

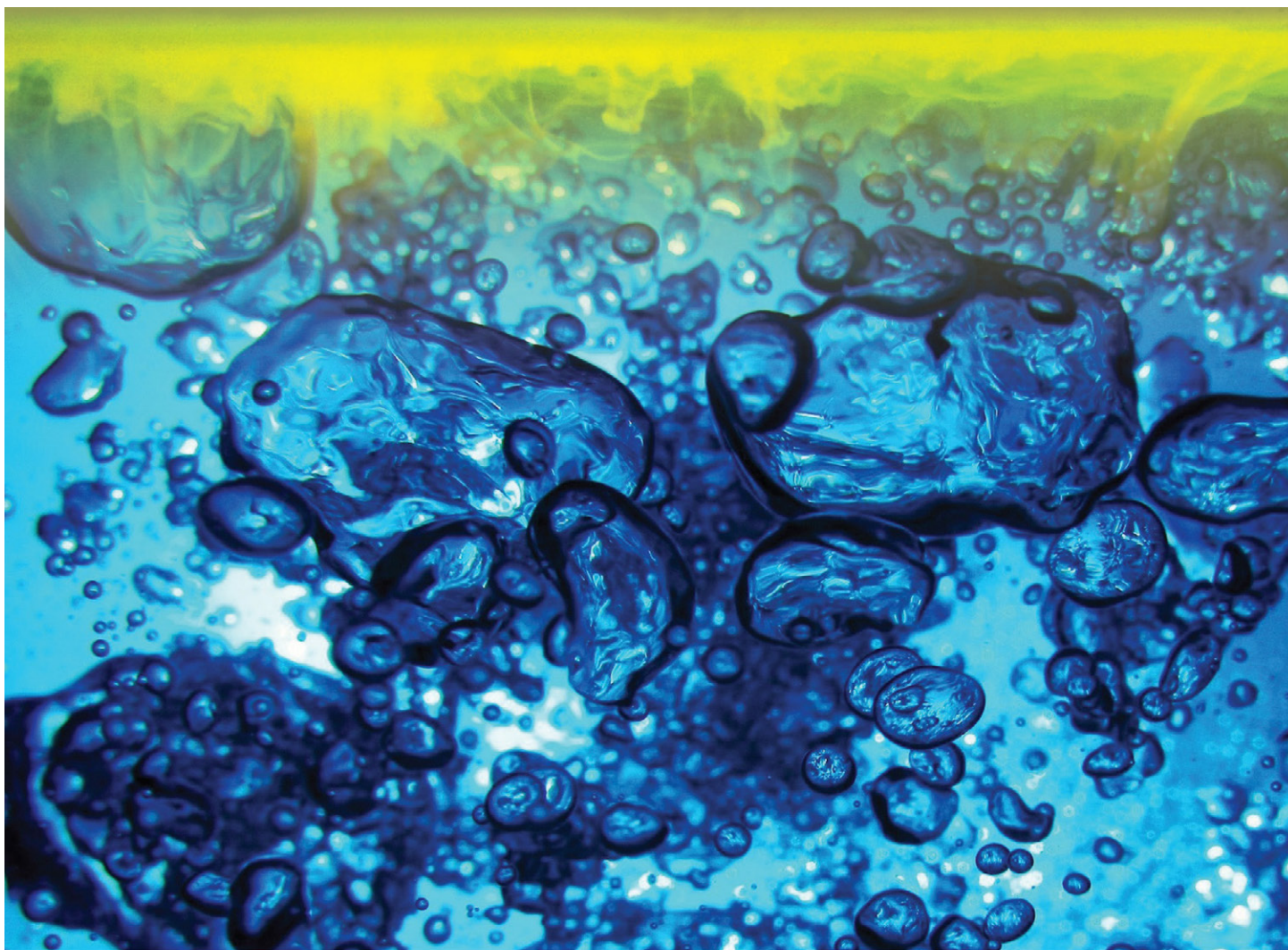


pH-regulering av tunnel- drivevann med CO₂-gass

Prinsipp og eksempler

STATENS VEGVESENS RAPPORTER

Nr. 244



Tittel

pH-regulering av tunneldrivevann med CO₂-gass

Undertittel

Prinsipp og eksempler

Forfatter

Malin Torp og Hedda Vikan

Avdeling

Trafikksikkerhet, miljø- og teknologiavdelingen

Seksjon

Miljø

Prosjektnummer

603019

Rapportnummer

Nr. 244

Prosjektleder

Hedda Vikan

Godkjent av

Sondre Meland

Emneord

Tunnel, tunneldrivevann, pH, CO₂-gass, syre, renseanlegg, miljø

Sammendrag

Rapporten tar for seg kjemiske og tekniske prinsipper for regulering av alkalisk tunneldrivevann ved hjelp av CO₂-gass. Eventuelle uheldige effekter av CO₂-gass for vannmiljøet diskuteres. Metoden blir sammenlignet med dagens norske praksis hvor syredoseringsanlegg blir benyttet for pH-regulering. Rapporten anbefaler å undersøke hvorvidt CO₂-konsentrasjoner aktuelle for pH-regulering av tunneldrivevann utgjør en risiko for vannlevende organismer. Effekten av gassoverdosering (uhell) på praktisk oppnåelig nedre pH-verdi, tilhørende CO₂-konsentrasjoner og giftvirkninger av disse bør også undersøkes nærmere. Om disse studiene gir gode resultater, bør det gjennomføres fullskala forsøk med CO₂-anlegg under bygging av tunnel.

Title

Regulating tunnelling water pH with CO₂ gas

Subtitle

Principle and examples

Author

Malin Torp and Hedda Vikan

Department

Traffic safety, environment and technology

Section

Environmental Assessment

Project number

603019

Report number

No. 244

Project manager

Hedda Vikan

Approved by

Sondre Meland

Key words

Tunnel, tunnelling water, pH, acid, CO₂ gas, treatment plant, environment

Summary

This report covers chemical and technical principles of regulating alkaline tunnelling water by aid of CO₂ gas. The report discusses also possible detrimental effects of CO₂ gas on the aquatic environment. The method is compared with current practice of using acid for pH regulation. The report recommends investigating whether CO₂ concentrations relevant for pH regulation of tunnelling water pose risks for the aquatic environment. The effect of gas overdoses (accidents) on minimum pH, corresponding gas concentrations and toxic effects of these should be investigated. Full-scale tests on tunnelling water are recommended providing good results from the preliminary investigations.



