

16. juni 2010

Vordingborg kommune
Valdemarsgade 43
Postboks 200
4760 Vordingborg**Ansøgning om tilladelse til ændring af vandbehandling
på Kalvehave vandværk AMBA.**Indledning

På vegne af Kalvehave vandværk AMBA anmodes Vordingborg kommunes kommunal bestyrelse hermed om tilladelse til ændring af den eksisterende vandbehandling, jf. lov om vandforsyning mv. § 21.

Ændringen omfatter tilsætning af brintperoxid (H_2O_2) til svovlbrinteholdigt grundvand.

Formål

Formålet med ændringen af vandbehandlingsanlægget er, at formindske energiforbruget i vandbehandlingen og at eliminere tekniske problemer som følger af kraftig kalk udfældning på ledningsnettet.

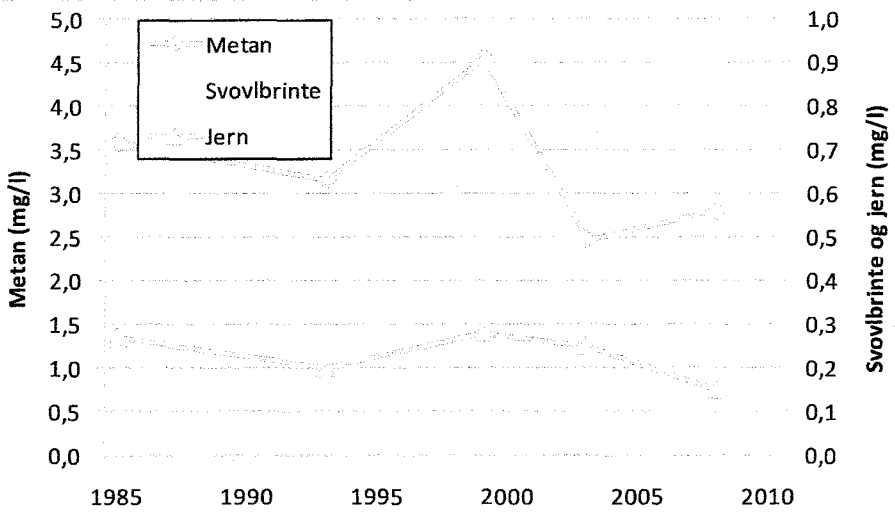
Baggrund

Kalvehave Vandværk AMBA har en indvindingstilladelse på 125.000 m³/år og udnytter omkring 100.000 m³. Vandværket på Lars Hansvej anvender i dag to indvindingsboringer (kalkmagasin) som begge har væsentlige indhold af den skadelige luftart metan.

Indvindingsboring nr. 2 (DGU 226.682) har desuden et væsentligt forhøjet indhold af svovlbrinte (se figur 1). Luftarten svovlbrinte er meget skadelig pga. lugtgener, giftighed, korrosionsproblemer og æstetiske problemer med slimdannende svovlbrinteoxiderende bakterier.

Metan og svovlbrinte fjernes i den nuværende vandbehandling med kraftig luftindblæsning på et enkelttrin sibundsplade anlæg (INKA anlæg). Fjernelse af svovlbrinte kræver en meget kraftig luftindblæsning pga. stoffets store vandopløselighed.

I anlægget anvendes et luft/vandforhold på op til 300 Nm³/m³ vand hvilket bidrager med et stort energiforbrug på op til 0,15 kW/m³. INKA systemet er ufleksibelt, da det uafhængigt af vandmængden kræver en høj luftindblæsning for at undgå at vandet falder igennem sibundspladen.



Figur 1. Indholdet af metan, svovlbrinte og jern i indvindingsboring nr. 2 (DGU 226.682)

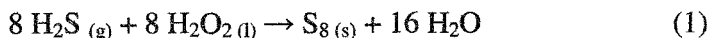
Den kraftige luftindblæsning har den bivirkning, at den fjerner en væsentlig del af grundvandets naturlige indhold af CO_2 . Dette får drikkevandets pH til at stige og gør vandet stærkt kalkfældende. Kalvehave Vandværk AMBA har gennem en årrække observeret omfattende udfældninger af kalk i ledningsnettet. Disse kalkudfældninger giver problemer i forbindelse med udskiftning og reovering af rørforbindelser og installationer, hvor store mængder af kalk frigøres. I de senere år har kalkudfældning også givet anledning til væsentlige driftsproblemer i vandmålere – f.eks. manglende tryk på forbrugssiden, væsentlig forhøjet udskiftningsfrekvens, samt forkerte målinger og dermed også forkerte forbrugsopgørelser.

