

RAPPORT LNR 3408-96

Betydningen av organisk
materiale i gipsdeponi på
Langøya, Våle i Vestfold

NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.:	Undernr.:
O-94234	
Løpenr.:	Begr. distrib.:
3408	

Hovedkontor	Sørlandsavdelingen	Østlandsavdelingen	Vestlandsavdelingen	Akvaplan-NIVA A/S
Postboks 173, Kjelsås	Televeien 1	Rute 866	Thormøhlensgt 55	Søndre Tollbugate 3
0411 Oslo	4890 Grimstad	2312 Ottestad	5008 Bergen	9000 Tromsø
Telefon (47) 22 18 51 00	Telefon (47) 37 04 30 33	Telefon (47) 62 57 64 00	Telefon (47) 55 32 56 40	Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 22 18 52 00	Telefax (47) 37 04 45 13	Telefax (47) 62 57 66 53	Telefax (47) 55 32 88 33	Telefax (47) 77 68 05 09

Rapportens tittel:	Dato:	Trykket:
Betydningen av organisk materiale i gipsdeponi på Langøya, Våle i Vestfold.	07.02.96	NIVA 1996
	Faggruppe:	
	Mikrobiologi	
Forfatter(e):	Geografisk område:	
Bjørn A. Christensen	Vestfold	
	Antall sider:	Opplag:
	38	70

Oppdragsgiver:	Oppdragsg. ref.:
Norsk Avfallshandtering A.S	

Ekstrakt:

Det er foretatt en vurdering av faren for å få dannet hydrogensulfid i gipsdeponiet på Langøya ved Holmestrand dersom deponiet tilføres masser som inneholder organisk karbon. Teoretiske beregninger viser at sulfid som eventuelt blir produsert av sulfatreduserende bakterier i deponimassene vil bli effektivt bundet av jern under dannelse av tungt løselige jernsulfid-forbindelser sålenge innholdet av biologisk nedbrytbart TOC ikke overstiger 1,7 % av tørrvekten til slammet som deponeres. Laboratorieforsøk viste at det foregikk liten mikrobiell nedbrytning i kolonner med gipsslam tilsatt stivelse, fettsyrer, petrol-koks og flyveaske i løpet av en forsøksperiode på 9 måneder. Til tross for anaerobe og reduserende forhold, ble det ikke funnet indikasjoner på sulfidproduksjon i noen av kolonnene. Utfra hensynet til mulig sulfidproduksjon i deponimassene på Langøya, kan man vurdere om det er hensiktsmessig å tillate større innblanding av inert og meget tungt nedbrytbart organisk materiale enn av materiale som antas å være lettere nedbrytbart.

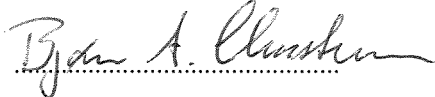
4 emneord, norske

1. Hydrogensulfid
2. Spesialavfall
3. Flyveaske
4. Sulfatreduserende bakterier

4 emneord, engelske

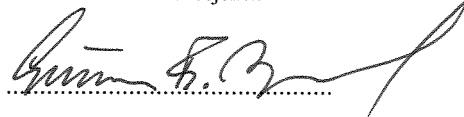
1. Hydrogen sulfide
2. Hazardous waste
3. Incinerator fly ash
4. Sulfate-reducing bacteria

Prosjektleder



Bjørn A. Christensen

For administrasjonen



Gunnar Fr. Aasgaard

ISBN 82-577-2941-8

Forord

På oppdrag fra Norsk Avfallshandtering A.S (NOAH) har NIVA foretatt en vurdering av faren for å få dannet hydrogensulfid ved deponering av avfall som inneholder organisk materiale i deponiet på Langøya. Prosjektet har vært todelt. Del 1 omfattet utarbeidelse av en teoretisk betraktning som belyser aktuelle mikrobielle nedbrytningsprosesser i deponiet. Denne ble overlevert NOAH i form av en foreløpig rapport 10. november 1994. Del 2 av prosjektet omfattet kolonneforsøk der gipsslam ble tilsatt ulike typer organisk materiale for å påvise eventuell sulfidproduksjon. Foreløpige resultater fra disse forsøkene er tidligere rapportert til NOAH i form av et notat datert 9.oktober 1995. Denne sluttrapporten er en sammenstilling av den teoretiske betraktningen og resultater fra de praktiske forsøkene.

Kontaktpersoner hos NOAH har vært utviklingssjef Trygve Sverreson og teknisk sjef Jacob Lindstrøm. Analyse av EOCI ble foretatt av SINTEF v/Berit Holestøl. På NIVA har Helle Juul Garder foretatt GC-analyser og Liv Bente Skancke har bidratt med teknisk assistanse. Kvalitetssikringsansvarlig har vært forskningsleder Torsten Källquist. Alle takkes for godt samarbeide.

Kjelsås, 7. februar 1996



Bjørn A. Christensen

INNHOOLD

1. SAMMENDRAG	5
2. INNLEDNING	5
2.1. Bakgrunn og målsetning	5
2.2. Hydrogensulfid som arbeidsmiljøproblem	6
3. TEORETISK BETRAKTNING	8
3.1. Bakgrunn, problemstillinger og målsetning	8
3.2. Mikrobielle nedbrytningsprosesser	8
3.2.1. Aerob respirasjon	9
3.2.2. Denitrifikasjon	9
3.2.3. Fermentering	10
3.2.4. Fe(III) og Mn(IV)-reduksjon	10
3.2.5. Sulfatreduksjon	11
3.2.6. Metanogenese	12
3.2.7. Autotrofe prosesser	12
3.3. Kvantitative beregninger	12
3.4. Nedbrytbarhet	14
3.5. Oppsummering	15
4. KOLONNEFORSØK	16
4.1. Gjennomføring av forsøkene	16
4.1.1. Forsøksoppsett	16
4.1.2. Prøvetaking og analyser	18
4.2. Resultater	19
4.2.1. Karakterisering av forsøkssylindrene ved start	19
4.2.2. Generelt om driften av forsøket	19
4.2.3. Analyser av slamfasen	20
4.2.4. pH	21
4.2.5. Redokspotensiale	22
4.2.6. Sulfat	23
4.2.7. Næringssalter	23
4.2.8. Totalt organisk karbon (TOC):	24
4.2.9. Flyktige fettsyrer (VFA)	24
4.2.10. Ekstraherbart organisk klor (EOCl)	26
4.2.11. Totaltall av bakterier	26
4.2.11. Sammenheng mellom deponert TOC, sulfidproduksjon og jernforbruk	26
5. SAMMENFATTENDE DISKUSJON	28
5.1. Vekstbetingelser for SRB i forsøkskolonnene	28
5.2. Resultatenes overføringsverdi	29

5.3. Eksperimentelle og analytiske problemer	29
6. KONKLUSJONER	30
7. REFERANSER	31
8. APPENDIX	32

1. SAMMENDRAG

På oppdrag fra Norsk Avfallshandtering A.S (NOAH) har NIVA foretatt en vurdering av faren for å få dannet hydrogensulfid ved deponering av avfall som inneholder organisk materiale i deponiet på Langøya. Prosjektet har vært todelt. Del 1 omfattet utarbeidelse av en teoretisk betraktning som belyser aktuelle mikrobielle nedbrytningsprosesser i deponiet, mens del 2 omfattet kolonneforsøk der gipsslam ble tilsatt ulike typer organisk materiale for å påvise eventuell sulfidproduksjon.

Den teoretiske betraktningen konkluderte med at man ikke kunne se bort fra muligheten for å få bakteriell sulfidproduksjon i deponiet, men at sulfid ville bindes opp effektivt i deponimassene i form av tungt løselige jernsulfidforbindelser. Med dagens grenseverdier for innhold av totalt organisk karbon (TOC) i deponimassene, vil man til enhver tid ha et stort overskudd av jern, og det er svært liten mulighet for at hydrogensulfid skal bli frigitt til luft.

Kolonneforsøkene ble gjennomført på NIVA i perioden mars-desember 95 og viste at det foregikk liten mikrobiell nedbrytning i gipsslam som var tilsatt ulike typer organisk materiale. Kolonnene inneholdt gipsslam blandet med henholdsvis stivelse, fettsyrer, flyveaske og petrol-koks (petcoke), og var utstyrt med gasstette lokk for å opprettholde oksygenfrie forhold. Det ble aldri påvist lukt av H₂S fra kolonnene. Det ble heller ikke dannet svarte utfellinger i slammet. Bakterietettheten i vannfasen var i størrelsesorden 10⁵-10⁶ bakterier pr. mL. Dette er noe høyere enn i naturlig sjøvann, men langt lavere enn det som kan forventes i et system der det foregår en hurtig nedbrytning av organisk materiale. pH lå i området 8,5-9,2 i vannfasen og i området 9,0-9,4 nede i slammet i alle kolonnene bortsett fra fettsyrekolonnen, hvor pH lå noe lavere. De relativt høye pH-verdiene som ble påvist i slammet kan være en mulig årsak til lav mikrobiell aktivitet.

2. INNLEDNING

2.1. Bakgrunn og målsetning

NOAH mottar uorganisk spesialavfall for behandling og deponering ved sitt anlegg på Langøya utenfor Holmestrand. Hovedbestanddelen i avfallet er metallholdig svovelsyre fra Kronos Titan, som nøytraliseres med kalksteinsslurry og lesket kalk før deponering. Prosessen medfører at det felles ut gips og metallhydroksider og er nærmere beskrevet i NIVA-rapport nr. 3219 (Iversen m.fl, 1995). Deponeringen av slammet, som heretter vil bli omtalt som gipsslam, skjer i Nordbruddet på Langøya.

De store sulfat-mengdene i deponiet gir potensielt gode vekstvilkår for sulfat-reducerende bakterier (SRB). Disse anaerobe bakteriene lever av å oksidere organiske forbindelser samtidig som de reduserer sulfat til sulfid. Dersom deponiet tilføres biologisk nedbrytbart organisk materiale, er det altså fare for at det kan bli utviklet hydrogensulfid (H₂S), som er en illeluktende og giftig gass. Arbeidsmiljøproblemer knyttet til H₂S er kort omtalt i neste kapittel. For å forhindre at det oppstår H₂S-problemer ved deponiet på Langøya, har SFT pålagt NOAH en øvre grense på 0,5 % totalt organisk karbon (TOC) i massene som deponeres. Den totale mengden TOC som tilføres deponiet årlig skal ikke overstige 50 tonn. Det siste kravet har imidlertid vist seg å være vanskelig å overholde, siden kalksteinen som brukes til nøytralisering har et TOC-innhold som alene medfører at det tilføres ca. 70 tonn TOC til deponiet pr. år. Det er foreløpig ikke påvist H₂S-dannelse i deponiet

Den generelle målsetningen med dette prosjektet var å øke forståelsen av de mikrobielle og kjemiske prosessene som foregår i deponimassene, og dermed få et bedre grunnlag for å vurdere den reelle faren for å få dannet H₂S i deponiet på Langøya. Mer konkret ble det tatt sikte på å belyse følgende problemstillinger:

- Hvilke mikrobielle prosesser er viktige i deponiet, og i hvilken grad påvirker de det kjemiske miljøet i selve deponiet ?
- Kan det forventes H₂S-problemer dersom man blander inn mer TOC i gipsslammene enn det som er tillatt i dag ?
- Hvilken betydning har typen TOC ?
- Vil bruk av flyveaske istedenfor kalk til nøytralisering av avfallssyre medfører økt risiko for H₂S-dannelse ?

For å belyse disse spørsmålene ble det utarbeidet en teoretisk betraktning, og det ble gjennomført praktiske forsøk i laboratoriet.

2.2. Hydrogensulfid som arbeidsmiljøproblem

H₂S er en giftig gass, som avhengig av konsentrasjonen kan gi opphav til luktproblemer, akutte forgiftninger og trolig også langtidseffekter på nervesystemet. Effekter av H₂S på mennesker er oppsummert i Tab.1.

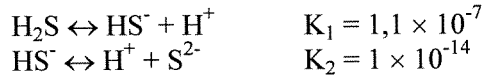
H ₂ S-konsentrasjon i luft (ppm)	Effekter
0,005-0,15	Terskelverdi for luktesans
10-20	Terskelverdi for øyeirritasjon
50-100	Alvorlige øyeskader
150-250	Tap av luktesans
320-530	Lungeødem, fare for livet
530-1000	Kramper, respirasjonsstans, død
> 1000	Kollaps, rask død

Tab.1. Eksponeringsnivåer og effekter av hydrogensulfid på mennesker (Direktoratet for arbeidstilsynet, 1989).

H₂S-konsentrasjoner over ca. 3 ppm oppfattes av de fleste som sterkt ubehagelig lukt. Administrativ norm for H₂S i luft er 10 ppm.

H₂S-gass er tyngre enn luft. H₂S-problemer kan forekomme i ballasttanker på skip, på oljeinstallasjoner, i gjødselkjellere, i pumpestasjoner og kummer på det kommunale avløpsnett og ellers andre steder der organisk materiale og sulfat er tilstede samtidig. Risikoen er størst i små og dårlig ventilerte rom.

H₂S er lett løselig i vann og opptrer som en toprotisk syre i henhold til følgende ligninger:



Likevekten mellom sulfid i vann og H₂S-gass i luft har stor betydning for hvordan problemene arter seg. Fig.1 viser hvordan likevekten avhenger av pH. Ved lave pH-verdier foreligger sulfidet hovedsaklig som H₂S, og vil relativt lett kunne drives av fra vannfasen. Ved høye pH-verdier dominerer S²⁻-ioner, og det vil bare i liten grad frigjøres H₂S-gass. Foruten pH vil selvsagt konsentrasjonen i vannet og graden av turbulens/lufting bestemme hvor mye H₂S som frigjøres.