Statens vegvesen

NORWAT
Nordic Road Water

FORORD

NORWAT er et fireårig etatsprogram (2012-2015) som gjennom ny kunnskap skal bidra til at Statens vegvesen planlegger, bygger og drifter vegnettet uten å påføre vannmiljøet uakseptabel skade. Med dette programmet ønsker vi å redusere risikoen for biologisk skade forårsaket av avrenningsvann, redusere utslipp av miljøgifter til resipient og lage renseløsninger som er tilpasset landskap og resipient. Dette skal vi oppnå ved å utvikle anvendbare metoder for når, hvor og hvilke rensiltak skal iverksettes. I tillegg skal vi etablere forslag til retningslinjer og rutiner for drift og vedlikehold av renseløsningene. Ytterligere informasjon om NORWAT inkludert publiserte rapporter finnes på våre nettsider www.vegvesen.no/norwat.

Denne rapporten tar for seg kjemiske og tekniske prinsipper for regulering av tunneldrivevann med høy pH ved hjelp av CO₂-gass. Metoden blir sammenlignet med dagens praksis hvor syredoseringsanlegg blir benyttet for pH-regulering. Hensikten med denne rapporten har vært å avklare kjemiske og tekniske prinsipper for regulering av tunneldrivevann med høy pH ved hjelp av CO₂-gass, eventuelle uheldige effekter for vannmiljøet samt mulighetene for å utføre et fullskala prosjekt for uttesting av CO₂-anlegg under norske forhold.

Innhold

FORORD	1
1 Innledning.....	3
2 Kjemisk prinsipp for pH-regulering av tunneldrivevann	5
3 Prinsipp for oppbygging av et CO ₂ -anlegg.....	8
3.1 Økonomi/kostnader knyttet til syre- og CO ₂ -anlegg	11
3.1.1 Syreanlegg	11
3.1.2 CO ₂ -anlegg	11
4 Miljørisiko knyttet til CO ₂ -anlegg	12
4.1 Forsuring - Vanndirektivets klassegrenser for pH i innsjøer og elver	12
4.2 Giftvirkning av CO ₂	13
4.3 HMS	15
5 Konklusjon og anbefalinger.....	16
6 Referanser	17

1 Innledning

Økende trafikkvolum samt krav til bedre vegstandard har de siste tiårene medført økt vegbygging. Som eksempel, så bygges det nå hvert år ca. 20-30 km ny tunnel (Vikan og Meland 2012). Tunnelbygging innebærer store volum vann, som uten iverksatte tiltak kan føre til forurensning av miljøet med høye konsentrasjoner av bl.a. naturlig forekomne metaller og radioaktive nuklider, partikler, olje, nitrogenforbindelser samt høy pH (Åstebøl et al 2011). Fokus på rensing av drivevannet fra tunnelbygging er derfor viktig for å hindre unødvendig skade på det akvatiske miljøet.