Der er gennemført en undersøgelse af vandbehandlingen på Kalvehave Vandværk AMBA (Notat om ”Kalkudfældninger på Kalvehave Vandværk” vedlagt dette brev) som viser, at kalkudfældning primært forekommer i ledningsnettet. Kalkudfældningen skyldes den kraftige luftindblæsning

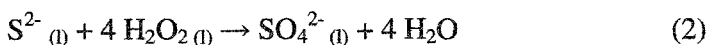
Kalkudfældningen i ledningsnettet er i denne undersøgelse blevet vurderet til ca. 500 kg/år. De særlige problemer med kalkudfældninger hænger sammen med de kunststofmaterialer (primært PE), der er anvendt til ledningsnettet. Rørvæggen er fleksibel, men det er kalkudfældningerne ikke og derfor kan trykstød og forbrugsvariationer fremkalde tab af stumper af kalk ud i det ledningsførte vand.

Teknisk grundlag for svovlbrinte fjernelse ved tilsætning af brintperoxid
Svovlbrinte er meget opløselig i vand, hvilket gør den vanskelig at fjerne med luftindblæsning – ved $10\text{ }^\circ\text{C}$ og 1 atm. partialtryk kan der opløses 5400 mg/l.

Opløst svovlbrinte (H_2S) er en ret svag syre med en pK_s -værdi på 7,05 og ved normale pH værdier dominerer de opløste specier H_2S og HS^- . I svovlbrinte forefindes svovl i oxidationstrin -2. Ved neutral pH vil brintperoxid oxidere svovlbrinte til elementært svovl eller sulfat via den nedenstående reaktion:



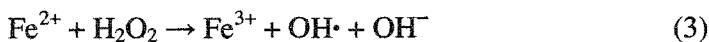
Der produceres ikke syre ved reaktion (1) som ved stuetemperatur foregår ved halveringstider i størrelsesorden 5 minutter. Ved lidt højere pH værdier oxideres svovlbrinte til sulfat via flg. reaktion:



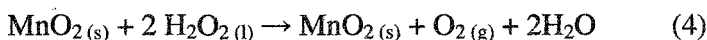
Reaktion (2) er meget hurtigere end reaktion (1) men forbruger til gengæld også 4 gange så meget brintperoxid. Ved pH værdier ved 7,0 og lige over (som er relevant for DGU 226.682) dominerer reaktion (1).

Tilstedeværelse af jern (Fe^{III}) katalyserer reaktion (1) – således vil tilstedeværelse af jernoxid belægninger i rør, beholdere og filtre virke accelererende på reaktionen.

Brintperoxid er et kraftigt oxidationsmiddel som reagerer det meget hurtigt med opløst jern (Fe^{2+}). Reaktionen mellem brintperoxid og opløst jern har en sideordnet reaktion, som også kaldes Fentons reagens der producerer hydroxyl radikaler ($\text{OH}\cdot$) der har et kraftigt oxidations potentiale:



Brintperoxid reagerer ikke med hverken ammonium (NH_4^+) eller opløst mangan (Mn^{2+}). Dog virker udfældet manganoxid (MnO_2) som en effektiv katalysator på nedbrydningen af brintperoxid



Grundvandets indhold af uspecificeret ikke-flygtigt organisk stof (NVOC) vil formentlig også bidrage med et lille forbrug af brintperoxid.

Til denne ansøgning er der vedlagt flg. supplerende litteratur og henvisninger:

Hoffmann, M.R. (1977): Kinetics and Mechanism of Oxidation of Hydrogen Sulfide by Hydrogen Peroxide in Acidic Solution. *Environmental Science and Technology*, 11, (1), pp. 61 – 66

Website US Peroxide (kommerciel):

<http://www.h2o2.com/industrial/applications.aspx?pid=105&name=Sulfide-Oxidation>

Teknisk beskrivelse af svovlbrinte tilsætning

På baggrund af den udførte undersøgelse og de praktiske forhold omkring de planlagte installationer på vandværket er det konkluderet, at det er muligt at fjerne svovlbrinte specifikt ved at tilsætte brintperoxid (H_2O_2) til det reducerede grundvand før det ledes videre til vandbehandlingen. Det fremgår af figur 1 at indholdet af opløst jern er begrænset (< 0,3 mg/l) og dermed vil der kun være et lille baggrunds forbrug af brintperoxid.

Brintperoxid i teknisk kvalitet 35 % w/w tilsættes vha. selvudluftende membran doseringspumpe med modtryksventil og anti-sifon. Brintperoxid vil dekomponere over tid til vand og ilt og kan derfor udvikle små luftbobler der kan give problemer i simple membrandoseringspumper.