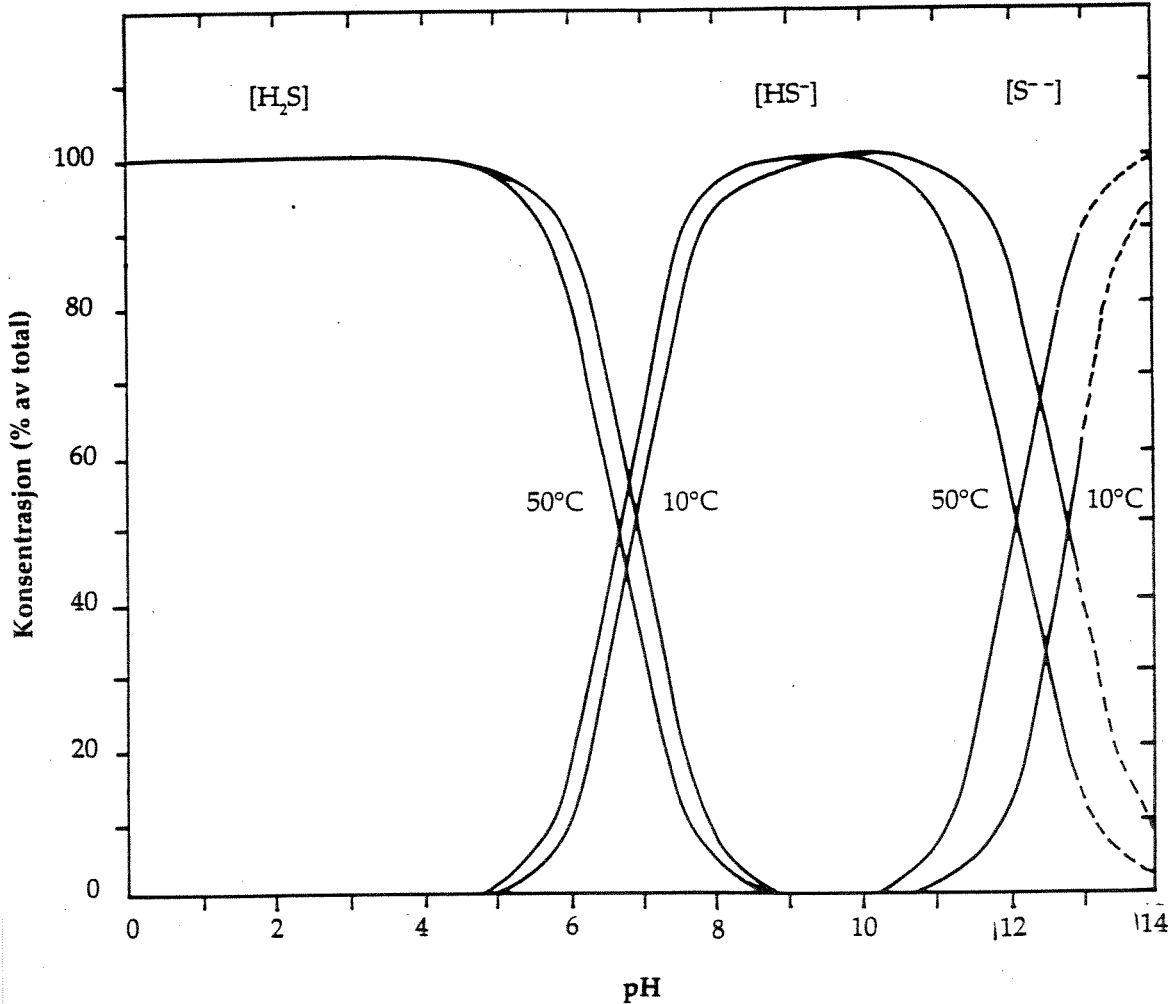


Fig.1. Hydrogensulfidlikevekten i vann som en funksjon av pH ved 2 ulike temperaturer.

I kontakt med luft eller oksygenholdig vann vil H₂S oksideres spontant. Utendørs og i godt ventilerte rom vil man derfor som regel ikke kunne få H₂S-konsentrasjoner som er helseskadelige. Det er angitt nokså forskjellige oksidasjonshastigheter i litteraturen. I oksygenmettet sjøvann er det rapportert om halveringstider i størrelsesorden 38-210 minutter, men ved lavere oksygeninnhold kan halveringstiden bli betydelig lengre (Almgren og Hagstrøm, 1974).

3. TEORETISK BETRAKTNING

3.1. Bakgrunn, problemstillinger og målsetning

Ved spesialavfallsdeponiet på Langøya utenfor Holmestrand deponeres det årlig ca 100 000 tonn masse. Det kjemiske miljøet i deponimassene domineres av gips, jern (II) hydroksid (evt jernkarbonat) og kalsiumkarbonat. Massene inneholder ca 4 % jern og 35 % sulfat. pH er oppgitt å ligge på rundt 7,0 og bufferkapasiteten antas å være meget god p.g.a. innholdet av kalsiumkarbonat. Statens Forurensningstilsyn har fastsatt en øvre grense på 0,5 % totalt organisk karbon (TOC) i massene som deponeres, og en maksimalmengde på 50 tonn TOC pr år. Bakgrunnen for dette er at man frykter bakteriell produksjon av hydrogensulfid og dermed luktproblemer hvis det deponeres for mye organisk materiale i et system som inneholder store mengder sulfat.

Med tanke på framtidig deponering av ulike typer avfall med varierende innhold av organiske forbindelser er det fra NOAH sin side uttrykt ønske om å bedre forståelsen av de mikrobiologiske prosessene som kan tenkes å foregå i deponiet. Målsetningen med denne teoretiske betraktningen er å gi en kortfattet oversikt over de viktigste av disse. I vårt prosjektforslag av 19. september 1994 foreslo vi å gå nærmere inn på følgende punkter:

- Mikrobielle prosesser som kan tenkes å foregå i deponiet (aerob respirasjon, fermentering, denitrifikasjon, sulfat-reduksjon, Fe/Mn-reduksjon).
- Hvilke prosesser kan forventes å dominere og hvorfor.
- Sammenheng mellom tilgang på organiske karbonforbindelser (+ andre næringsstoffer) og mulig sulfidproduksjon. Kvantitative beregninger.
- Effekter av å deponere salpetersyre (økte nitrat-konsentrasjoner).
- Betydningen av type organisk materiale.

Som antydnet i prosjektforslaget vil det siste punktet bli behandlet noe overfladisk og generelt, siden det er vanskelig å vurdere nedbrytbarheten uten å gjennomføre praktiske tester.

3.2. Mikrobielle nedbrytningsprosesser

Nedbrytningen av komplekse organiske forbindelser i et naturlig miljø foregår som regel i flere trinn og ved hjelp av flere typer mikroorganismer. Vi kommer til å konsentrere oss om bakterier, siden dette er den gruppen som antas å være klart viktigst under de aktuelle forholdene i deponiet.

Formålet med de bakterielle nedbrytningsprosessene er først og fremst å utvinne energi som ligger lagret i de organiske forbindelsene. Dessuten brukes noe av de frigjorte næringsstoffene til å bygge opp bakteriernes cellediale. Det første som skjer i en nedbrytningsprosess er gjerne at noen av bakteriene skiller ut enzymer som spalter de mest komplekse forbindelsene til sukkerer, aminosyrer og andre enkle byggesteiner utenfor bakteriecellene. Disse forbindelsene kan så tas opp av bakteriene og brytes ned videre gjennom ulike *respirasjonsprosesser* og *fermenteringsprosesser*. *Respirasjon* innebærer at bakteriene utvinner energi ved at det overføres elektroner fra den organiske forbindelsen, heretter kalt *elektronendonoren* til en uorganisk forbindelse, heretter kalt *elektronakseptoren*. Viktige elektronakseptorer er O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , Mn^{4+} , Fe^{3+} og CO_2 , og disse

blir redusert til henholdsvis H_2O , N_2 , H_2S , Mn^{2+} , Fe^{2+} og CH_4 . Når O_2 brukes som elektronakseptor kalles prosessen *aerob respirasjon*. I alle andre tilfeller kalles den *anaerob respirasjon*.

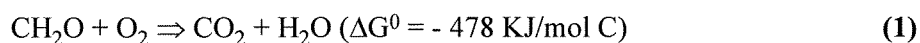
Fermentering, eller gjæring, innebærer at den organiske forbindelsen delvis blir oksidert og delvis blir redusert uten at det overføres elektroner til en ekstern elektronakseptor.

Fermenteringsprosesser foregår bare under anaerobe forhold, altså i fravær av oksygen, og gir generelt lite energiutbytte.

I et naturlig system vil det som regel være stor diversitet av bakterier, og tilgangen på elektron-donorer og elektronakseptorer, samt miljøforholdene generelt, vil bestemme hvilke grupper som til enhver tid vil dominere. Sluttproduktene som dannes i de forskjellige nedbrytningsprosessene kan påvirke det kjemiske miljøet i sterk grad. Nedenfor følger en gjennomgang av noen aktuelle nedbrytningsprosesser og en kort diskusjon av deres mulige rolle i deponiet på Langøya.

3.2.1. Aerob respirasjon

Aerob respirasjon innebærer at organiske forbindelser oksideres fullstendig til CO_2 med oksygen som elektronakseptor. Oksygenet reduseres til vann. Prosessen er prinsipielt den samme som hos alle høyerestående dyr, inkludert mennesket, og kan oppsummeres ved hjelp av ligning 1:



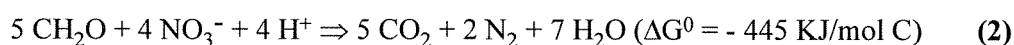
CH_2O brukes her som en generell betegnelse på organiske forbindelser. ΔG^0 er et mål for den energien som frigjøres i reaksjonen og som dermed er tilgjengelig for bakteriene. ΔG^0 er angitt *pr. mol karbon* for at direkte sammenligning med andre prosesser skal være mulig.

Termodynamisk sett er aerob respirasjon den gunstigste av alle mikrobielle respirasjonsprosesser (ΔG^0 har stor negativ verdi). Så lenge oksygen er tilstede, vil derfor prosessen utkonkurrere andre prosesser. Diffusjon av oksygen i vann er imidlertid en langsom prosess og i sedimenter og dypere vannlag kan det lett oppstå oksygenmangel som gjør at den aerobe respirasjonen stopper opp.

I de deponerte massene på Langøya vil vi anta at oksygen bare er tilstede helt i overflateskiktet. Årsaken til dette er først og fremst at oksygenet vil bli forbrukt kontinuerlig i en kjemisk reaksjon der toverdige jern oksideres til treverdige. Aerob respirasjon vil derfor trolig bare kunne foregå helt i overflata av de deponerte massene og antas å ha relativt liten betydning.

3.2.2. Denitrifikasjon

Denitrifikasjon innebærer at organisk materiale oksideres med nitrat som elektronakseptor. Prosessen kan betraktes som en anaerob respirasjonsprosess. Nitrat reduseres vanligvis til molekylært nitrogen som forsvinner i gassform. I visse tilfeller kan det dannes noe N_2O . Termodynamisk sett er denitrifikasjon den nest gunstigste av respirasjonsprosessene. Prosessen kan oppsummeres vha følgende ligning:



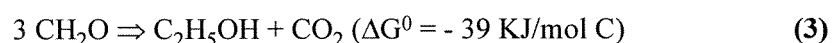
De fleste denitrifiserende bakterier er såkalt *fakultativt* anaerobe. Dette vil si at de foretrekker å bruke oksygen som elektronakseptor, men kan skifte over til nitrat når oksygenet er brukt opp.

Nitrat er ofte tilstede i relativt små konsentrasjoner i naturlige systemer og spiller ofte en begrenset rolle som elektronakseptor. Denitrifikasjonsprosessen er likevel viktig i et økosystem, fordi den forårsaker et netto tap av det viktige næringsstoffet nitrogen.

På Langøya vil en eventuell deponering av salpetersyre kunne medføre høye konsentrasjoner av nitrat i deponiet. Dette vil kunne stimulere denitrifikasjonsprosessen på bekostning av andre anaerobe nedbrytningsprosesser som f.eks sulfat-reduksjon.

3.2.3. Fermentering

En rekke bakterier har evnen til utvinne energi fra organiske forbindelser uten å bruke en ekstern elektronakseptor. Prosessen innebærer at et middels oksidert substrat disproporsjoneres til mer oksiderte og mer reduserte produkter. Disse produktene er til sammen mer termodynamisk stabile enn det substratet man startet med, og noe av energien som frigjøres kan utnyttes av bakteriene. Vanlige fermenteringsprodukter er alkoholer, korte fettsyrer, laktat, CO₂ og H₂. En velkjent fermenteringsprosess er etanolgjæring:

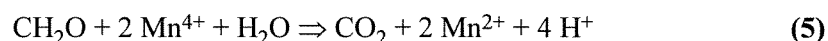
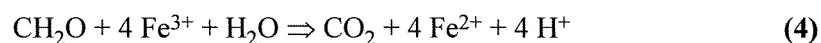


Vi ser av ligning 3 at bakterienes energiutbytte i denne prosessen er lite sammenlignet med aerob respirasjon og denitrifikasjon. Dette er typisk for alle fermenteringsprosesser.

Forutsatt at det organiske materialet som blir deponert på Langøya er biologisk nedbrytbart, vil trolig fermenteringsprosesser spille en viktig rolle i omsetningen. Med unntak av CO₂, er alle de nevnte fermenteringsproduktene gode elektron-donorerer for SRB og andre anaerobe bakterier som står for siste trinn i nedbrytningskjeden.

3.2.4. Fe(III) og Mn(IV)-reduksjon

Det har i løpet av de siste 5-6 årene blitt vist at det finnes bakterier som utnytter Fe(III)- og Mn(IV)-forbindelser som elektronakseptorer i anaerobe respirasjonsprosesser. Ved nøytral pH er disse komponentene lite løselige, slik at bakteriene må vokse i fysisk tilknytning til faste forbindelser for å kunne overføre elektroner til dem. Fe(III)-forbindelser reduseres til Fe(II) og Mn(IV)-forbindelser til Mn(II). Begge de reduserte formene er langt mer løselige enn de oksiderte og prosessene vil derfor kunne medføre en mobilisering av metallene. Prosessene kan beskrives ved hjelp av følgende ligninger:



Termodynamisk sett ligger disse prosessene mellom denitrifikasjon og sulfat-reduksjon når det gjelder energiutbytte. Fe(III) og Mn(IV)-reduksjon har vist seg å være kvantitativt viktige prosesser for nedbrytning av organisk materiale i ferskvannssedimenter og oversvømt jord (Lovley, 1991). Amorfe jern(III) og Mn(IV)-forbindelser har vist seg å være langt mer tilgjengelige for bakteriell reduksjon enn krystallinske (Phillips m.fl., 1993).

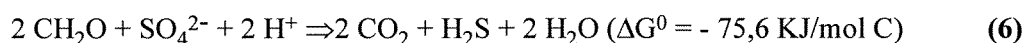
Ut fra de opplysninger vi har fått, foregår det en betydelig oksidasjon av toverdig jern til treverdig og påfølgende utfelling av jern(III)-forbindelser på sediment-overflata i deponiet på Langøya. Dersom de utfelte Fe(III)-forbindelser synker ned i en anoksisk sone av vannet eller begraves av masser som inneholder organisk materiale kan de trolig spille en viss rolle som elektronakseptorer

i deponiet. Mangan er såvidt vi har forstått tilstede i lave konsentrasjoner og har neppe særlig betydning som elektronakseptor i deponiet idag.

3.2.5. Sulfatreduksjon

Sulfat-reduksjonsprosessen står på mange måter i en særstilling blant de vanlige nedbrytningsprosessene, siden den har potensiale til å forårsake drastiske endringer i det kjemiske miljøet. Prosessen vil bli behandlet noe mer grundig enn de andre.

Sulfat-reduserende bakterier (SRB) bruker enkle organiske forbindelser eller H_2 som elektrondonor og sulfat som elektronakseptor. De organiske substratene kan oksideres fullstendig til CO_2 eller ufullstendig til acetat og CO_2 , mens sulfat reduseres til sulfid. Laktat, pyruvat, alkoholer og korte fettsyrer er kjent som gode substrater for SRB. Dette er typiske avfallsprodukter fra fermenteringsprosesser. Helt generelt kan prosessen beskrives ved hjelp av følgende ligning:



Selve sulfat-reduksjonen til sulfid er en endoterm halvreaksjon ved standard trykk og temperaturforhold ($\Delta G^0 = + 21 \text{ KJ/mol elektroner}$), og det er derfor den eksoterme oksidasjonen av organisk stoff (CH_2O) som gjør totalreaksjonen mulig.

SRB regnes vanligvis som strengt anaerobe bakterier. Redokspotensialet målt mot standard hydrogenelektroden (E_h), bør fortrinnsvis være lavere enn -100 mV . I løpet av de siste årene er det likevel påvist at det kan foregå sulfat-reduksjon i nærvær av oksygen, men det er ikke vist at bakteriene er i stand til å vokse og dele seg under slike forhold. I sedimenter kan det være betydelige lokale variasjoner med hensyn redokspotensiale, og sulfat-reduksjon kan da tenkes å foregå i mikronisjer med gunstige forhold.