En av de viktigste utfordringene med tunneldrivevannet er at det til tider har høy pH. Tunneldrivevannets pH avhenger av aktiviteten som foregår, f.eks. bruken av sementbaserte tetningsmidler og bruk av sprøytebetong. Når sprøytebetong anvendes, kan avrenningsvannet bli sterkt basisk, avhengig av type akselerator i betongen og mengden prelltap. Det er ikke unormalt at pH i perioder når opp mot 11-12. Dette er problematisk fordi høy pH i seg selv kan ha negative virkninger for vannlevende organismer. Alabaster og Lloyd (1982) har eksempelvis rapportert at pH høyere enn 9 gir skadelige effekter for laks og abbor ved lang tids eksponering.

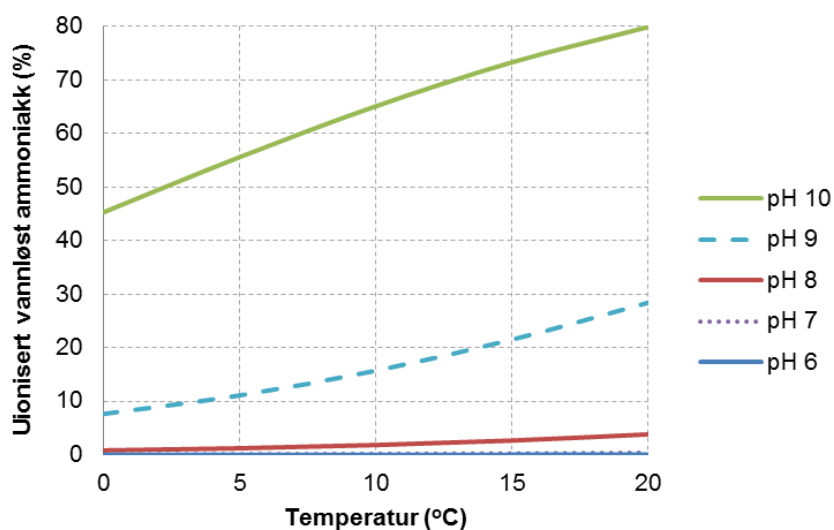
Høy pH i kombinasjon med ammoniumnitrat (NH_4NO_3) fra uomsatt sprengstoff vil resultere i dannelse av ammoniakk som er akutt giftig i lave konsentrasjoner. Ammoniakk (NH_3) foreligger i vann i en likevekt med ammonium (NH_4^+) som vist av ligning 1. Ved økende pH og temperatur forskyves likevekten mot venstre, og NH_4^+ omdannes til giftig NH_3 ¹. Giftighet av et utslipp med uomsatt sprengstoff styres dermed i hovedsak av pH og temperatur (Soderberg and Meade 1991).



Ved norske tunnelanlegg er det per i dag ikke vanlig å fjerne ammonium og ammoniakk fra drivevannet ved rensing. I stedet reduseres konsentrasjonen av ammoniakk før utslipp til resipient ved at tunneldrivevannets pH senkes/nøytraliseres. I Norge nøytraliseres vannet ved bruk av saltsyre (HCl) eller svovelsyre (H_2SO_4), mens det i andre land også er vanlig å benytte karbondioksid (CO_2).

¹ Ammonium (NH_4^+) er også giftig for fisk, men ammoniakk (NH_3) diffunderer lettere over fiskens membraner og er dermed mer tilgjengelig (Girard og Payan 1980, U.S.EPA 1989, Randall og Tsui 2002). Giftighet uttrykkes derfor ofte i form av ammoniakkskonsentrasjon (Eddy 2005, Environment Canada 2010).

Figur 1 viser eksempel på fordeling mellom NH_4^+ og NH_3 som funksjon av temperatur og pH. Det kan sees at andelen NH_3 kun er 2 % når vannets pH er lik 8. En økning av pH fra 9 til 10 for vann med temperatur på 10°C øker andel NH_3 fra 16 % til 65 %.



