

## **Fjernelse af svovlbrinte på Kalvehave Vandværk ved iltning med brintperoxid**

### **Indholdsfortegnelse**

<b>1</b>	<b>Baggrund</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Iltning af svovlbrinte</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Måling af svovlbrinte og brintperoxid</b>	<b>3</b>
3.1	Dosering af brintperoxid	3
3.2	Måling af svovlbrinte i vand	3
3.3	Måling af brintperoxid i vand	4
<b>4</b>	<b>Sikkerhed og risiko</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>Sammenfattet vurdering og anbefaling</b>	<b>5</b>

#### **1 Baggrund**

Kalvehave Vandværk har højt indhold af svovlbrinte i den ene af de to boringer, som forsyner vandværket med råvand. Man har hidtil fjernet svovlbrinte i en INKA-beluffer, men denne metode kræver meget luft, hvilket bevirker at der udblæses store mængder kuldioxid af vandet, hvorved vandets kalkudfældningspotential stiger voldsomt. Det resulterer i en kraftig efterudfældning af kalk i ledningsnettet.

Der er ombygningsplaner for vandværket, hvor den uøkonomiske INKA-beluffer skal fjernes og erstattes af en mindre luftkrævende proces. Dette forudsætter dog, at man kan fjerne svovlbrinten på en anden måde. Vandværkets rådgiver, Aktor Innovation, har på vegne af Kalvehave Vandværk søgt om tilladelse til en ændring af vandbehandlingen, så vandet fra den svovlbrinteholdige boring fremover behandles med brintperoxid, hvilket kan fjerne svovlbrinte ved en iltning. Metoden og løsningsforslaget er nærmere vurderet i dette notat.

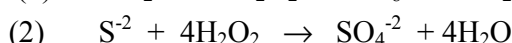
Projektnr. P-73352  
Version 1  
Udgivelsesdato 19.08.2010

Udarbejdet FDL  
Kontrolleret BEVI  
Godkendt BEVI

## 2 Iltning af svovlbrinte

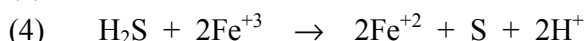
Svovlbrinte kan iltes med brintperoxid, chlor eller jern(III)chlorid samt flere andre kemikalier. Aktor Innovation ønsker at anvende brintperoxid, da det har flere fordele, når det drejer sig om iltning af drikkevand. Processen er hurtig, det danner ingen uønskede biprodukter og overskud kan let omdannes til ilt og vand. Ved iltningen dannes der fortrinsvis frit svovl ved  $\text{pH} < 9,2$  og sulfat ved  $\text{pH} > 9,2$ .

Aktor Innovation anfører disse to reaktionsligninger (1) og (2):



I (1) dannes frit svovl, hvilket er det normale ved en pH-værdi på 7-8, som der findes i drikkevand. I (2) dannes sulfat, hvilket foregår ved højere pH. Der bruges 4 gange så meget brintperoxid til dannelsen af sulfat som til dannelsen af frit svovl.

Da der er jern i vandet, må vi også regne med disse to reaktionsligninger:



I (3) iltes jern(II) til jern(III) med brintperoxid, og i (4) iltes svovlbrinte med jern(III) til frit svovl. Resultatet er imidlertid det samme som i ligning (1), og det er derfor ikke afgørende, om processen foregår på den ene eller den anden måde, fordi brintperoxid bliver forbrugt til iltningen i begge tilfælde, og slutresultatet bliver det samme.

Aktor Innovation peger også på, at der vil kunne dannes hydroxylradikaler ved reaktionen mellem brintperoxid og vand. Det kan have en fordel, da hydroxylradikaler giver en hurtigere iltning end brintperoxid alene. Også her bliver slutresultatet det samme, nemlig en iltning af svovlbrinte til frit svovl.

Overskud af brintperoxid fra iltningen vil ifølge (3) blive forbrugt, når vandet fra boring DGU226.682 bliver blandet med vand fra boring DGU226.652, som indeholder forholdsvis meget jern(II). Også tilstedeværelsen af  $\text{MnO}_2$  i filteret vil bevirke en katalytisk nedbrydning af brintperoxid, når vandet filtreres.