SRB har vanligvis en optimumstemperatur i området $25-35^\circ\text{C}$, men det finnes stammer som opprettholder en viss aktivitet ned mot 0°C og andre som vokser ved inntil 92°C . Innenfor det temperaturområdet som bakteriene kan tåle, vil en temperaturenøkning på 10°C medføre at vekst og sulfat-reduksjonshastighet øker 2-3,8 ganger (Widdel, 1988). Dette er sammenlignbart med temperaturavhengigheten til vanlige kjemiske reaksjoner.

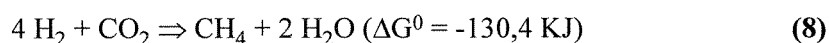
Når det gjelder pH er hovedregelen at SRB krever nøytral pH i området 5,0-9,0. Det er likevel observert sulfat-reduksjonsaktivitet ved pH under 4,0 i blandede laboratoriekulturer (Tuttle m.fl. 1969) og i sedimenter i meget sure (pH 1,8-2) vulkanske innsjøer (Satake, 1977). Dette forklares vanligvis med at det kan finnes mikronisjer hvor det hersker gunstigere lokale forhold. Bakterier som vokser i tilknytning til faste overflater ser dessuten ut til å tåle ugunstige miljøforhold bedre enn de som lever fritt i en vannfase.

I ferskvannssystemer vil oftest tilgangen på sulfat begrense sulfat-reduksjonsaktiviteten og det er liten fare for H_2S -utvikling. I brakkvanns- og sjøvannssystemer er det derimot høye sulfat-konsentrasjoner ($2,7 \text{ g/L}$ i sjøvann) og det er derfor alltid fare for dannelse av H_2S når det tilføres organisk materiale.

De store sulfat-mengdene i deponiet på Langøya gjør at man må forvente sulfat-reduksjonsaktivitet dersom det blir tilført biologisk nedbrytbart organisk materiale. Det er likevel verdt å merke seg at energiutbyttet ved sulfat-reduksjon er mindre enn ved aerob respirasjon, denitrifikasjon, Fe(III) og Mn(IV)-reduksjon. Dette betyr at prosessen teoretisk sett vil starte opp først etter at disse elektronakseptorene er oppbrukt i systemet.

3.2.6. Metanogenese

Metanogenese innebærer at enkle organiske forbindelser eller $H_2 + CO_2$ omdannes til metan av såkalt metanogene bakterier (MB). Ligning 7 viser metandannelse fra acetat, en prosess som egentlig er en fermenteringsprosess siden det ikke brukes noen ekstern elektronakseptor. Ligning 8 viser metandannelse fra H_2 og CO_2 . Dette kan beskrives som en anaerob respirasjonsprosess der H_2 er elektrondonor og CO_2 elektronakseptor.



Merk at ΔG^0 her er angitt for reaksjonene som helhet og ikke som tidligere pr mol karbon. Metanogenese er i utgangspunktet en konkurrenede prosess med sulfatreduksjon, siden både acetat og H_2 brukes som elektrondonor av begge grupper bakterier. I ferskvannssystemer, der det er lite sulfat, utgjør metanogenese som regel siste trinn i den anaerobe nedbrytningen av organisk materiale. I sjøvannssystemer, der det er god tilgang på sulfat, blir derimot MB som regel utkonkurrert av SRB. Årsaken til dette er først og fremst at SRB har større affinitet for de felles substratene.

I deponiet på Langøya er det et stort overskudd av sulfat tilstede, og det er derfor ikke sannsynlig at metanogenese vil være en viktig prosess.

3.2.7. Autotrofe prosesser

Alle prosesser som er diskutert til nå innebærer at organisk materiale brytes ned. Man kan imidlertid også tenke at det kan foregå prosesser som bidrar til økt tilførsel av organisk materiale i deponiet, såkalt autotrofe prosesser. Felles for disse er at de syntetiserer organiske karbonforbindelser fra CO_2 . En eventuell netto tilførsel av organiske forbindelser fra slike prosesser vil naturlig nok øke muligheten for H_2S -dannelse i deponiet.

Fotoautotrofe (fotosyntetiske) organismer bruker sollys som energikilde for å redusere CO_2 til organiske forbindelser. I deponiet kan man tenke seg forekomst av både fotosyntetiske mikroalger og bakterier. Algene er aerobe og har trolig det klart største vekstpotensialet. Bakteriene er anaerobe og vil trolig ha liten mulighet til å bidra vesentlig til produksjonen av organisk materiale. Tilgangen på næringsstoffer som nitrogen og fosfor vil etter all sannsynlighet bestemme omfanget av algeveksten. Deponering av avfallsstoffer som inneholder mye nitrogen og fosfor vil derfor kunne medføre økt algevekst.

Kjemoautotrofe bakterier bruker en redusert uorganisk forbindelse (Fe^{2+} , H_2S , S^0 , $S_2O_3^{2-}$ etc.) som elektrondonor, O_2 eller NO_3^- som elektronakseptor og CO_2 som karbonkilde. Det typiske voksestedet for slike bakterier er i overgangen mellom den anaerobe og aerobe sonen i et sediment eller en vannfase, der reduserte forbindelser tilføres nedenfra og O_2 ovenfra. Kjemoautotrofe bakterier kan, i likhet med de fotoautotrofe organismene, bidra til økt tilførsel av organisk karbon i systemet, men det må antas at dette bidraget vil bli relativt lite.

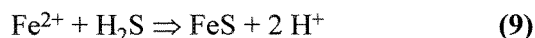
3.3. Kvantitative beregninger

Det er vanlig å bruke CH_2O som en generell og forenklet formel for organisk materiale. Formelen stemmer med den kjemiske sammensetningen av karbohydrater. Dersom vi antar at det organiske materialet som deponeres har tilnærmet denne sammensetningen, at alt brytes ned fullstendig til

CO₂ ved sulfat-reduksjon og at sulfat er tilstede i overskudd, kan vi bruke ligning 5 til å beregne en teoretisk sulfidproduksjon i de deponerte massene.

I henhold til ligning 6, produseres det 0,5 mol H₂S pr. mol CH₂O som oksideres til CO₂. Et TOC-innhold på 0,5 % i de deponerte massene tilsvarer 0,42 mol organisk karbon (C-mol) pr. kg masse, som altså kan gi opphav til 0,21 mol H₂S.

Massene inneholder 4 % jern tilsvarende 0,72 mol pr. kg. Dersom vi antar at jernet er toverdigg vil følgende utfellingsreaksjon kunne foregå:



En produksjon på 0,21 mol H₂S pr. kg kan altså forventes å bli fullstendig bundet opp i form av utfelt jernsulfid. Forbruket av jern vil representere $0,21/0,72 \times 100 \% = 29 \%$ av det totale jerninnholdet.

Ut fra jerninnholdet og støkiometrien i ligning 9, ser vi videre at det teoretisk sett kan produseres 0,72 mol H₂S uten at det blir dannet et overskudd av fri H₂S-gass. 0,72 mol H₂S tilsvarer en oksidasjon av 1,44 mol CH₂O, som igjen tilsvarer et TOC-innhold på 1,73 % i de deponerte massene.

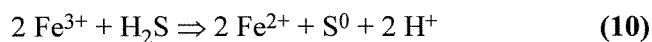
Det må tas en rekke forbehold når det gjelder riktigheten av slike enkle beregninger. Følgende faktorer kan tenkes å bidra til at den observerte sulfidproduksjonen i deponiet blir større enn beregnet:

- Vekst av fotoautotrofe alger eller kjemoautotrofe bakterier vil medføre økt tilførsel av organisk karbon til deponiet og dermed større potensiale for sulfat-reduksjon. Det er ikke kjent om det foregår slik primærproduksjon.
- Tilførsel av organisk materiale i form av løv, kvister e.l. fra omkringliggende vegetasjon vil kunne medføre økt sulfat-reduksjonsaktivitet. Det er ikke kjent hvorvidt dette forekommer.
- Beregningene forutsetter at karbonet i det organiske materialet har et gjennomsnittlig oksidasjonstall lik 0. Dersom det organiske materialet er mer redusert enn forutsatt, vil dette kunne føre til større sulfidproduksjon.
- Dersom det organiske materialet fordeles ujevnt i deponiet, vil det kunne dannes større konsentrasjoner av sulfid lokalt.

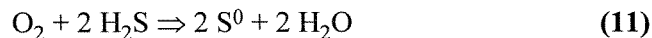
Flere faktorer vil kunne bidra til at sulfidproduksjonen i deponiet blir mindre enn beregnet i regneeksemplet ovenfor:

- Beregningene forutsetter at alt organisk materiale kan oksideres fullstendig til CO₂ via en sulfat-reduksjonsprosess. Siden et avfallsprodukt som flyveaske antas å inneholde mye tungt nedbrytbart materiale, vil en fullstendig nedbrytning neppe finne sted.
- Dersom det organiske materialet som deponeres er mer oksidert enn forutsatt, vil færre elektroner være tilgjengelig for sulfat-reduksjon, og sulfidproduksjonen blir mindre.
- Organisk materiale kan delvis bli oksidert gjennom andre prosesser enn sulfat-reduksjon. Elektronakseptorer som oksygen, nitrat, Fe(III) og Mn(II) vil bli foretrukket framfor sulfat dersom de er tilstede.

Systemets kapasitet for å fjerne fritt sulfid vil trolig være noe større enn forutsatt. Dersom f.eks Fe(III)-forbindelser er tilstede, vil følgende reaksjon foregå spontant:



Oksygen vil på tilsvarende måte oksydere sulfid til svovel i henhold til ligning 11:



Videre vil sulfid danne tungt løselige metallsulfider med en rekke metallkationer. Over tid vil jernsulfid ha en tendens til å reagere videre med S^0 til pyritt i henhold til følgende ligning:



Pyrittdannelse vil være gunstig av to årsaker; for det første vil mer svovel bli bundet opp, og for det andre er pyritt mer stabilt overfor pH-senkninger enn FeS.

3.4. Nedbrytbarhet

Oksygen spiller en nøkkelrolle ved biologisk nedbrytning av komplekse organiske forbindelser. I tillegg til å være en viktig elektronakseptor i bakterienes stoffskifte, er oksygen direkte involvert som en uunnværlig reaktant i nedbrytningen av mange organiske stoffer og stoffgrupper. Dette gjelder f.eks mettede alifatiske hydrokarboner og en rekke aromatiske forbindelser. Når man ser bort fra visse høyaktive systemer (gjødelskjellere etc.), kan man generelt si at anaerobe systemer har en tendens til å fungere som depoter for xenobiotika (naturfremmede stoffer) (Utne Skåre, 1990). I de deponerte massene på Langøya er det overveiende sannsynlig at det ganske raskt vil oppstå anaerobe forhold.

Når dette er sagt, må det imidlertid understrekes at det stadig oppdages nye anaerobe nedbrytningsprosesser som en følge av intensivert forskningsaktivitet på dette feltet. Eksempelvis er det vist at benzoat, halobenzoater, klorofenoler, polyklorinerte bifenyl, benzen, toluen, xylen og naftalen helt eller delvis brytes ned under anaerobe forhold (Leahy og Colwell, 1990).

Analyser foretatt ved SINTEF viste at flyveasken fra Danmark hadde et TOC-innhold på 0,68 %. Av dette utgjorde bisykliske aromatiske hydrokarboner 77 µg/kg, polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) 133 µg/kg og andre polysykliske aromatiske forbindelser 12 µg/kg. Dette regnes som meget tungt nedbrytbare forbindelser. Det er ikke kjent hvilke andre organiske forbindelser som utgjør TOC-innholdet i aska, men det er sannsynlig at aldehyder, ketoner og organiske syrer kan være tilstede (R. Lichtenthaler, NIVA, pers. meddelelse). Dette er forbindelser som kan tenkes å være lettere tilgjengelige for biologisk nedbrytning.

Nedbrytningshastigheten til det organiske materialet har betydning for om det vil oppstå fare for gassutvikling i deponiet. Dersom nedbrytningen skjer raskt, slik at det produseres betydelige mengder sulfid på kort tid, vil det trolig dannes amorfe jernsulfidutfellinger som er relativt ustabile overfor pH-svingninger. En moderat forsurening av miljøet vil da delvis kunne reversere ligning 9, slik at det frigis H_2S -gass. Dersom nedbrytningen skjer langsomt, vil det nok også dannes amorfe jernsulfidutfellinger, men disse vil i større grad kunne stabiliseres etterhvert gjennom omkrystallisering og dannelse av pyritt. Faren for H_2S -lekkasje fra systemet vil dermed bli mindre.

3.5. Oppsummering

Det er i denne teoretiske utredningen lagt betydelig vekt på de termodynamiske og energimessige sidene ved de mikrobielle nedbrytningsprosessene, siden dette er nøkkelen til å forstå konkurranseforhold mellom bakteriegrupper og dermed hvilke prosesser som blir dominerende i et system.

I deponiet på Langøya vil man ved tilførsel av organisk materiale kunne forvente en "aldringsprosess" i massene der følgende prosesser inngår: Først vil den delen av det organiske materialet som er lettest nedbrytbart bli omsatt ved aerob respirasjon, noe som fører til et forbruk av oksygen. Kjemisk oksidasjon av jern vil også bidra til å fjerne oksygen, slik at det sannsynligvis blir anoksiske forhold i løpet av relativt kort tid. Deretter vil noe organisk materiale kunne bli omsatt av denitrifiserende og Fe(III)-reduserende bakterier i den grad NO_3^- og Fe(III)-forbindelser er tilstede. Fermenterende bakterier vil kunne opptre samtidig og produsere fermenteringsprodukter som er velegnet som substrater for sulfat-reduksjon. Etter dette kan sulfat-reduksjonsprosessen starte. Sulfid som produseres vil fortløpende reagere med Fe(II) og felles ut som svart jernsulfid. Under hele aldringsprosessen vil redokspotensialet i massene bli gradvis lavere.

Dersom vi antar at alt det organiske materialet som deponeres er biologisk nedbrytbart, vil et TOC-innhold på 0,5 % i de deponerte massene maksimalt kunne gi opphav til en sulfidproduksjon på 0,21 mol H_2S pr kg. Med et jerninnhold på 4 % i de deponerte massene, er dette nok til å felle ut ca 29 % av alt toverdigg jern i form av FeS. Det gjenværende overskuddet av jern (71 %) representerer likevel en god sikkerhet mot lekkasje av H_2S fra massene. Forutsatt at det organiske materialet er jevnt fordelt i massene, slik at det ikke oppstår høye konsentrasjoner lokalt, er derfor risikoen for H_2S -lekkasje fra deponiet meget liten med de reguleringer som gjelder i dag. Vi vil likevel ikke anbefale at det deponeres masser med et TOC innhold som er vesentlig høyere enn 0,5 % uten at man vet noe om nedbrytbarheten til det organiske materialet. Dersom det imidlertid gjennom praktisk testing kan vises at materialet er lite nedbrytbart, og gir opphav til liten eller ingen sulfidproduksjon under realistiske testbetingelser, vil det kunne være forsvarlig å deponere masser med et høyere TOC-innhold.