Der tilsættes 1 – 2 mol H_2O_2 pr. mol H_2S svarende til 3 - 6 g H_2O_2 (35 %) pr. m^3 ved de aktuelle koncentrationer. Der er altså tale om en meget lille mængde (3 – 6 ml pr. m^3) som bedst indblandes gennem en statisk mixer og styres flowproportionelt efter indpumpningens størrelse. Efter tilsætning ledes grundvandet gennem en beholder med 15 minutters opholdstid før blanding med andet grundvand.

Fjernelsen af svovlbrinte overvåges med en sulfid selektiv elektrode for at undgå underdosering. Tilsætningen af brintperoxid skal overvåges med flow-switch, redox elektrode og overvågning af ilt koncentrationen. Anvendelsen af brintperoxid til svovlbrinteoxidation fører til dannelse af kolloide svovlpartikler og derfor skal turbiditet overvåges i det behandlede vand.

Risikovurdering

Ændringen af vandbehandlingen med af en oxidant som brintperoxid giver anledning til en vurdering af de risici der vil være forbundet med en sådan vandbehandling. Flg. forhold er blevet analyseret:

1. Kvalitet af de anvendte kemikalier
2. Risikovurdering af manglende dosering eller for lille dosering
3. Risikovurdering af overdosering
4. Risikovurdering af forurening med H_2O_2
5. Risikovurdering af biprodukter fra H_2O_2 tilsætning

Ad 1) Kvaliteten af de anvendte kemikalier

Det er væsentligt ved anvendelse af kemikalier til vandbehandling at kemikalierne har en høj renhed for at undgå utilsigtet tilsætning af uønskede stoffer som f.eks. tungmetaller. Nogle industrielle typer af brintperoxid har indhold af tin på ppm niveau. Pga. den store fortynding (i dette tilfælde en faktor 100.000) vil indhold af metaller eller andre urenheder på ppm niveau næppe være problematisk.

Ad 2) Risikovurdering af manglende dosering eller for lille dosering

Hvis doseringen af brintperoxid svigter pga. fejlfunktion af pumpe eller doseringsbeholder løber tør skal SRO systemet korrigere tilstanden. Dette gøres ved at overvåge doseringen af brintperoxid med flow-switch og overvåge mængden af svovlbrinte i proceslinien (med selektiv elektrode) efter ophold i reaktionstank.

Ad 3) Risikovurdering af overdosering

En fejl i doseringspumpe eller SRO system kan føre til overdosering af kemikalie og dermed for høje koncentrationer af brintperoxid. Et højt indhold af brintperoxid vil blive registreret af en redox elektrode som et forhøjet højt redox potentiale. Redox elektrodens indstilling kalibreres med teststrips for indholdet af brintperoxid.

Efterfiltrene har betydelige belægninger af mangan oxid fra den normale fjernelse af mangan fungerer som barriere overfor forhøjede indhold af brintperoxid. Nedbrydningen af brintperoxid jf. ligning (4) vil give forhøjede koncentrationer af ilt som registreres af iltelektroden. En væsentlig del af de forhøjede indhold af brintperoxid vil blive forbrugt af opløst jern i blandingsvandet, da indvindingsboring nr. 1 (DGU 226.652) har et væsentligt højere indhold af opløst jern.

Ad 4) Risikovurdering af forurening med H₂O₂ og arbejdsmiljø

Spild og andre uheld i forbindelse med håndtering og opbevaring af kemikaliedunke kan principielt føre til forurening af rentvandstank, recipient eller arbejdsskader. Normale forholdsregler med opstilling spildbakke, sikring af adgangsforhold mm. udformes i forbindelse med detailprojekt (arbejdspladsvurdering).

Ad 5) Risikovurdering af biprodukter fra H₂O₂ tilsætning

Tilsætning af brintperoxid vil føre til dannelse af biprodukter i form af delvis oxidation af organisk stof – primært pga. den såkaldte Fentons reagens – reaktion (3). Delvist oxideret organisk stof kan bidrage med et øget indhold af biologisk nedbrydeligt stof og dermed forøget kimtal. Da der er tale om meget begrænsede mængder af brintperoxid forventes der kun dannelse af små mængder af nedbrydningsprodukter og kimtallet forventes med god margen indenfor grænseværdierne.

Der er ikke rapporteret om dannelse af trihalomethaner (kendt fra tilsætning af klor) eller bromat (kendt fra tilsætning af ozon) ved anvendelse af brintperoxid alene. Brintperoxid anvendes til drikkevandsproduktion mange steder indenfor EU området (Frankrig, England, Tyskland, Holland) typisk i kombination med ozon og/eller UV.

Jeg står naturligvis til rådighed for kommentarer og yderligere uddybning.

Med venlig hilsen

AKTOR innovation

Henrik Aktor