COWI kan konkludere, at iltning med brintperoxid i kombination med jern er en meget velegnet metode til iltning af svovlbrinte. Dels er den en hurtig og effektiv proces, og dels giver den ingen uønskede biprodukter. Det er dog vigtigt at kunne styre og kontrollere doseringen samt sikre at overskud af brintperoxid fjernes, før vandet sendes ud til forbrugerne.

### 3 Måling af svovlbrinte og brintperoxid

#### 3.1 Dosering af brintperoxid

Aktor Innovation oplyser, at doseringen af brintperoxid vil blive styret ud fra råvandsflowet, så der bliver en fast dosering pr. m<sup>3</sup> råvand. Det forventes, at der skal doseres 3-6 g 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pr. m<sup>3</sup> råvand svarende til 2,7-5,4 ml/m<sup>3</sup>.

Ifølge ligning (1) skal der forbruges 1 g mol 100 % brintperoxid pr. g mol svovlbrinte. Da molvægten af svovlbrinte og brintperoxid er den samme, betyder det, at 1 g svovlbrinte forbruger 1 g 100 % brintperoxid. Det medfører, at 3 g 35 % brintperoxid kan ilte 1,05 g svovlbrinte. De seneste analyser viser, at svovlbrintekonzentrationen i vandet fra boring DGU226.682 er 0,9 mg/l eller 0,9 g/m<sup>3</sup>, hvilket betyder, at der teoretisk skal forbruges 0,9 g 35 % brintoverilte pr. m<sup>3</sup>. Da også andre stoffer i vandet vil forbruge lidt brintoverilte, forekommer det sandsynligt, at forbruget vil ligge på 3-6 g 35 % brintperoxid pr. m<sup>3</sup> svarende til en doseringskoncentration i vandet på 1-2 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Aktor innovation vil følge doseringen med en flowswitch, hvilket er en god måde at registrere, at doseringen rent faktisk finder sted.

#### 3.2 Måling af svovlbrinte i vand

Man vil endvidere måle sulfidkoncentrationen i det behandlede vand med en sulfid selektiv elektrode, for at sikre sig, at der er doseret nok, hvilket resulterer i, at sulfidkoncentrationen er nul.

Det vil ifølge COWIs praktiske erfaringer og specifikationerne for selektive sulfid elektroder ikke være muligt, da målingen skal foregå ved pH > 13 for at sikre, at vi har sulfidioner til stede. Ved pH = 7-8 har vi ca. 50 % svovlbrinte og ca. 50 % hydrogensulfid, men ingen sulfid. Derfor vil måling ved pH = 7-8 ikke kunne foretages særlig nøjagtigt, og det vil som minimum kræve at målingen foretages med en pH-kompensation. Selv i det tilfælde kan det i praksis være vanskeligt at nå en måleusikkerhed på under 500 %, viser COWIs undersøgelser i en tidligere sag, hvor vi ville måle sulfid i rensed spildevand fra et raffineri.

Os bekendt findes der ingen umiddelbart let tilgængelig metode til kontinuert måling af sulfid/svovlbrinte i vand. Vi er bekendt med, at nogen har forsøgt at uddrive svovlbrinte af vandet og man har herefter målt koncentrationen i luften. Det forekommer umiddelbart som en brugbar, men meget kompliceret metode.

Det skal nævnes, at sulfid let kan måles med kolorimetrisk måleudstyr i området 0,02-1,00. Metoden er hurtig og let at anvende, og kan eventuel anvendes til kontrol af øjebliksprøver eller blandingsprøver af rensed drikkevand. Denne driftskontrol kan også foretages med en selektiv sulfidelektrode, som først kalibreres med standardopløsninger, hvorefter der måles i en vandprøve tilsat passende bufferkemikalier. Denne metode er mere følsom end den kolorimetriske metode, men den er også betydelig mere tidskrævende.