En eventuell deponering av salpetersyre vil kunne påvirke systemet på flere måter. For det første kan økte nitratkonsentrasjoner bidra til økt algevekst, og dermed økt tilførsel av organisk materiale til systemet, dersom nitrogen på forhånd har vært et begrensende næringsstoff for algene. Dernest vil en økning i nitratkonsentrasjonen stimulere denitrifikasjon på bekostning av sulfat-reduksjon, slik at nitrogen-gass blir dannet som avfallsprodukt istedenfor H_2S når organisk materiale blir nedbrutt. Sist, men ikke minst, må man avklare hvilke kjemiske reaksjoner som kan tenkes å foregå ved deponering av salpetersyre. Særlig må man vurdere faren for utvikling av nitrøse gasser når salpetersyre blandes med et reduksjonsmiddel som toverdigg jern.

4. KOLONNEFORSØK

4.1. Gjennomføring av forsøkene

4.1.1. Forsøksoppsett

Forsøkskolonnene ble laget av plexiplast-sylindre med indre diameter 19 cm og høyde 98 cm. Kolonnene hadde gasstette lokk med gummipakninger. Det ble boret hull i lokkene for å kunne foreta målinger med elektroder direkte i vannfasen i toppen av kolonnene. Hullene ble tett med gasstette gummikorker mens det ikke pågikk målinger. Fig.2 viser en skisse av en kolonne.

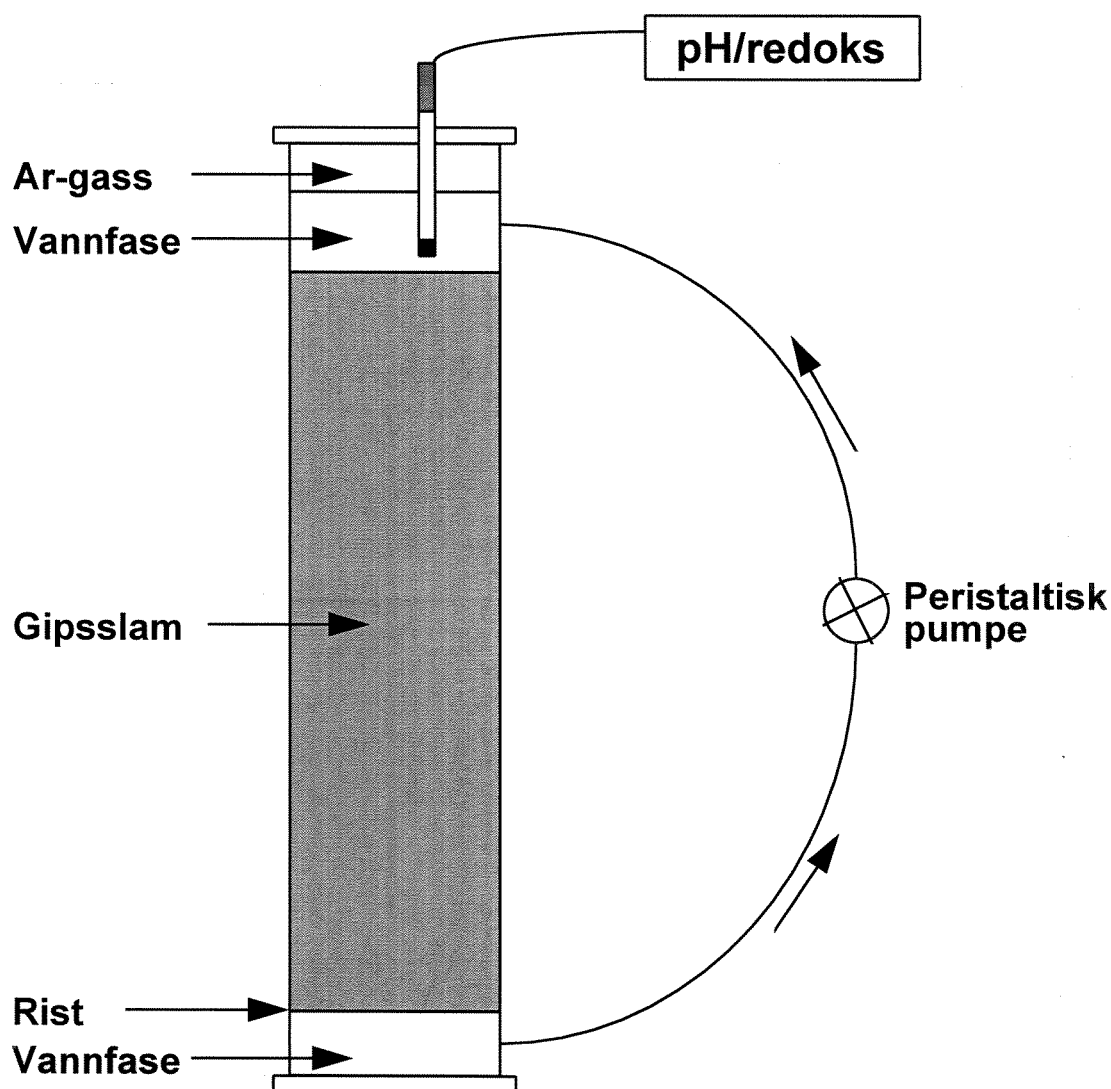


Fig.2. Skisse av forsøkskolonne. Vannfasen ble sirkulert kontinuerlig gjennom slamfasen ved hjelp av en slangepumpe.

Det ble satt opp 5 kolonner som hver ble tilsatt en blanding av gipsslam, organisk materiale og inokulum. Blandingsforholdet framgår av Tab.2. Kolonnene vil bli omtalt som *kontroll-kol.*, *stivelse-kol.*, *flyveaske-kol.*, *fettsyre-kol.* og *petcoke-kol.* etter hvilken type organisk materiale de ble tilsatt.

Kolonne	Gipsslam (kg)	Organisk materiale	Inokulum	Totalvekt (kg)
Kontroll	36,8	-	250 g jord + slam	37,1
Stivelse	36,1	875 g stivelse	"	37,2
Fettsyrer	36,3	737 g NaAc×3H ₂ O 267 g propionsyre 283 g smørsyre	"	37,8
Flyveaske	36,5	_*	"	36,8
Petcoke	36,6	680 g petcoke	"	37,5

Tab.2. Blandingsforhold mellom gipsslam, organisk materiale og inokulum i kolonnene ved starten av forsøket 10. mars 1995 (dag 0). * = Innblanding av flyveaske direkte i gipsslammet ble foretatt av NOAH.

Det ble brukt to ulike gipsslam under forsøket. *Kontroll-, stivelse-, fettsyre- og petcoke-kolonnen* ble tilsatt et gipsslam som var produsert i prosessanlegget til NOAH på Langøya på ordinær måte ved at avfallssyre (svovelsyre) ble nøytralisert med kalksteinsslurry og lesket kalk som beskrevet av Iversen m.fl. (1995). Slammet ble tappet av under vanlig drift av prosessanlegget 17. februar og ble brakt til NIVA 20. februar 95 i plastbøtter med lokk. *Flyveaske-kol.* ble tilsatt et slam som var blandet i prosessanlegget på Langøya ved at flyveaske ble brukt som delvis erstatning for kalk til nøytralisering av svovelsyre. Slammet ble tappet fra anlegget 6. mars og brakt til NIVA 7. mars 95 i plastbøtter med lokk.

Stivelse ble valgt som et lite vannløselig, men relativt lett nedbrytbart organisk referansestoff. Fettsyreblandingen ble valgt som et lett løselig og lett nedbrytbart organisk referansemateriale. Blandingen bestod av smørsyre (Merck, zur synthese, > 99 % ren), propionsyre (Merck, zur synthese, > 99 % ren) og natrium-acetat (Merck, food grade, > 99 % ren). *Flyveaske-kol.* ble ikke tilsatt organisk materiale utover det som var tilstede i selve flyveasken. To stikkprøver av asken var analysert tidligere og inneholdt henholdsvis 0,68 % og 2,2 % TOC (T. Sverreson, personlig meddelelse). Flyveasken stammet fra et søppelforbrenningsanlegg i Danmark, og det var importert et mindre parti til Langøya for å prøve ut om det lot seg gjøre å bruke asken som delvis erstatning for kalk til nøytralisering av avfallssyre. Petcoke, som er et avfallsprodukt etter cracking av tungolje, ble hentet fra Søndre brudd på Langøya. Petcoken var relativt homogen, men inneholdt enkelte større og mindre steiner, og ble derfor siktet (2 mm) før bruk.

Kolonnene ble inokulert med en blanding av marint slam fra Oslofjorden og jord tatt nedenfor petcoke-fyllinga i søndre brudd på Langøya. Marint slam er en vanlig brukt kilde for SRB. Jorda var sterkt påvirket av sivevann fra petcoke-fyllinga. Det var derfor forventet at den kunne inneholde bakterier som kunne bryte ned komponenter i petcoken.

Forsøket ble startet 10. mars 95. Gipsslam ble blandet med organisk materiale og inokulum i en plast-butt, og blandingene ble homogenisert ved hjelp av en kraftig drill påmontert en passende "rørestav". I utgangspunktet skulle det doseres inn organisk materiale slik at TOC-innholdet ble 3 % av tørrstoffinnholdet i slammet. Dette lot seg ikke gjøre med flyveaske, siden TOC-innholdet i selve aska var lavere enn 3 %. Det ble tatt startprøver av det homogeniserte slammet før det ble overført til kolonnene.

Kolonnene ble påsatt gasstette lokk og flushet med argon for å hindre oksygen-tilgang. Slammet sank sammen ganske raskt slik at det ble dannet en vannfase på toppen i hver av kolonnene. Dette

vannet ble sirkulert gjennom slamfasen ved hjelp av en slangepumpe. Kolonnene ble inkubert i klimarom ved $26 \pm 1^\circ\text{C}$.

4.1.2. Prøvetaking og analyser

Det ble tatt prøver av slammet ved starten og avslutningen av forsøket. Ved start ble prøvene tatt fra de homogeniserte slamblandingene umiddelbart før disse ble fylt opp i kolonnene. Tre prøver fra hver kolonne ble homogenisert til en blandprøve. Ved avslutningen ble det tatt ut prøver fra øvre del av slamfasen i form av ca. 10 cm lange kjerner ved hjelp av plastrør med indre diameter 20 mm. Tre slike "kjerneprøver" ble tatt ut fra hver kolonne og homogenisert til en blandprøve.

Slamprøvene ble analysert for totalt organisk karbon (TOC/F), totalt nitrogen (TN/F), totalt fosfor (Tot-P/SI) og totalt svovel (TS/F). TOC/F, TN/F og TS/F ble analysert etter katalytisk forbrenning ved 1800°C i elementanalysator (Carlo Erba, 1106) med varmetrår-detektor. Tot-P/SI ble analysert spektrofotometrisk etter oppløsning med peroksoedisulfat i surt miljø.

Under hele forsøksperioden blir det regelmessig foretatt målinger og analyser av vannfasen i kolonnene. Siden vannet ble sirkulert mer eller mindre kontinuerlig gjennom slamfasen, antas det at forholdene i vannfasen langt på vei gjenspeiler forholdene i slamfasen. Det ble tatt ut ca. 350 ml vannprøve fra hver kolonne hver måned, og det var derfor nødvendig å etterfylle med en tilsvarende mengde destillert vann for å opprettholde et konstant væskevolum i kolonnene.

Vannprøvene blir analysert for sulfat (SO_4), ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$), fosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$), totalt organisk karbon (TOC/DC) og løselige fettsyrer (VFA). SO_4 ble analysert på ionekromatograf. $\text{NH}_4\text{-N}$ ble analysert potensiometrisk med ioneselektiv elektrode på Orion 940 Ionometer. $\text{NO}_3\text{-N}$ og $\text{PO}_4\text{-P}$ ble analysert spektrofotometrisk. TOC/DC ble analysert etter katalytisk forbrenning ved 680°C på Dohrmann DC-190 med IR-detektor. VFA ble analysert på gasskromatograf (HP-5890) med WCOT Fused Silica kolonne.

Det ble også tatt ut vannprøver for å bestemme totaltall av bakterier. Prøvene ble umiddelbart konserverert med formalin (sluttkonsentrasjon 0,4 %) og deretter oppbevart på helt fulle og gasstette serumflasker til de ble analysert. Prøvene ble filtrert gjennom $0,2 \mu\text{m}$ Nucleopore-filtre, som deretter ble farget med 4,6-diamidino 2-phenylindole (DAPI) og observert i et Leitz EPI-fluorescens-mikroskop. DAPI farger nukleinsyrer spesifikt, slik at bakterier enkelt kan skilles fra andre partikler som måtte være tilstede på filtrene.

pH og redokspotensiale i vannfasen i toppen av kolonnene ble målt ved å føre inn en elektrode gjennom et hull i lokket. Til pH måling ble det brukt en Amagruss kombinert pH-elektrode koblet til et Polymetron pH/voltmeter. Til måling av redokspotensiale ble det brukt en Amagruss-elektrode med innebygd Ag/AgCl-referanse koblet til samme instrument.

pH og redokspotensiale i slamfasen ble målt ved å presse elektrodene forsiktig ned til et nivå ca. 10 cm under slamoverflata.

24. november 1995 ble det tatt ut 3 liter vann fra *flyveaske-kol.* for analyse av ekstraherbart organisk klor (EOCl). Analysen ble foretatt av SINTEF. Prinsippet for analysen framgår av vedlegg 1.

4.2. Resultater

4.2.1. Karakterisering av forsøkssylindrene ved start

Alle sylindrene ble tilsatt homogenisert slam ved start. Tørrestoffinnholdet i slamblandingen varierte fra 35,9 % i *flyveaske-kol.* til 39,8 % i *fettsyre-kol.* (Tab.A1). Etter kort tid begynte slammet i samtlige kolonner å synke sammen, slik at det skilte seg ut en klar vannfase i toppen.

De forskjellige typene av organisk materiale som ble blandet inn i gipsslammene fordelte seg svært forskjellig mellom vannfasen (Tab.3) og slamfasen (Tab.4). TOC-analysene viste at stivelse og petcoke stort sett forelå i slamfasen, mens fettsyrene var oppløst i vannfasen. En mindre andel av de organiske karbonforbindelsene i flyveaske forekom i vannfasen, men mesteparten var likevel å finne i slammet.

Kolonne	pH	E _h (mV)	TOC (mg/L)	Ac. (mg/L)	Prop. (mg/L)	But. (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ -N (µg/L)	PO ₄ -P (mg/L)
Kontroll	9,10	+ 291	9,5	< 10	< 10	< 10	1200	12	12	< 0,1*
Stivelse	8,72	+ 258	9,4	63	42	10,5	1670	23	8	< 0,1*
Fettsyrer	7,15	- 219	17340	13460	10770	11660	1710	14	220	0,2*
Flyveaske	8,81	+ 289	71,3	73,5	11,6	< 10	820	9	12	0,4*
Petcoke	9,22	+ 301	8,5	< 10	< 10	< 10	1010	14	7	< 0,1*

Tab.3. Analyser av vannfasen ved starten av forsøksperioden. Ac. = acetat, Prop. = propionat, But. = butyrat, * = prøver tatt på dag 40.

4.2.2. Generelt om driften av forsøket

Under første del av forsøksperioden (dag 0-10) ble vannet pumpet ut fra toppen av kolonnene og inn i bunnen. Dette viste seg ganske raskt å medføre problemer. For det første ble slamsøylen i enkelte av kolonnene presset opp mot lokket på grunn av vanntrykket nedenfra. Dessuten ble det dannet kanaler langs plexiplastveggene, slik at vannet fant snarveier uten å gå gjennom selve slamfasen. For å eliminere disse problemene, ble pumperetningen snudd på dag 10 av forsøket, slik at vannet fra da av ble presset ovenfra og ned gjennom slamfasen. Samtidig ble slamfasen staket opp med et plastrør, og på denne måten homogenisert, slik at kanalene ble fjernet. Begge disse tiltakene hadde god effekt, og det ble ikke påvist kanaldannelse senere i forsøksperioden.

