reaktiv  $\text{NO}_3\text{-N}$  tilsætning på basis af sensor målinger og indsprøjtning direkte i trykledningen har demonstreret modellens kapacitet for at dokumentere meget detaljeret og præcist effekterne af en ændret doseringsstrategi med en skrivebordsstudie.

I det aktuelle eksempel, er der demonstreret et stort potentiale for at optimere doseringen.

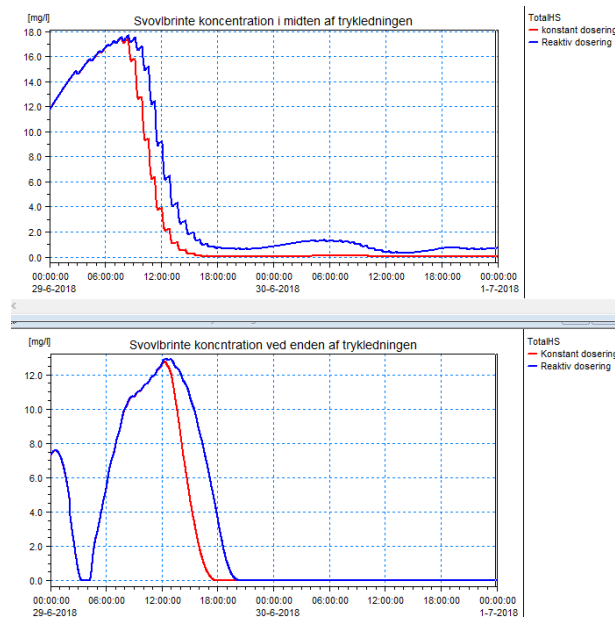


Fig. 29 Simuleret koncentration af totalt sulfid ved to forskellige steder i trykledningen Vonge -> Kollemorten, med konstant  $\text{NO}_3\text{-N}$  dosering (rødt) og med reaktiv  $\text{NO}_3\text{-N}$  dosering (blåt). Effekten af den tilsatte  $\text{NO}_3\text{-N}$  i midten af trykledningen ved reaktiv dosering er ikke 100% pga. lave koncentrationer af  $\text{NO}_3\text{-N}$ , men ved enden af trykledningen er residual svovlbrinte afgasset. En bedre resultat kunne opnås ved at optimere doseringen yderligere, fx ved at forøge doseringspumpekapacitet. Det vil resultere med større effektivitet i svovlbrinte inhibition, stadig med en markant lavere forbrug af tilsatte kemikalier.

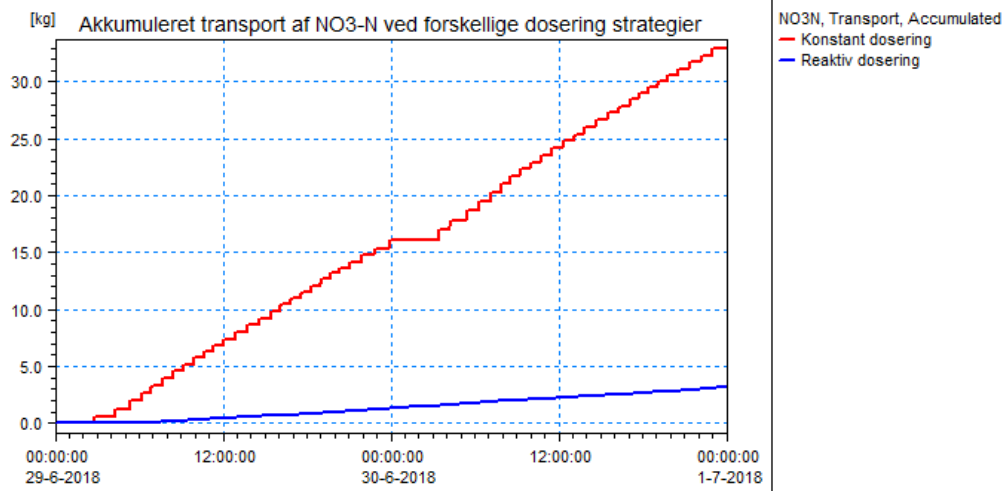


Fig. 30 Effekten af reaktiv dosering på forbruget af Nutriox (NO<sub>3</sub>-N) illustreres ved at sammenligne akkumuleret transport af NO<sub>3</sub>-N ved begyndelse af trykledningen for konstant dosering (rødt) og reaktiv dosering (blåt). Det simulerede forbrug af NO<sub>3</sub>-N ved reaktiv dosering er ca. 10 gange mindre, mens effekten på svovlbrinte inhibition er kun marginalt svagere. En del af den viste besparelse ved reaktiv dosering kan tilskrives en lavere dosering der ikke tager hensyn til svovlbrintebekæmpelse længere nedstrøms i systemet. Den faktiske effekt af reaktiv dosering slår igennem den automatiske kontrol af doseringen på basis af sensormålingerene.