Figur 1: Vannløst ammoniakk som funksjon av temperatur og pH. Figuren er basert på likningene til Emmerson et al. (1975)

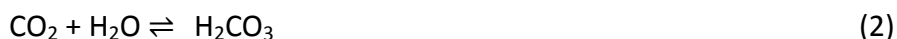
For Vegvesenets prosjekter settes det gjerne en øvre pH-grense på drivevannet mellom 8 og 9. Det kan settes krav om at utbyggingsprosjektet skal loggføre resipientens pH. pH bør være målt, gjennom året, før oppstart av tunneldrivingen ved det planlagte utslippsstedet og utenfor. Utslippsvannets pH bør så reguleres slik at pH i utslippsvannet ikke avviker for mye fra pH i resipient. Regulering av pH og utslipp av tunneldrivevann kan tilpasses lokale forhold som vannføring gjennom året og vannsirkulasjon som påvirker fortyningen av utslippet

Hensikten med denne rapporten har vært å avklare kjemiske og tekniske prinsipper for regulering av tunneldrivevann med høy pH ved hjelp av CO_2 -gass, eventuelle uheldige miljøeffekter samt mulighetene for å utføre et fullskala prosjekt for uttesting av CO_2 -anlegg under norske forhold.

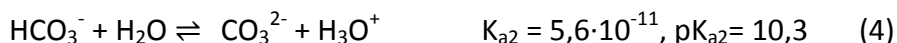
2 Kjemisk prinsipp for pH-regulering av tunneldrivevann

Dette kapittelet omhandler kjemiske prinsipper for pH-regulering av vann ved hjelp av CO₂-gass. Informasjon om hvordan anlegg for pH-styring med CO₂ er satt sammen og driftes er beskrevet i kapittel 3. Kapitlene kan leses uavhengig av hverandre.

I Norge har det vært vanlig praksis å justere pH i anleggsvann fra tunneldriving ved tilsetning av saltsyre (HCl) eller svovelsyre (H₂SO₄). Alternativt til syre kan CO₂ benyttes for pH-regulering av anleggsvannet. CO₂ produserer en svak syre, karbonsyre (H₂CO₃), når den løses i vann (Ligning 2). Karbonsyre er også kjent som kullsyre og finnes blant annet i brus og musserende vin.



Karbonsyre er en toprotisk syre. Den kan altså avgi 2 H⁺-ioner i to protolysetrinn:



Syrekonstanten, K_a , er en likevektkonstant som angir grad av dissosiasjon av hydrogenioner fra en syre (dvs. i hvor stor grad reaksjonene i ligning 3 og 4 er forskjøvet mot høyre). Siden $K_{a2} \ll K_{a1}$ vil kun det første dissosiasjonstrinnet gi et signifikant bidrag til likevektskonsentrasjon med H₃O⁺ (Zumdahl 1995).

Merk at verdien gitt for K_{a1} har tatt hensyn til at H₂CO₃ vil være i likevekt med CO₂ som vist av ligning (2). Om man ikke tar hensyn til likevekt med CO₂ vil K_{a1} være høyere (reaksjonen i sterkere grad forskjøvet mot høyre), nemlig $2,5 \times 10^{-4}$ M og $\text{p}K_{a1}$ ville være lik 3,6.

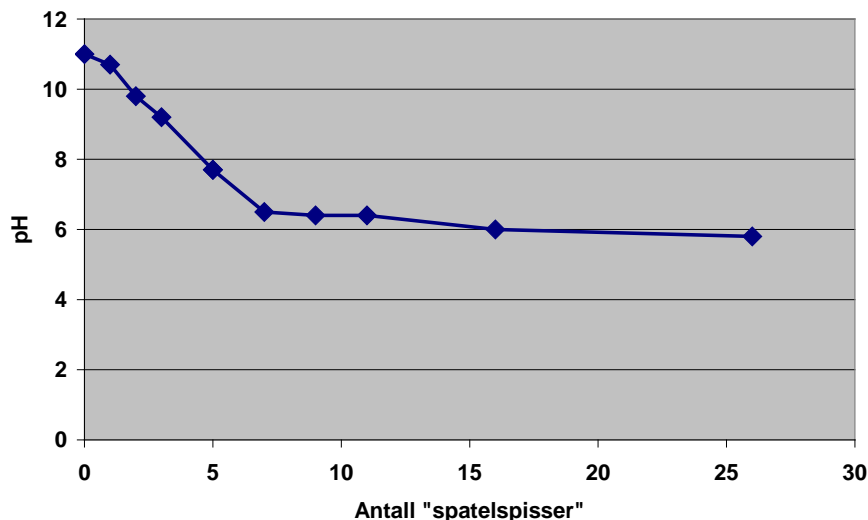
Merk også at karbonationene kan danne og felle ut salter med kationer i løsningen, som for eksempel CaCO₃ (kalkstein) eller MgCO₃. Utfelling av salter er en ekstra drivkraft som forskyver reaksjonene mot høyre.