I de første 2 månedene av forsøket, ble sirkuleringen av vann gjennom kolonnene stoppet hver helg. Under resten av forsøket ble pumpa kjørt kontinuerlig, bortsett fra enkelte nødvendige stopp for reparasjon og vedlikehold.

Vannets sirkulasjonshastighet ble målt ved å ta stikkprøver på ulike tidspunkter i prøveperioden. Utfra resultatene av disse målingene, ble følgende gjennomsnittshastigheter beregnet (antall målinger i parentes): *Kontroll.kol.* 157 ml/time (n=10), *Stivelse-kol.* 138 ml/time (n=9), *Fettsyre-kol.* 209 ml/time (n=11), *Flyveaske-kol.* 101 ml/time (n=10) og *Petcoke-kol.* 89 ml/time (n=10). Det ble påvist betydelige variasjoner i sirkulasjonshastighet i alle kolonner. Enkeltverdier varierte mellom 0 og 400 ml/time Lav sirkulasjonshastighet skyldtes først og fremst liten permeabilitet i slamfasen. Slitasje på pumpeplaster bidro også til en viss variasjon i sirkulasjonshastigheten. Periodevis stoppet sirkulasjonen helt opp, og det var nødvendig å stake opp slammet for å få i gang

sirkulasjonen igjen. Slamfasen i samtlige kolonner ble staket opp den 15. august 95. *Flyveaske-kol.* måtte dessuten stakes opp ytterligere 3 ganger i løpet av forsøksperioden.

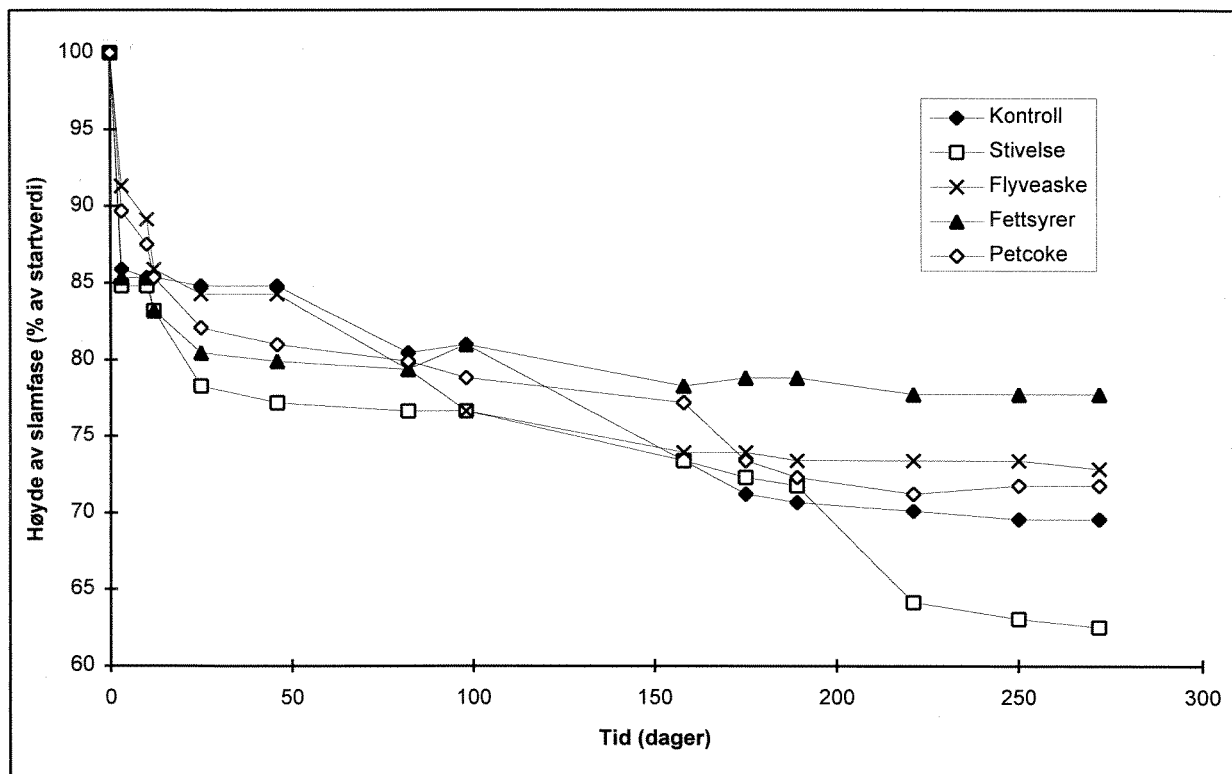


Fig.3. Høyden av slamfasen i kolonnene gjennom forsøksperioden angitt i prosent av startverdi.

I løpet av de første timene og dagene etter oppstarting av forsøket, foregikk det en rask komprimering av slamfasen i kolonnene slik at det dannet seg en klar vannfase på toppen. Slammet fortsatte å synke sammen under resten av forsøksperioden, men hastigheten avtok gradvis. Fig.3 viser hvordan høyden av slamfasen avtok i løpet av forsøket. Oppsteking av slammet medførte generelt raskere komprimering enn ellers og bidro blant annet til den kraftige sammensynkningen som ble observert i *stivelse-kol.* mellom dag 189 og dag 221.

Tettheten av slammet ble målt til 1,31 kg/l ved start. Ved avslutningen av forsøket hadde tettheten økt betydelig. Følgende verdier ble funnet: *Kontroll-kol.* 1,54 kg/l, *stivelse-kol.* 1,60 kg/l, *fettsyre-kol.* 1,53 kg/l, *flyveaske-kol.* 1,50 kg/l og *petcoke-kol.* 1,55 kg/l.

4.2.3. Analyser av slamfasen

TOC-innholdet i slammet varierte som ventet kraftig fra kolonne til kolonne. I slam fra *stivelse-kol.* og *petcoke-kol.* ble TOC-innholdet målt til å ligge mellom 1,8 og 3,5 % av tørrvekten. Slam fra *flyveaske-kol.* inneholdt ca. 0,6 % TOC ved start og 0,7 % ved avslutningen av forsøket. I *kontroll-kol.* og *fettsyre-kol.* ble det som ventet målt lave startverdier (0,1 % TOC), mens verdiene ved avslutningen av forsøket var uventet høye (0,5-0,9 % TOC). Årsaken til de høye verdiene er ikke klarlagt.

Innholdet av nitrogen i slammet var mindre enn 0,1 % av tørrvekten i samtlige kolonner. Innholdet av fosfor var mindre enn 0,01 % av tørrvekten i samtlige kolonner bortsett fra *flyveaske-kol.*

Innholdet av totalt svovel lå på mellom 14,5 % og 17,4 % av tørrvekten. Dersom man antar at alt svovel foreligger som sulfat, tilsvarer dette et sulfatinnhold på 43,5 - 52,2 % av tørrvekten.

Kolonne	Oppstartning, 10.03.95				Avslutning, 11.12.95			
	TOC/F (g/kg TS)	TN/F (g/kg TS)	Tot-P/SI (g/kg TS)	TS/F (g/kg TS)	TOC/F (g/kg TS)	TN/F (g/kg TS)	Tot-P/SI (g/kg TS)	TS/F (g/kg TS)
Kontroll	1,1	< 1,0	< 0,1	174	5,0	< 1,0	< 0,1	155
Stivelse	18,4	< 1,0	< 0,1	169	25,3	< 1,0	< 0,1	153
Fettsyrer	1,2	< 1,0	< 0,1	163	9,0	< 1,0	< 0,1	167
Flyveaske	5,8	< 1,0	0,2	156	6,9	< 1,0	0,66	145
Petcoke	20,7	< 1,0	< 0,1	164	34,9	< 1,0	< 0,1	150

Tab.4. Konsentrasjoner av næringsstoffer i slamfasen ved oppstartning og avslutning av forsøket.

4.2.4. pH

pH i vannfasen i kolonnene ble målt med få dagers mellomrom i første del av forsøksperioden og deretter regelmessig to ganger pr. måned. Resultater er vist i Fig.4 og Tab.A7.

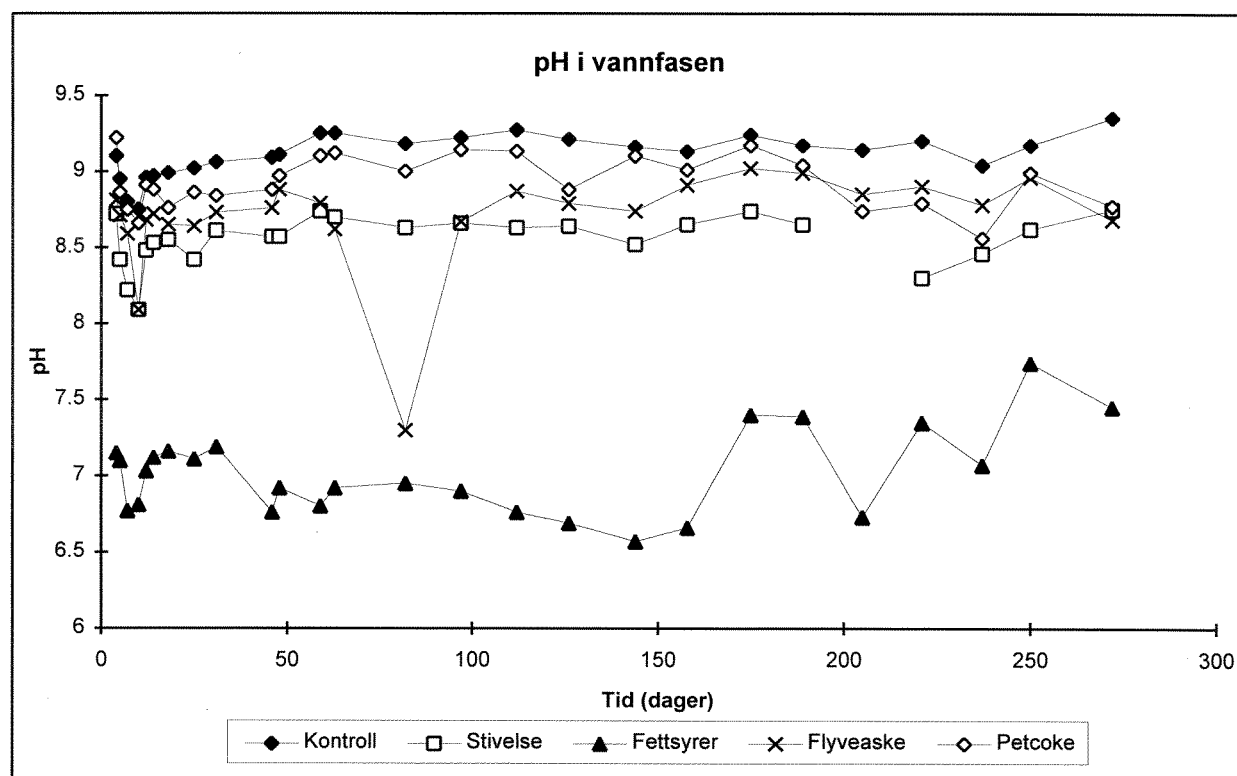


Fig.4. pH målt i vannfasen i kolonnene.

pH i vannfasen holdt seg relativt konstant mellom 8,5 og 9,2 i alle kolonnene bortsett fra i *fettsyre-kol.*, hvor den varierte mellom 6,6 og 7,5. Den lavere pH-verdien i *fettsyre-kol.* skyldtes at propionsyre og smørsyre ble tilsatt i syreform ved starten av forsøket. Midlertidige pH-senkninger

ble observert i alle sylindre i perioder med nedsatt sirkulasjonshastighet. Et spesielt kraftig utslag ble påvist i *flyveaske-kol.* på dag 82, da pH var nede i 7,30 etter 10-12 dager stopp i sirkulasjonen. Stikkprøver av pH i slamfasen i kolonnene viste at pH var noe høyere enn i vannfasen (Tab.5). I alle kolonner bortsett fra *fettsyre-kol.*, lå pH-verdiene i et område som sannsynligvis virket hemmende på mikrobielle prosesser.

Kolonne	pH målt 04.10.95	pH målt 11.12.95
Kontroll	9,35	9,50
Stivelse	9,00	9,15
Fettsyrer	8,17	8,36
Flyveaske	9,13	9,33
Petcoke	9,33	9,50

Tab.5. pH målt 10 cm nede i slammet i kolonnene på to tidspunkter under forsøket.

4.2.5. Redokspotensiale

Redokspotensialet i vannfasen i kolonnene ble målt relativt hyppig i startfasen og deretter sporadisk. Årsaken til at det ble foretatt få målinger utover i forsøksperioden var at det var vanskelig og svært tidkrevende å få reproducerbare resultater. Målte E_h -verdier er oppsummert i Tab.6. *Fettsyre-kol.* skilte seg ut fra de øvrige kolonnene ved at E_h hele tiden var negativ, mens det i alle andre kolonner stort sett ble målt positive verdier.

Dato	Dag	Kontroll	Stivelse	Flyveaske	Fettsyrer	Petcoke
20.03.95	10	291	258	289	-219	301
10.04.95	31	320	321	313	-146	295
04.10.95	208	190	-	197	-168	291
08.12.95	273	274	330	277	-102	331

Tab.6. Redokspotensiale (E_h) i vannfasen under forsøksperioden.

Stikkprøver av redokspotensialet i slamfasen viste E_h -verdier som var betydelig lavere enn i vannfasen (Tab.7). Verdiene i slammet ligger i et område som er optimalt for SRB.

Kolonne	E_h (mV), 04.10.95	E_h (mV), 11.12.95
Kontroll	- 273	- 280
Stivelse	- 257	- 276
Fettsyrer	- 305	- 271
Flyveaske	- 235	- 224
Petcoke	- 278	- 286

Tab.7. E_h målt 10 cm nede i slammet i kolonnene på to tidspunkter under forsøket.

4.2.6. Sulfat

Sulfatkonsentrasjonen i vannfasen i de ulike kolonnene gjennom forsøksperioden er vist Fig.6. Det ble påvist betydelige forskjeller fra kolonne til kolonne, men konsentrasjonene holdt seg relativt konstante over tid. De klart laveste sulfat-konsentrasjonene ble målt i *Flyveaske-kol.* Det må antas at vannfasen i alle kolonner er tilnærmet mettet med hensyn på gips.