### 3.3 Måling af brintperoxid i vand

Aktor Innovation anfører, at overskud af brintperoxid i vandet vil blive målt med en redoxmåler, så man undgår overdosering. Selv om en redoxmåling ikke er særlig god til at måle større koncentrationen af brintperoxid, så vil den sandsynligvis godt kunne anvendes til den aktuelle opgave, hvor man har redoxsystemet  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  til stede, og det drejer sig kun om et meget lille overskud af brintperoxid. Det skal dog nævnes, at redoxpotentialet er pH-afhængigt, og derfor må pH ikke variere ret meget, hvis redoxpotentialet skal kunne "omregnes" til brintperoxidkoncentration.

Ud fra ansøgningen fremgår det ikke helt klart, hvor på anlægget redoxmålingen skal foretages. Det er COWIs vurdering, at redoxmålingen med fordel kan foregå lige efter reaktionsbassinet, før det behandlede vand blandes med vand fra andre borer.

Det anføres, at redoxmåleren vil blive kalibreret med test strips, så man kan omregne redoxpotentialet til en brintperoxidkoncentration. COWI har mange års erfaring i anvendelse af peroxid teststrips fra Merck. De dækker koncentrationsområdet 0,2 til 25 mg/l. Aflæsningsmetoden betyder dog, at der er stor relativ usikkerhed på måleresultatet, fordi aflæsningen foregår i ret store spring.

Derfor finder COWI ikke, at teststrips er tilstrækkeligt i denne sag, hvor der typisk skal doseres 1-2 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  pr. liter, og koncentrationen efter iltningen formentlig er nede på 0,5 mg/l eller lavere. Det anbefales, at man i stedet for anvender en mere nøjagtig kolorimetrisk metode fra Merck eller andet fabrikat. COWI har gode praktiske erfaringer med kolorimetriske målinger af brintperoxid. En kolorimetrisk metode er både billig, hurtig og nøjagtig, og den kan således sikre en mere præcis kalibrering af redoxmåleren.

Det skal for god ordens skyld nævnes, at man kan få en amperometrisk brintperoxidmåler, som er selektiv over for brintperoxid. Måleren benytter samme princip som de fleste chlormålere i danske svømmebade. Måleren er lidt dyrere end redoxmåleren og mere sensibel, men den vil formentlig være velegnet til at måle brintperoxid i drikkevand. COWI har praktisk erfaring i at benytte måleren til måling af brintperoxid i spildevand, der oxideres kemisk med brintperoxid.

## 4 Sikkerhed og risiko

I ansøgningen står der, at der ikke er problemer vedrørende renheden af brintperoxid. COWI er enig i denne vurdering, da doseringen af brintperoxid er så lav som ca. 5 ml/m<sup>3</sup>. Brintperoxid kan leveres i flere kvaliteter - herunder en fødevarekvalitet, hvor indholdet af sporforurening er meget lavt.

COWI vurderer ligeledes, at der ikke er risiko for dannelsen af giftige biprodukter ved dosering af så små mængder brintperoxid, som der her er tale om. Da brintperoxid er desinficerende, vil doseringen måske ligefrem kunne reducere et eventuelt kimental i vandet.

Håndtering af brintperoxid frembyder ikke noget stort problem. Forudsætter vi, at der fremover årligt skal behandles ca. 20.000 m<sup>3</sup> svovlbrinteholdigt vand fra boring DGU 226.682 og en dosering på ca. 5 ml 35 % brintperoxid pr. m<sup>3</sup>, bliver forbruget af 35 % brintperoxid ca. 100 liter pr. år. Det betyder, at brintperoxid mest hensigtsmæssigt skal leveres i 20 liter plastdunke, hvor der enten kan doseres direkte fra dunkene eller fra en lille lagertank (f.eks. 25 liter), som fyldes op efter behov fra dunkene. Opbevaring af maksimalt 4 dunke er realistisk for at undgå nedbrydning af brintperoxid over tid. Placering i spildbakke som anført i ansøgningen er sikkerhedsmæssigt i orden.

Overdosering af brintperoxid kan formentlig måles med redoxmåleren. Endvidere vil iltmåleren, som nævnt i ansøgningen, også indirekte kunne anvendes til at sikre mod for stor overdosering af brintperoxid. Overskydende brintperoxid spaltes til ilt og vand, som kan måles med iltmåleren. Under indkøringen bør det dog nøjere undersøges, hvor store koncentrationer af brintperoxid, systemet selv er i stand til at spalte. Endvidere bør redoxmålerens respons på brintperoxid i det aktuelle vand afprøves ved indkøringen.