## Arbejdspakke 5

Arbejdspakke 5 har været gennemgående i projektet (se Fig. 1), og selvom det direkte timeforbrug i arbejdspakken har været relativt lav i forhold til de andre arbejdspakker, har målsætningerne med pakken – nemlig løbende dialog og formidling – været opfyldt gennem arbejdet i de andre arbejdspakker. Resultaterne opnået i arbejdspakken er allerede beskrevet i afsnit 4.3 om formidling, og her er det blot på sin plads at fremhæve det gode samarbejde, der har været med ERFA-gruppen, som har givet konstruktive feedback undervejs i projektet.

## 5.4 Konklusion

Projektet har succesfuldt opnået målene med at afprøve nye teknologier og demonstrere både behandlingsløsninger, målemetoder og modelleringsmuligheder. Som i mange andre demonstrationsprojekter viser det sig nogle gange at dele af de ting der har set lovende ud på prototypestadiet er knap så lovende når de møder virkelighedens hårde verden. Særligt i det hårde kloakmiljø, som har været temaet her i projektet.

For den testede imprægneringsteknologi til betonrør har dette betydet at de udviklede og testede metoder ikke har været interessante at forfølge videre efter projektet. Dette betyder dog langt fra at denne del af projektet har været uden værdi, da det jo har afklaret hvilke muligheder og begrænsninger der ligger i disse teknologier, og det er projektgruppens håb at denne rapport kan være med til at sikre at andre teknologiudbydere og forsyninger kan lære af netop disse afklaringsforsøg der har været gennemført. Samarbejdet mellem firmaet Bollerup Jensen, den akademiske partner Aalborg Universitet og forsyningerne har givet et godt interdisciplinært samspil til at få lavet disse afklaringer.

Demonstrationen af nye sensorteknologier har også været igennem en del udviklingsrunder, hvor umiddelbart lovende teknologiske løsninger har vist sig at skulle modificeres for at kunne holde til det barske miljø i kloakkerne. Den teknologiske videreudvikling af sensoren er foregået separat i andre sideløbende projekter, mens fokus i nærværende VUDP projekt har været på demonstrationsforsøg. Unisense er endt med en sensorløsning som er klar til markedet, og projektet har derfor været en rigtig god platform til at eftervise brugbarheden af teknologien, hvilket fremadrettet vil blive brugt i Unisenses eksportaktiviteter.

DHIs modelværktøj er blevet videreudviklet til nu udover at håndtere hydrauliske forhold i kloakmodelleringer også at kunne tage de kemisk/biologiske forhold med i betragtning ved forudsigelser og optimeringer af svovlbrinteproblemer og -behandlingstiltag.

Det har været af enorm stor værdi for de industrielle parter i projektet at der har været stor velvillighed og deltagelse fra de deltagende forsyningers side. Muligheden for i en tidlig fase at få afprøvet nye løsningsmuligheder er uvurderlig i udviklingsprojekter, og ligeså er de gode demonstrationsresultater som er nødvendig i den efterfølgende udrulning af produkter på verdensmarkedet. På tilsvarende vis har det været af stor nytte at have en DANVA ERFA-gruppe som følgegruppe til projektet, da det har givet anledning til løbende diskussioner og refleksioner. Det kan klart anbefales at se på mulighederne for lignende konstellationer i andre fremtidige projekter.

---

## 6 Litteraturliste

- Andersen, M., & Nielsen, L. (u.d.). *Undersøgelse af vandglasbaseret imprægnering af beton som korrosionsbeskyttendemiddel. Kandidatspeciale i miljøteknologi ved Aalborg Universitet.*
- Cline, J. D. (1969). Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnology and Oceanography*(3), s. 1939-5590.
- DHI. (2019). *MUDP – Kortlægning, måling og bekæmpelse af svovlbrinteproblemer: Dynamisk modellering af svovlbrinte i kloaksystemer. Teknisk rapport.*
- DHI. (2019). *WATS – Wastewater Aerobic/anaerobic Transformations in Sewers, MIKE ECOLab template – Scientific Documentation.*
- DS 280:1976. (1976). *Bestemmelse af sulfid i spildevand.* Dansk Standard.
- Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., & Nielsen, A. H. (2013). *Sewer Processes. Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks* (2nd edition udg.). CRC press.
- Miljøstyrelsen. (1998). *2-Deoxy-D-glucose i bekæmpelsesmidler til byggematerialer. Miljøprojekt, nr. 424 .*
- Nielsen, A. H. (2013). *Protocol for analysis of total sulfide in aqueous samples.* Aalborg: AAU.
- Unisense hjemmeside. (2019). Hentet fra <http://www.unisense.com/H2S/>.