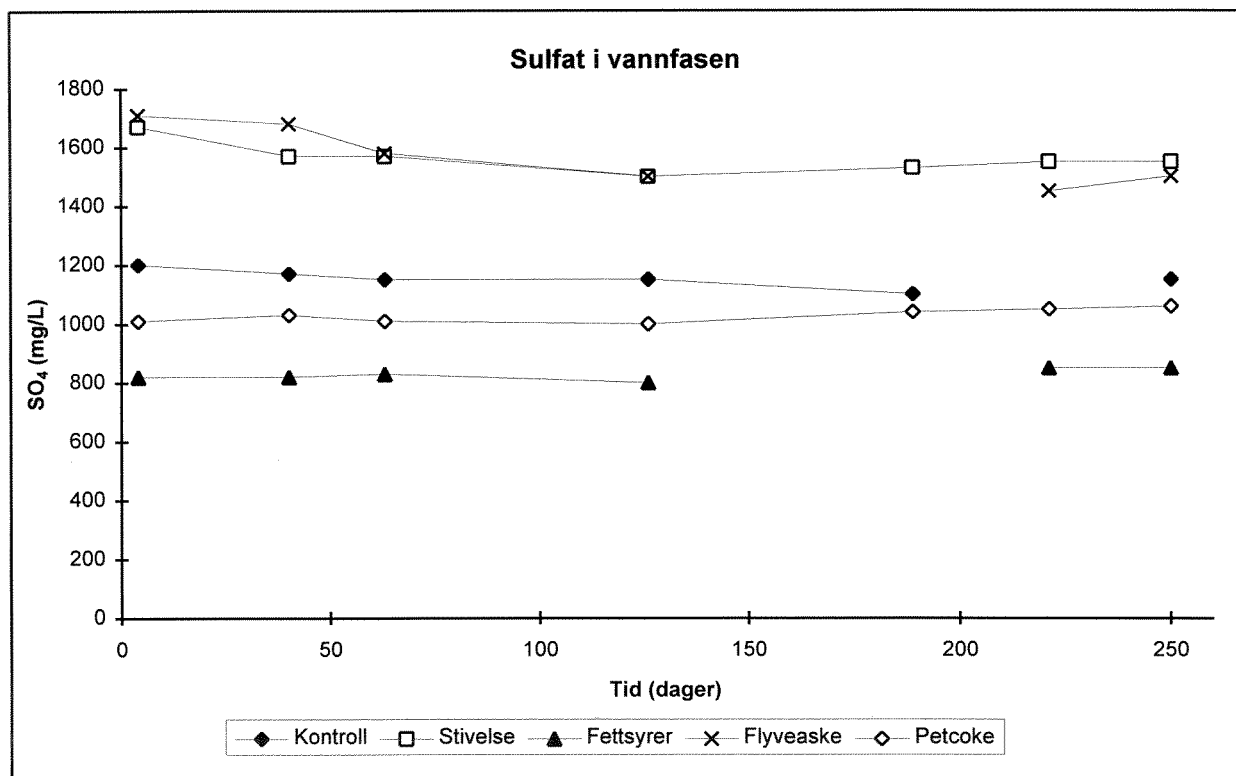


Fig.6. Sulfat i vannfasen i kolonnene. Alle verdier i mg/L.

4.2.7. Næringssalter

Konsentrasjonen av ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) varierte innenfor området 5-25 mg/L i vannfasen i kolonnene (Tab.A3), og var neppe begrensende for mikrobiell vekst og aktivitet.

Nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) var tilstede på mikrogram-nivå (Tab.A4), og spilte trolig ingen viktig rolle som elektronakseptor under nedbrytningen av organisk materiale. Nitratanalysene i *fettsyre-kol.* er meget usikre p.g.a. interferensproblemer.

Fosfatkonsentrasjonene ($\text{PO}_4\text{-P}$) lå stort sett under deteksjonsgrensa på 0,1 mg/L (Tab.A5). I *flyveaske-kol.* ble det likevel målt verdier opptil 0,4 mg/L. Det kan ikke helt utelukkes at mangel på fosfor begrenset den mikrobielle aktiviteten i enkelte av kolonnene.

For å undersøke om systemene var fosfor-begrenset, ble samtlige kolonner tilsatt fosfor i form av en stamløsning av Na_2HPO_4 etter at den ordinære prøvetakingen var avsluttet i desember 95. Det ble dosert fosfor tilsvarende 10 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$. Dette medførte umiddelbart en utfelling av et grått bunnfall. Siden vannfasen ikke kunne inneholde nevneverdige mengder treverdige jern p.g.a. høy pH, må det antas at bunnfallet stort sett bestod av kalsiumfosfatforbindelser. Bruk av den geokjemiske likevektsmodellen MINTEQA2 indikerte også kalsiumfosfatutfelling. Det er usikkert

i hvilken grad utfelt fosfat kan være tilgjengelig for mikroorganismer. Det er pr. dags dato (31.jan.96) ikke funnet indikasjoner på at fosfat-tilsetningen stimulerte til økt mikrobiell aktivitet i noen av kolonnene. Dette tyder på at fosfat neppe har vært noen viktig begrensende faktor for den mikrobielle aktiviteten under forsøket.

4.2.8. Totalt organisk karbon (TOC):

Det ble tilstrebet et TOC-innhold på 3 % av tørrvekten til slammet i hver av kolonnene. Når det gjelder *flyveaske-kol.*, var det ikke mulig å oppnå 3 % TOC-innblanding i slammet, siden selve aska inneholdt maksimum 2,2 % TOC. P.g.a. svært forskjellig løselighet av den organiske fraksjonen, finner man svært forskjellige TOC-verdier i vannfasen i de ulike kolonnene (Tab.8).

Dato	Dag	Kontroll	Stivelse	Flyveaske	Fettsyrer	Petcoke
14.03.95	4	9,5	9,4	71,3	17170	8,5
19.04.95	40	5,1	5,5	54,2	18070	3,9
12.05.95	63	4,9	4,6	55,2	18230	3,3
15.06.95	97	4,3	5,5	53,0	19360	6,3
14.07.95	126	4,3	3,6	56,9	17310	3,3
15.08.95	158	-	-	-	-	-
15.09.95	189	4,5	3,3	50,3	17230	3,3
17.10.95	221	-	-	-	-	-
15.11.95	250	3,6	2,7	43,6	16620	2,6

Tab.8. TOC i vannfasen. Alle verdier i mg/L.

I *kontroll-kol.*, *stivelse-kol.* og *petcoke-kol.* var startkonsentrasjonene av TOC lave, og de ble redusert til henholdsvis 38 %, 28 % og 31 % av sitt opprinnelige nivå i løpet av forsøksperioden. I *flyveaske-kol.* var startkonsentrasjonen noe høyere, og den ble redusert til 61 % av sitt opprinnelige nivå. I *fettsyre-kol.* forelå praktisk talt alt organisk materiale i vannfasen. Det ble påvist en svak økning i konsentrasjonen av TOC i første del av forsøksperioden og deretter en svak nedgang mot slutten. Sluttverdien var på 97 % av startverdien. Siden endringene er såvidt beskjedne, er det usikkert om de er reelle eller om de skyldes usikkerhet i målingene.

4.2.9. Flyktige fettsyrer (VFA)

Konsentrasjonen av eddiksyre, propionsyre og smørsyre i *stivelse-kol.*, *fettsyre-kol.* og *flyveaske-kol.* er vist i Fig.7 og Tab.A8, A9 og A10. I *kontroll-kol.* og *petcoke-kol.* ble det ikke påvist flyktige fettsyrer med den gasskromatografiske analysemetoden som ble brukt.

I *stivelse-kol.* ble de nevnte syrene påvist i vannfasen i første halvdel av forsøksperioden. Deretter lå konsentrasjonene under analysemetodens deteksjonsgrense. Dette tyder på at det foregikk en mikrobiell nedbrytning. I *flyveaske-kol.* ble det målt moderate VFA-konsentrasjoner. Bortsett fra noen høye enkeltverdier tidlig i forsøket, ligger eddiksyrekonsentrasjonen i området 30-60 mg/L og propionsyre- og smørsyrekonsentrasjonen i området 0-15 mg/L. I *fettsyre-kol.* ble det målt høye VFA-konsentrasjoner i vannfasen gjennom forsøksperioden, og det ble ikke påvist noen tydelig nedgang. Måleresultatene kan tyde på at de mikrobielle nedbrytningsprosessene var hemmet.

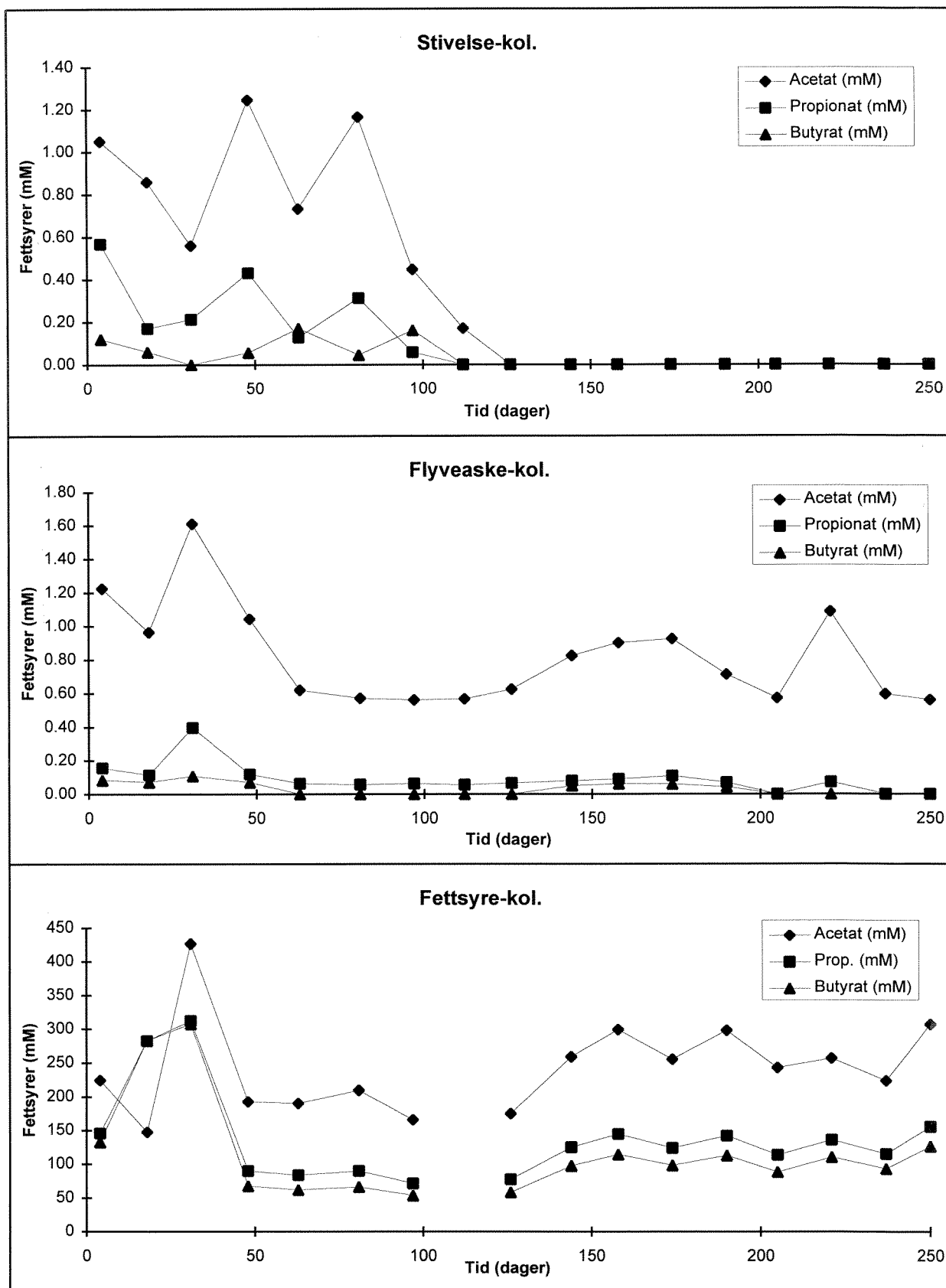


Fig.7. Konsentrasjoner av flyktige fettsyrer i vannfasen i *stivelse-kol.*, *fettsyre-kol.* og *flyveaske-kol.* under forsøksperioden

4.2.10. Ekstraherbart organisk klor (EOCl)

EOCl ble analysert på en prøve tatt fra vannfasen i *flyveaske-kol.* ved avslutningen av forsøket. Analysen ble foretatt av SINTEF. Det ble målt 3,2 µg/L EOCl. Dette tyder på at det ble vasket ut lite organiske klorforbindelser fra flyveaske i løpet av en periode på 9 måneder med mer eller mindre kontinuerlig sirkulering av vann gjennom slamfasen. Rapport fra SINTEF er vedlagt.

4.2.11. Totaltall av bakterier

Totaltallet av bakterier i vannfasen i kolonnene var lavt sammenlignet med det man forventer å finne i et system der det foregår rask mikrobiell omsetning (Fig.8). Det var likevel noe i overkant av hva man forventer i naturlig sjøvann.

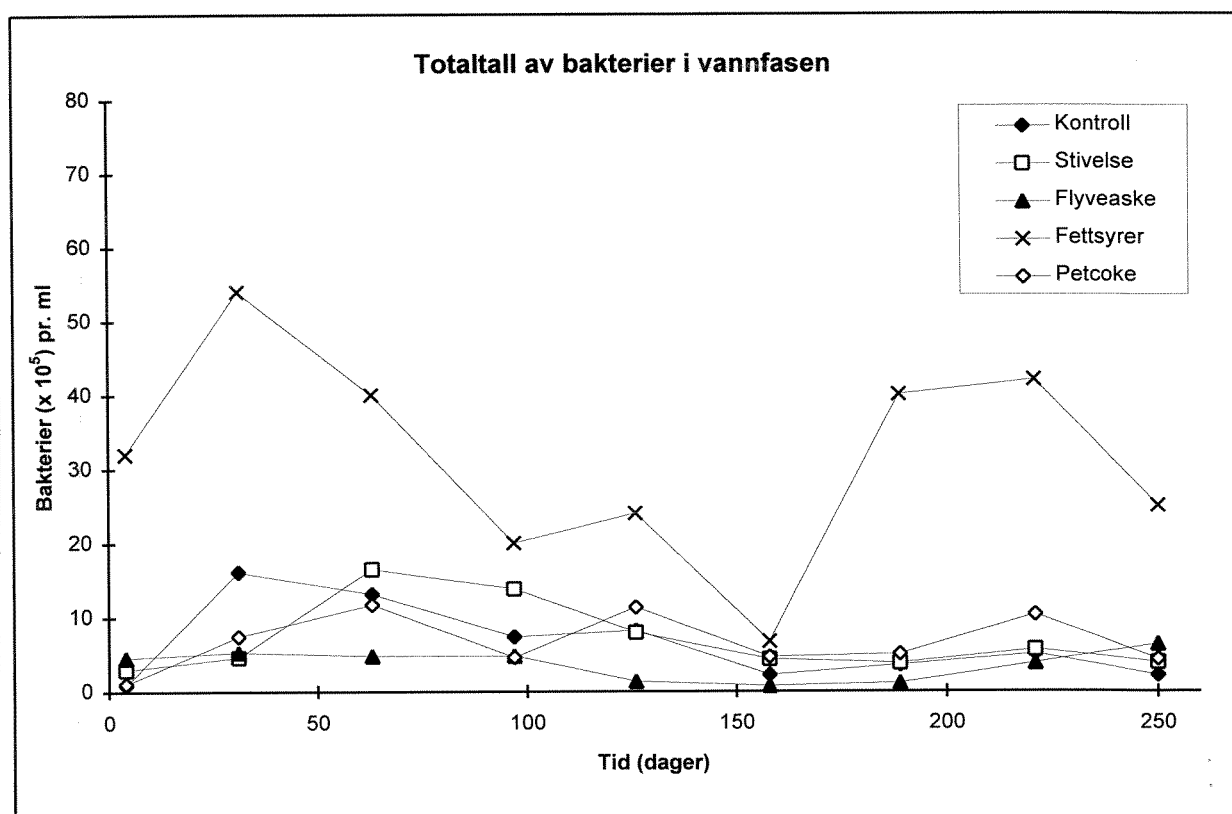


Fig.8. Totaltall av bakterier ($\times 10^5$ pr. ml) i vannfasen.