Tilførsel av CO₂ til vann med høy pH vil altså redusere pH. Effekten av tilsatt CO₂ avtar imidlertid med avtagende pH. Ved pH-verdier under 6,4 ($\text{p}K_{a1}$) kreves det større tilsatt av CO₂ for ytterligere å redusere pH. Dette til forskjell fra saltsyre og svovelsyre, der feil dosering raskt kan resultere i et utslipp med svært lav pH.

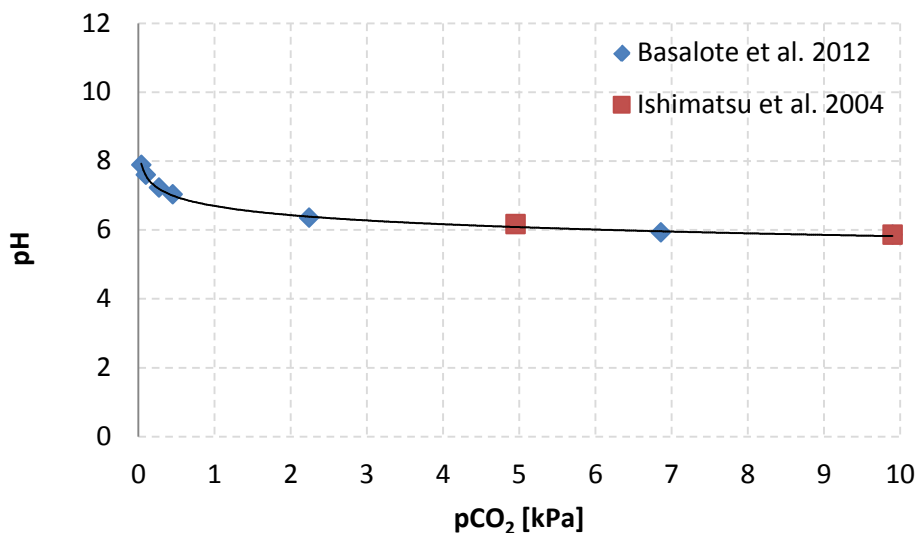
Figur 2 illustrerer for anleggsvann med pH lik 11 at pH reduseres relativt raskt med økt tilsetning av CO₂ i form av tørris før en terskel nås ved pH omtrent lik 6,4.

Figur 3 viser en sammenstilling av måledata hvor CO₂-gass er tilsatt sjøvann med pH lik 8. Resultatene viser at tilsetning av CO₂-gass gir tilsvarende resultater som tørris, nemlig at pH

synker relativt raskt med økende CO₂-trykk (økt konsentrasjon av CO₂-gass i vann), inntil en terskel nås ved pH 6,4.



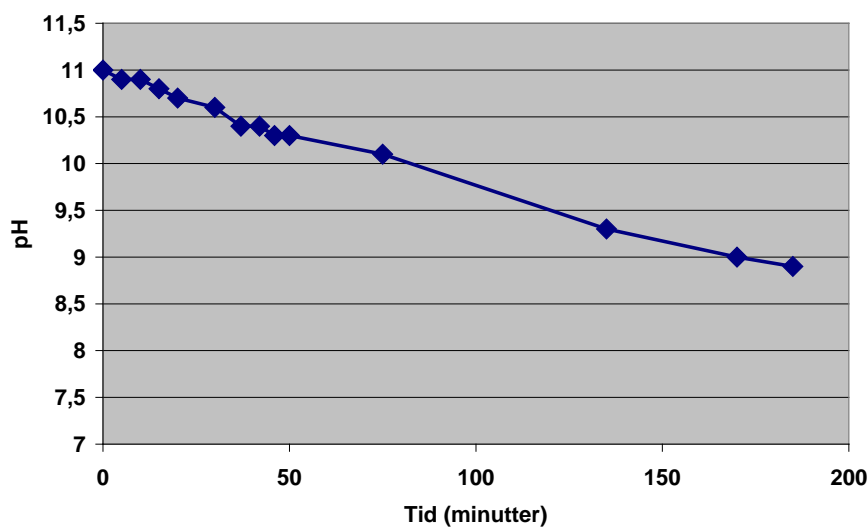
Figur 2: Endring av pH til 200 mL anleggsvann som funksjon av økt tilførsel CO₂ i form av tørris dosert som «spatelspisser». Tilsatsen ble gjort under kontinuerlig og turbulent omrøring med magnetrører. Figur kopiert fra (Roseth og Einarsen 2006).