Underdosering af brintperoxid kan registreres gennem for høj sulfidkoncentration i det rensede vand. Problemet er imidlertid, at det er meget vanskeligt at måle sulfid kontinuert, som man har foreslået i ansøgningen. Derfor er den bedste sikkerhed for, at sulfid er fjernet, at der er doseret tilstrækkelig brintperoxid, og at processen har haft tilstrækkelig reaktionstid.

Sulfidkoncentrationen kan som nævnt ovenfor kontrolleres ved manuelle målinger kolorimetrisk eller med sulfidelektrode. Under indkøringen bør det nøje undersøges, hvor meget brintperoxid der skal doseres, samt at reaktionstiden i anlægget er tilstrækkelig til at opnå en komplet iltning af sulfid, så man kommer under grænseværdien for svovlbrinte i drikkevand på 0,05 mg/l.

## 5 Sammenfattet vurdering og anbefaling

COWI finder den planlagte løsning og ombygning på Kalvehave Vandværk god og fornuftig. Litteraturen og talrige praktiske erfaringer viser, at svovlbrinte forholdsvis let kan iltes med brintperoxid. Med denne løsning kan man nedlægge den uøkonomiske INKA-belufter, som giver et stort kalkudfældningspotentiale i vandet. Man løser således på én gang to problemer: Fjernelse af sulfid og reduktion af kalkudfældningspotentialet.

Det er afgørende, at man kan styre doseringen af brintperoxid, så der tilsættes nok til at oxidere svovlbrinte. Der må dog ikke tilsættes mere, end at systemet selv kan destruere overskud af brintperoxid, så der ikke er brintperoxid i det producerede drikkevand. Lidt ekstra dosering af jernsolt kan vise sig nødvendig for at få tilstrækkelig hurtig reaktion.

Ifølge ansøgningen er det planlagt løbende at måle sulfidkoncentrationen i det behandlede vand med en selektiv sulfidelektrode. På den måde kan man sikre sig, at der er doseret nok brintperoxid. Ifølge datablade for sulfidelektroder samt ud fra COWIs praktiske erfaringer kan dette ikke lade sig gøre ved den

normale pH-værdi i vandet. Tilsyneladende er der ikke nogen enkel metode på markedet til kontinuert måling af brintperoxid.

COWI vil derfor anbefale, at man sørger for tilstrækkelig dosering af brintperoxid. Det kan kontrolleres gennem løbende måling af redoxpotentialet af det behandlede vand, ved at overvåge doseringen med en flow-switch samt ved en løbende måling af iltkoncentrationen. Det er dog afgørende, at redoxmåleren er korrekt kalibreret, hvilket bedst foretages på det aktuelle vand tilsat brintperoxid. Ved kalibreringen måles brintperoxid ved en hurtig og nøjagtig kolorimetrisk metode. Peroxid teststrips kan bruges til en hurtig kontrol af brintperoxid i vandet, men de er efter COWIs opfattelse ikke nøjagtige nok til kalibrering af redoxmåleren.

Ved indkøringen skal brintperoxidforbruget fastlægges, så doseringspumpen kan indstilles til den optimale dosering. Ifølge ansøgningen skal der doseres en fast mængde brintperoxid pr.  $\text{m}^3$  vand. Da svovlbrintekoncentrationen i råvandet kan variere, skal doseringsmængden kunne klare selv den maksimale koncentration af svovlbrinte.

Ved indkøringen er det ligeledes vigtigt at undersøge, at overskud af brintperoxid fra iltningen bliver nedbrudt på anlægget (kontakt med jern(II) og  $\text{MnO}_2$ ), så der ikke forekommer uacceptable koncentrationer af brintperoxid i det producerede vand, som sendes ud til forbrugerne. Ønskes en løbende måling og overvågning af brintperoxidkoncentrationen i det producerede drikkevand, kan det foretages med en amperometrisk brintperoxidmåler.