I alle kolonnene, bortsett fra *flyveaske-kol.*, ble det påvist en viss økning i bakterietallet i de første to månedene av forsøket. Senere gikk bakterietallet noe ned. Variasjonene er imidlertid såvidt små (størrelsesordenen en tierpotens), at man ikke bør tillegge dem altfor stor vekt. Det ble ikke gjort forsøk på å telle bakterier nede i slamfasen.

4.2.11. Sammenheng mellom deponert TOC, sulfidproduksjon og jernforbruk

I den teoretiske betraktningen (Kap. 3.3) ble det beregnet at et TOC-innhold på 1,73 % av tørrvekten i deponimassene kunne gi opphav til en sulfidproduksjon som ville forbruke alt tilstedeværende jern i gipsslamm (4 % av tørrvekten) under dannelse av FeS. Forutsetningen var

at TOC-fraksjonen var biologisk nedbrytbar. Mer generelt kan man framstille sammenhengen mellom biologisk nedbrytbart TOC i slamm og maksimalt tenkelig jernforbruk som vist i Fig. 9.

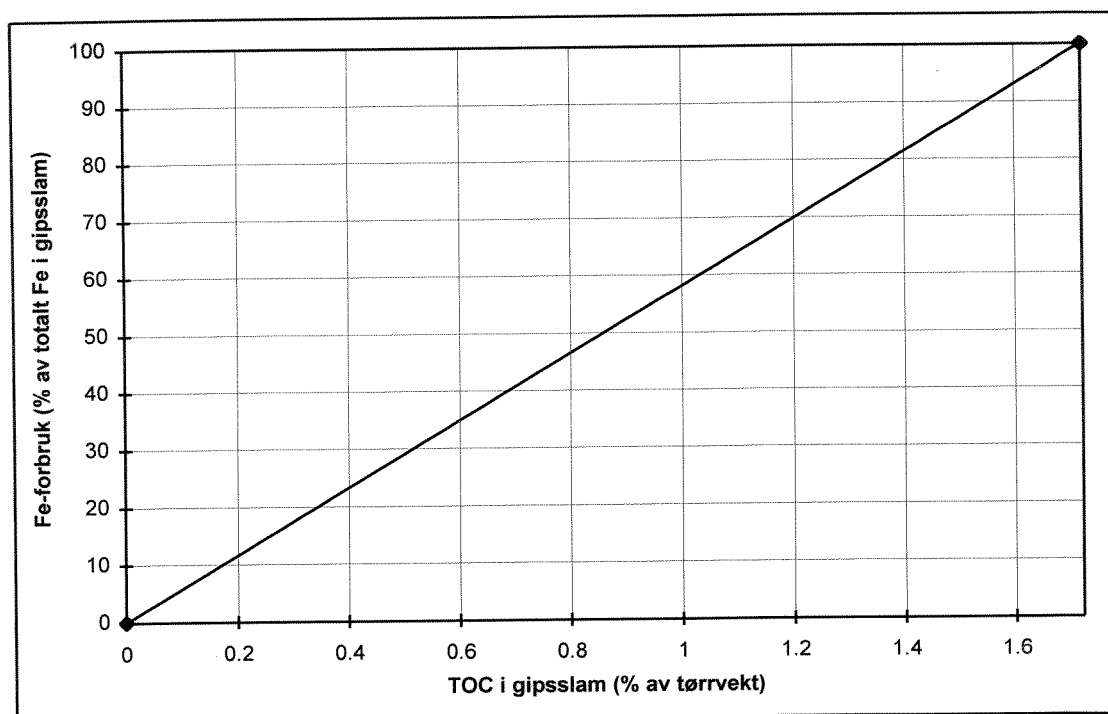


Fig.9. Sammenheng mellom innhold av biologisk nedbrytbart TOC i gipsslamm og maksimalt teoretisk jernforbruk. TOC-innholdet refererer seg til tørrvekt av slam.

Den maksimale teoretiske sulfidproduksjonen er høyst sannsynlig større enn det man vil kunne observere i praksis (se diskusjon i kap. 3). Den teoretiske sammenhengen mellom TOC-innhold i slamm og jernforbruk kan likevel være et godt utgangspunkt for å foreta risikovurderinger. Følgende to eksempler kan illustrere hvordan Fig.9 kan brukes:

(1) Gipsslamm i *Flyveaske-kol*. hadde et TOC-innhold på 0,6 % av tørrvekten ved start. Fig. 9 viser at dette teoretisk kan gi en sulfidproduksjon som forbruker 35 % av det tilstedeværende jernet i gipsslamm, under forutsetning av at det foregår fullstendig biologisk nedbrytning.

(2) Dersom man eksempelvis bestemmer seg for at man kan tillate en sulfidproduksjon i deponiet som medfører at opptil 50 % av jernet forbrukes under dannelse av FeS, finner man utfra Fig. 9 at man maksimalt kan dosere inn ca. 0,85 % nedbrytbart TOC i gipsslamm.

Dersom deponiet tilføres TOC i form av inerte eller meget tungt nedbrytbare organiske forbindelser, vil sulfidproduksjonen naturlig nok bli mindre enn det som framgår av Fig. 9. I slike tilfeller kan det ikke utelukkes at det med hensyn på risikoen for å få dannet sulfid i deponiet vil være forsvarlig å vurdere en høyere innblanding av TOC i gipsslamm. Nedbrytbarhetsforsøk foretatt på NIVA har tidligere vist at petcoke ikke ble nedbrutt i løpet av en 28-dagers standard aerob nedbrytbarhetstest (Efraimsen, 1995). Under anaerobe forhold er det på grunnlag av dette grunn til å anta at petcoke vil være tilnærmet inert.

Vannløselig TOC som tilføres deponiet vil i noen grad følge med avløpsvannet til sjø, og derfor bare tære på jern-reserven i slamm i den grad anaerob nedbrytning finner sted i deponiet. Lett nedbrytbart vannløselig TOC vil imidlertid kunne brytes ned i vannfasen i deponiet under forbruk av oksygen.

5. SAMMENFATTENDE DISKUSJON

5.1. Vekstbetingelser for SRB i forsøkskolonnene

Det er lite sannsynlig at den lave mikrobielle aktiviteten i de forskjellige kolonnene kan spores tilbake til en enkelt faktor. Følgende faktorer kan tenkes å ha hatt innvirkning:

- Liten nedbrytbarhet av organisk materiale. I *petcoke-kol.* kan dette ha begrenset den mikrobielle aktiviteten. En standard nedbrytbarhetstest viste nylig at det ikke kunne påvises signifikant nedbrytning av petcoke under aerobe forhold i løpet av 28 dager (Efraimsen, 1995). Under anaerobe forhold forventes nedbrytningen av petcoke å være enda mindre.

I *flyveaske-kol.* ble det påvist fettsyrer (acetat, propionat, butyrat) i vannfasen uten at dette så ut til å stimulere den mikrobielle aktiviteten i særlig grad. Andre faktorer enn dårlig nedbrytbarhet har derfor trolig vært viktigere i denne kolonnen.

- Høy pH. Det ble målt pH-verdier i området 9,0-9,4 i slamfasen i alle kolonnene bortsett fra *fettsyre-kol.*, der pH lå rundt 8,2. Dette kan tyde på at pH var en viktig vekstbegrensende faktor. Normalt vil pH-verdier over 9,0 hemme aktiviteten til sulfat-reducerende bakterier (Postgate 1984).

Dersom høy pH i slammet er en viktig årsak til nedsatt bakterieaktivitet, er det usikkert hvor lenge man vil observere en hemning, siden pH-verdien ligger såvidt nær et område som er gunstig for bakteriene. Det kan f.eks ikke utelukkes at små forandringer i doseringen av kalk og lesket kalk i forhold til svovelsyre vil kunne påvirke pH i gipsslammet slik at bakterieaktiviteten kan starte opp.

- Giftige eller hemmende kjemiske forbindelser. Høye konsentrasjoner av fettsyrer kan i visse tilfeller virke hemmende på bakterier, og dette kan ha vært en mulig årsak til liten aktivitet i *fettsyre-kol.* Det kan heller ikke utelukkes at ukjente komponenter i gipsslammet virket hemmende.
- Mangel på essensielle næringsstoffer. Fosfor-konsentrasjonen i slam- og vannfasen var under deteksjonsgrensen for de anvendte analysemetodene i alle kolonner bortsett fra *flyveaske-kol.* og delvis *fettsyre-kol.* Det kan derfor ikke utelukkes at fosformangel kan ha vært begrensende i noen kolonner. Dosering av fosfor mot slutten av forsøket medførte imidlertid ingen merkbar effekt på den mikrobielle aktiviteten, og fosforbegrensning er derfor lite sannsynlig.
- Mangel på "riktige" mikroorganismer i forhold til de tilgjengelige organiske karbonforbindelsene. Dette kan forklare en lang lag-fase, men i løpet av en periode på 9 måneder ville man normalt forvente at bakteriepopulasjonen tilpasset seg forholdene og begynte å vokse.
- Ugunstig redokspotensiale. I *kontroll-kol.*, *stivelse-kol.*, *flyvaske-kol.* og *petcoke-kol.* ble det målt relativt høye E_h -verdier (190 - 330 mV) i vannfasen. Bare i *fettsyre-kol.* ble det målt negative E_h -verdier i vannfasen. Sulfat-reduksjonsprosessen foregår normalt ikke ved E_h -verdier høyere enn -100 mV. E_h nede i slammet var lavt i alle kolonner (< -200 mV), og skulle således være meget gunstig for SRB.

5.2. Resultatenes overføringsverdi

Kolonneforsøkene antas å være forholdsvis relevante med tanke på å vurdere prosesser i selve deponiet på Langøya. Noen viktige forskjeller mellom forholdene i kolonnene og deponiet bør likevel kommenteres:

For det første ble det blandet inn mer organisk karbon i slammet i kolonnene enn det som er aktuelt i deponiet utfra dagens konsesjonsbetingelser. Dette innebærer at kolonnene var å betrakte som “worst case-tilfeller” i forhold til deponiet m.h.p. risiko for sulfidproduksjon. Unntaket er *flyveaske-kol.*, der innblandingen var på et realistisk nivå.

For det andre var vannet i kolonnene forskjellig fra prosessvannet i deponiet. I kolonnene forsøkte vi å opprettholde oksygenfrie forhold, mens vannfasen i deponiet stort sett vil være eksponert for luft. Dette innebærer at det vil foregå en oksidasjon av toverdig jern til treverdig i deponivannet, og en påfølgende utfelling av Fe(III)-hydroksider. Disse reaksjonene er netto syreproduserende, og vil bidra til å senke pH i deponivannet i henhold til følgende ligning:



I forsøkskolonnene var disse reaksjonene mindre viktige p.g.a. mangel på oksygen. pH holdt seg derfor på et mye høyere nivå enn i deponivannet på Langøya. Det viste seg likevel at det ble dannet mindre mengder gulbrune utfellinger i noen kolonner (*stivelse-kol.*, *petcoke-kol.*) under forsøket. Dette tyder på at lokkene periodevis ikke var helt tette, slik at noe oksygen kom inn. I perioder med dårlig vannsirkulasjon gjennom slammet medførte denne effekten midlertidige pH-senkninger i vannfasen i toppen av noen av kolonnene.

Temperaturen i deponimassene på Langøya gjennom året er ikke kjent, men det er likevel åpenbart at den må være betydelig lavere enn temperaturen i forsøkskolonnene (26°C). Dette betyr at man ville forvente en betydelig raskere mikrobiell nedbrytning av organisk materiale i kolonnene enn i deponimassene og dermed at H₂S-problemer eventuelt ville opptre på et tidligere tidspunkt. Hastigheten av sulfat-reduksjonsprosessen øker anslagsvis med 2,0 - 3,8 ganger når man hever temperaturen med 10°C innenfor et temperaturintervall som bakteriene kan vokse i (Widdel, 1988).

5.3. Eksperimentelle og analytiske problemer

En del av analysene og målingene har vært vanskelige å gjennomføre som planlagt. Dette gjelder først og fremst måling av redokspotensiale. Tre forskjellige elektrodesystemer og to instrumenter ble prøvd ut, men det var generelt vanskelig å få reproducerbare resultater. Det er ikke klarlagt hva som er årsaken til dette.

Analyser av lave fosfat i lave konsentrasjoner viste seg å være problematisk. Det ble forsøksvis brukt en analysemetode med deteksjonsgrense 1 µg/L, men p.g.a. interferens-problemer måtte vi gå over til en mindre følsom metode med deteksjonsgrense 0,1 mg/L.

Nitratanalysene på prøver fra *fettsyre-kol.*, er usikre p.g.a. interferens-problemer.

På grunn av lekkasje fra en pumpeledning gikk *stivelse-kol.* tom for vann i tidsrommet 2-4. oktober 1995. Lekkasjen medførte også innlekking av luft, og det ble raskt dannet rustfargede utfellinger på overflaten av slammet. Kolonnen ble fylt opp på nytt med prosessvann fra Langøya (lagret på NIVA siden mars 95) og inkubert videre etter at slamfasen hadde blitt staket opp og blandet ved hjelp av et plastrør. Siden stivelse er lite løselig i vann, ble det antatt det at det meste

av stivelsen ble igjen i slamfasen. En TOC-analyse av slamfasen etter oppfylling viste høyere TOC-innhold enn ved start. Dette bekrefter at stivelsen ble holdt tilbake i slamfasen.

6. KONKLUSJONER

- Det ble ikke påvist sulfidlukkt fra noen av forsøkskolonnene under den 9 måneder lange forsøksperioden. Det ble heller ikke funnet andre indikasjoner på sulfidproduksjon.
- Lavt bakterietall og relativt små kjemiske endringer i kolonnene tyder på liten mikrobiell aktivitet under forsøksperioden. Høye pH-verdier i slamfasen kan være en mulig årsak.
- Resultatene tyder på at det er liten sjanse for å få dannet hydrogensulfid i deponiet på Langøya. Sålenge sulfat og biologisk nedbrytbart organisk karbon er tilstede samtidig under anaerobe forhold, kan man likevel ikke utelukke sulfidproduksjon i deponimassene på lengre sikt.
- Dersom det skulle bli produsert sulfid i deponimassene, vil jern binde opp sulfiden i form av tungt løselig jernsulfid. For at det skal bli frigjort H₂S-gass til luft må derfor den molare sulfidproduksjonen overstige den molare jerninnholdet. Dersom deponimassene er dekket av et oksygenholdig vannskikt, vil faren for frigivelse av H₂S-gass til luft bli ytterligere redusert p.g.a. oksidasjon.
- Ved innblanding av biologisk nedbrytbare organiske stoffer i gipsslammet, kan man gå ut fra en lineær sammenheng mellom TOC-innholdet i slammet som deponeres og maksimal teoretisk sulfidproduksjon (og dermed maksimalt teoretisk jernforbruk). En slik tilnærming kan være hensiktsmessig med tanke på å vurdere hvor høyt TOC-innhold man kan tillate i deponimassene.
- Når det gjelder avfallsstoffer som inneholder dokumentert inerte eller meget tungt nedbrytbare organiske forbindelser, kan man, utfra hensynet til mulig sulfidproduksjon, vurdere en høyere innblandingsdel enn med lett nedbrytbare organiske forbindelser.

7. REFERANSER

Almgren T og I. Hagstrøm (1974). The oxidation rate of sulphide in sea water. *Water Research*, Vol. 8: 395-400.

Efraimsen, H. (1995). Test-rapport. Nedbrytbarhet etter ISO draft method N 182. NIVA, april 1995.

Iversen, E.R., T. Källquist, H. Efraimsen (1995). Behandling av flyveaske ved NOAH's anlegg på Langøya, Våle i Vestfold. NIVA-rapport nr. 3219.

Leahy, J.G. and Colwell, R. (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiol. reviews*, 54 (3), 305-315.

Lovley, D.R. (1991). Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol. reviews*, 55 (2), 259-287.

Phillips, E.J.P., D.R. Lovley and E.E. Roden (1993). Composition of non-microbially reducible Fe(III) in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 59 (8), 2727-2729.

Postgate, J.R. (1984). The sulphate-reducing bacteria. Second edition. Cambridge University Press. Cambridge.

Satake, K. (1977). Microbial sulphate reduction in a volcanic acid lake having pH 1,8 to 2,0. *Jap. J. Limnol.* 38:33-35.

Tuttle, L.H, Dugan, P.R. Macmillan, C.B. and Randles, C.I. (1969) Microbial dissimilatory sulfur cycle in acid mine water. *J. Bacteriol.* 97,594-602.

Utne Skåre, J. (1990). *Kurskompendium i Miljøkjemi II*, Universitetet i Oslo,.

Widdel, F.(1988) Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria, In:A.J. B. Zehnder (ed.), *Biology of anaerobic microorganisms*, p 469-585. J. Wiley and Sons Inc.

8. APPENDIX

Kolonne	Tørrstoff i slam (% av våtvekt)
Kontroll	37,6
Stivelse	39,0
Fettsyrer	39,8
Flyveaske	35,9
Petcoke	39,6

Tab.A1. Tørrstoffinnhold i slammet i kolonnene ved starten av forsøket.

Dato	Dag	Kontroll	Stivelse	Flyveaske	Fettsyrer	Petcoke
14.03.95	4	1200	1670	820	1710	1010
10.04.95	31	1170	1570	820	1680	1030
12.05.95	63	1150	1570	830	1580	1010
15.06.95	97	-	-	-	-	-
14.07.95	126	1150	1500	800	1500	1000
15.08.95	158	-	-	-	-	-
15.09.95	189	1100	1530	-	-	1040
17.10.95	221	1170	1550	850	1450	1050
15.11.95	250	1150	1550	850	1500	1040

Tab.A2. Konsentrasjoner av sulfat i vannfasen under forsøket. Alle verdier i mg/L.

Dato	Dag	Kontroll	Stivelse	Flyveaske	Fettsyrer	Petcoke
14.03.95	4	12,1	23,2	9,1	15,4	14,1
19.04.95	40	17,4	17,4	15,8	10,6	8,9
12.05.95	63	8,5	9,5	9,6	8,5	5,9
15.06.95	97	8,6	10,3	9,4	13,1	6,2
14.07.95	126	11,4	11,6	9,7	12,1	9,1
15.08.95	158	-	-	-	-	-
15.09.95	189	12,1	13,1	13,1	11,0	7,1
17.10.95	219	-	-	-	-	-
15.11.95	250	9,3	12,4	9,5	9,0	5,4

Tab.A3. Konsentrasjoner av ammonium (NH₄-N) i vannfasen under forsøket. Alle verdier i mg/L.

Dato	Dag	Kontroll	Stivelse	Flyveaske	Fettsyrer*	Petcoke
14.03.95	4	12	8	12	220	7
19.04.95	40	4	4	8	-	4
12.05.95	63	4	4	8	-	3
15.06.95	97	3	4	5	-	3
14.07.95	126	2	1	-	47	2
15.08.95	158	-	-	-	-	-
15.09.95	189	4	5	6	127	1
17.10.95	219	-	-	-	-	-
15.11.95	250	4	< 1	4	83	< 1

Tab.A4. Konsentrasjoner av nitrat (NO₃-N) i vannfasen under forsøket. Alle verdier i µg/L. * = usikre målinger

Dato	Dag	Kontroll	Stivelse	Flyveaske	Fettsyrer	Petcoke
14.03.95	4	-	-	-	-	-
19.04.95	40	< 0,1	< 0,1	0,4	0,2	< 0,1
12.05.95	63	< 0,1	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1
15.06.95	97	< 0,1	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1
14.07.95	126	< 0,1	< 0,1	0,3	0,3	< 0,1
15.08.95	158	-	-	-	-	-
15.09.95	189	< 0,1	< 0,1	0,4	0,2	< 0,1
17.10.95	219	-	-	-	-	-
15.11.95	250	< 0,1	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1

Tab.A5. Konsentrasjoner av ortofosfat (PO₄-P) i vannfasen under forsøket. Alle verdier i mg/L.

Dato	Dag	Kontroll	Stivelse	Flyveaske	Fettsyrer	Petcoke
14.03.95	4	$0,88 \times 10^5$	$2,94 \times 10^5$	$5,64 \times 10^5$	32×10^5	$1,03 \times 10^5$
10.04.95	31	$16,1 \times 10^5$	$4,60 \times 10^5$	$5,30 \times 10^5$	54×10^5	$7,41 \times 10^5$
12.05.95	63	$13,1 \times 10^5$	$16,5 \times 10^5$	$4,82 \times 10^5$	40×10^5	$11,7 \times 10^5$
15.06.95	97	$7,34 \times 10^5$	$13,8 \times 10^5$	$4,82 \times 10^5$	20×10^5	$4,60 \times 10^5$
14.07.95	126	$8,20 \times 10^5$	$7,94 \times 10^5$	$1,34 \times 10^5$	24×10^5	$11,3 \times 10^5$
15.08.95	158	$2,21 \times 10^5$	$4,32 \times 10^5$	$0,75 \times 10^5$	$6,7 \times 10^5$	$4,62 \times 10^5$
15.09.95	189	$3,54 \times 10^5$	$3,83 \times 10^5$	$1,14 \times 10^5$	40×10^5	$5,03 \times 10^5$
17.10.95	219	$5,04 \times 10^5$	$5,62 \times 10^5$	$3,80 \times 10^5$	42×10^5	$10,3 \times 10^5$
15.11.95	250	$2,17 \times 10^5$	$3,90 \times 10^5$	$6,37 \times 10^5$	25×10^5	$4,32 \times 10^5$
07.12.95		-	-	$13,8 \times 10^5$	-	-

Tab.A6. Totaltall av bakterier pr. mL i vannfasen under forsøket.

Dato	Dag	Kontroll	Stivelse	Fettsyrer	Flyveaske	Petcoke
14.03.95	4	9.1	8.72	7.15	8.81	9.22
15.03.95	5	8.95	8.42	7.1	8.71	8.86
17.03.95	7	8.8	8.22	6.77	8.59	8.75
20.03.95	10	8.75	8.09	6.81	8.09	8.66
22.03.95	12	8.96	8.48	7.03	8.68	8.91
24.03.95	14	8.97	8.53	7.12	8.72	8.88
28.03.95	18	8.99	8.55	7.16	8.65	8.76
04.04.95	25	9.02	8.42	7.11	8.64	8.86
10.04.95	31	9.06	8.61	7.19	8.73	8.84
25.04.95	46	9.09	8.57	6.76	8.76	8.88
27.04.95	48	9.11	8.57	6.92	8.88	8.97
08.05.95	59	9.25	8.74	6.8	8.79	9.1
12.05.95	63	9.25	8.7	6.92	8.62	9.12
31.05.95	82	9.18	8.63	6.95	7.3	9
15.06.95	97	9.22	8.66	6.9	8.67	9.14
30.06.95	112	9.27	8.63	6.76	8.87	9.13
14.07.95	126	9.21	8.64	6.69	8.79	8.88
01.08.95	144	9.16	8.52	6.57	8.74	9.1
15.08.95	158	9.13	8.65	6.66	8.91	9.01
01.09.95	175	9.24	8.74	7.4	9.02	9.17
15.09.95	189	9.17	8.65	7.39	8.99	9.04
01.10.95	205	9.14	-	6.73	8.85	8.74
17.10.95	221	9.2	8.3	7.35	8.9	8.79
02.11.95	237	9.04	8.46	7.07	8.78	8.56
15.11.95	250	9.17	8.62	7.74	8.96	8.99
07.12.95	272	9.35	8.75	7.45	8.68	8.77

Tab.A7. pH i vannfasen under forsøksperioden.

Dato	Dag	Acetat (mg/L)	Acetat (mM)	Prop. (mg/L)	Prop. (mM)	Butyrat (mg/L)	Butyrat (mM)
14.03	4	63	1,05	42	0,57	10,5	0,12
28.03	18	51,5	0,86	12,6	0,17	5,3	0,06
10.04	31	33,6	0,56	15,8	0,21	-	u.d.
27.04	48	74,7	1,25	31,9	0,43	5	0,06
12.05	63	43,9	0,73	9,5	0,13	15	0,17
30.05	81	69,8	1,16	23,1	0,31	4	0,05
15.06	97	26,8	0,45	4,3	0,06	14,2	0,16
30.06	112	10,2	0,17	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
14.07	126	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
1.08	144	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
15.08	158	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
1.09	174	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
15.09	190	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
1.10	205	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
17.10	221	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
2.11	237	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
15.11	250	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.

Tab.A8. Konsentrasjoner av acetat, propionat og butyrat i vannfasen i *stivelse-kol.* under forsøksperioden. Alle verdier i mg/L. u.d. = under deteksjonsgrensen.

Dato	Dag	Acetat (mg/L)	Acetat (mM)	Prop. (mg/L)	Prop. (mM)	Butyrat (mg/L)	Butyrat (mM)
14.03	4	73,5	1,23	11,6	0,16	7,4	0,08
28.03	18	57,8	0,96	8,4	0,11	6,3	0,07
10.04	31	96,6	1,61	29,4	0,40	9,5	0,11
27.04	48	62,6	1,04	8,8	0,12	6,2	0,07
12.05	63	37,2	0,62	4,7	0,06	u.d.	u.d.
30.05	81	34,3	0,57	4,2	0,06	u.d.	u.d.
15.06	97	33,7	0,56	4,7	0,06	u.d.	u.d.
30.06	112	34	0,57	4,1	0,06	u.d.	u.d.
14.07	126	37,4	0,62	4,9	0,07	u.d.	u.d.
1.08	144	49,4	0,82	5,9	0,08	4,4	0,05
15.08	158	54	0,90	6,6	0,09	5,4	0,06
1.09	174	55,4	0,92	8	0,11	5,3	0,06
15.09	190	42,7	0,71	5,1	0,07	3,7	0,04
1.10	205	34,3	0,57	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
17.10	221	65,1	1,09	5,3	0,07	u.d.	u.d.
2.11	237	35,7	0,60	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
15.11	250	33,6	0,56	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.

Tab.A9. Konsentrasjoner av acetat, propionat og butyrat i vannfasen i *flyveaske-kol.* under forsøksperioden. Alle verdier i mg/L. u.d. = under deteksjonsgrensen.

Dato	Dag	Acetat (mg/L)	Acetat (mM)	Prop. (mg/L)	Prop. (mM)	Butyrat (mg/L)	Butyrat (mM)
14.03	4	13460	224,33	10770	145,54	11660	132,50
28.03	18	8840	147,33	20910	282,57	24890	282,84
10.04	31	25570	426,17	23090	312,03	27050	307,39
27.04	48	11546	192,43	6642	89,76	5947	67,58
12.05	63	11404	190,07	6190	83,65	5455	61,99
30.05	81	12561	209,35	6647	89,82	5820	66,14
15.06	97	9936	165,60	5286	71,43	4716	53,59
30.06	112	-	-	-	-	-	-
14.07	126	10487	174,78	5737	77,53	5139	58,40
1.08	144	15530	258,83	9249	124,99	8592	97,64
15.08	158	17932	298,87	10698	144,57	10046	114,16
1.09	174	15320	255,33	9152	123,68	8643	98,22
15.09	190	17864	297,73	10511	142,04	9921	112,74
1.10	205	14568	242,80	8407	113,61	7781	88,42
17.10	221	15408	256,8	10053	135,85	9720	110,45
2.11	237	13410	223,49	8507	114,96	8207	93,26
15.11	250	18394	306,57	11512	155,57	11133	126,51

Tab.A10. Konsentrasjoner av acetat, propionat og butyrat i vannfasen i *fettsyre-kol.* under forsøksperioden. Alle verdier i mg/L.

Vedlegg 1. EOCl-analyse

NIVA
Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo

Att: Bjørn Christensen

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING	
J.nr.:	3423195
Sak nr.:	94234
Mottatt:	20.12

Adresse/Address:
Postboks 124 Blindern
N-0314 Oslo 3, NORWAY

Besøksadresse/Location:
Forskningsveien 1

Telefon/Telephone:
+47 22 06 73 00

Telefax:
+47 22 06 73 50

Telex:
71 536 SI N

Enterprise nr.: 948007029

Rapport

Deres ref.:
Bjørn Christiansen

Vår ref.:
B.Holestøl

Direkte innvalg:
22 067824

Oslo,
1995-12-19

Oppdrag nr.:
270190.16
Prøveserie.:
1995-737

Oppdragets tittel:

ANALYSE AV EKSTRAHERBART PERSISTENT ORGANISK BUNDET KLOR (EOCl) I EN PRØVE MED DEPONIVANN FRA NOAH.

Sammendrag

Det ble påvist 3,2 µg/l EOCl i prøven.

Innledning

Vi refererer til bestillingsbrev av 27/11-95.
Prøven ble mottatt den 20/11-95 for analyse av ekstraherbart organisk bundet klor.

Prøvebeskrivelse

Prøven kom på 2/5 l glassflaske og var merket "Deponivann fra NOAH".

Eksperimentelt

Prøven ble tilsatt konsentrert svovelsyre til pH ca 2 og ekstrahert med sykloheksan direkte i prøveflasken. Uorganisk klorid ble fjernet ved vasking med surt vann og nitratholdig vann. EOCl ble bestemt ved nøytronaktiveringsanalyse (NAA) på en del av ekstraktet.

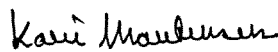
Resultat

Det ble funnet 3, 2 µg/l EOCl i prøven.

Med hilsen
SINTEF Kjemi



Nina Gjøs
Laboratorieleder
Seksjon for Miljøteknologi og analyse


for Berit Holestøl
Prosjektleder**Spesielle betingelser**

Resterende prøvemateriale oppbevares på SINTEF Industriell kjemi i 6 måneder etter at oppdraget er utført om ikke annet avtales med oppdragsgiver. Analyseresultater rapportert i dette dokument er frembragt ved analyse av de anførte prøver i den stand de ble mottatt ved SINTEFs analyselaboratorium. SINTEF tar intet ansvar for oppdragsgivers bruk av resultatene eller for konsekvenser av slik bruk. Delvis kopiering av denne rapport er ikke tillatt uten skriftlig samtykke fra SINTEF.

Norsk institutt for vannforskning

Postboks 173 Kjelsås
0411 Oslo

Telefon: 22 18 51 00
Telefax: 22 18 52 00

Ved bestilling av rapporten,
oppgi løpenummer 34081-96.

ISBN 82-577-2941-8