Figur 3: pH-reduksjon som funksjon av økt CO₂-trykk. Figuren er basert på tall gitt i publikasjoner av Ishimatsu et al. (2004) og Basalote et al. (2012). Merk at sammenhengen mellom P_{co2} og pH vil avhenge av vannets start-pH. Partialtrykk for anleggsvann med start-pH lik 11 vil trolig være høyere enn vist i denne figuren.

Alkalisk anleggsvann vil oppta CO_2 fra lufta. Dette vil redusere vannets pH. I hvor stor grad pH reduseres avhenger av aktiv overflate av vann mot luft, dvs. hvor god omrøring eller turbulens det er på vannet, konsentrasjonsforskjell av CO_2 mellom luft og vann, oppholdstid og temperatur. CO_2 -konsentrasjonen av vann som er i likevekt med luft vil være rundt 0,5-1 mg CO_2/L (Stefanson et al. 2007). 1 mg/L CO_2 tilsvarer pH 8 for sjøvann.

Prinsippet for pH-reduksjon som følge av CO_2 -opptak fra luft er illustrert i Figur 4 hvor 200 mL anleggsvann er satt under omrøring. Figuren viser at det til tross for lite volum og kraftig omrøring tar nesten 3 timer å redusere pH fra 11 til 9. CO_2 -opptak fra luft vil dermed ikke være tilstrekkelig for å redusere pH i fullskala vannrenseanlegg.



Figur 4: Gradvis nøytralisering av basisk anleggsvann som funksjon av tid med røring. Figur kopiert fra Roseth og Einarsen (2006).

3 Prinsipper for oppbygging av et CO₂-anlegg

Flere prosesser inngår ved behandling av avløpsvann fra et tunnelanlegg. Disse kan inkludere:

- fjerning av partikler i form av grovsedimentering
- sedimentasjonsbasseng eventuelt i kombinasjon med rensing gjennom filter og/eller fellingskjemikalier
- regulering av pH ved bruk av CO₂
- fjerning av olje (oljeavskiller)

Høyt partikkelinnhold i vannet vil resultere i høyt CO₂-forbruk. Partiklene kan også tette utløpet for gassen (diffusøren) slik at gassgjennomstrømningen hindres (Ericsson 2012). Rensetrinnet for pH-regulering bør derfor komme etter at partikler er fjernet fra vannet.

Bassenget hvor gassen tilsettes kan bestå av tre seksjoner (Roskamp 2013):

- Innløpsseksjon som roer ned vannet
- Seksjon for tilsetning av gass. Denne bør ha pH-målere, agitator (som lager turbulent strømning) og CO₂-diffusør
- Seksjon som roer ned vannet igjen og har måler før utløp for dokumentasjon av pH

Tilsetning av CO₂-gass bør skje under trykk og turbulent strømning for å få en best mulig utnyttelse av gassen. Turbulens kan sikres ved omrøring i bassenget (agitator) der CO₂ doseres (Tapper 2012).

Vanligvis tilsettes CO₂ anleggsvannet ved hjelp av en diffusør som ligger i bunn av bassenget. Diffusør er i prinsippet et porøst apparat som bryter gassen opp i bobler slik at den fordeles jevnt og ikke ledes ut i vannet som en konsentrert stråle. Diffusøren kan være i form av en perforert slange eller et rør. Det finnes et stort spekter av diffusører på markedet avhengig av bruksområde. Et eksempel på en rørformet diffusør er vist i Figur 5.



Figur 5: Eksempel på rørformet diffusør (Leusink 2011)

Det er viktig at diffusøren ikke flyter opp til vannflata. Gassen vil da ha liten effekt på vannets pH. Problemer kan også oppstå om diffusøren tettes som følge av partikler i vannet. Den må da rengjøres (Ericsson 2012). Partiklene kan stamme fra leire og stein som ikke er sedimentert i foregående rensetrinn. De kan også bestå av kalsiumkarbonat (CaCO_3) som felles ut som følge av nøytraliseringen (Leiblein 2013).

Normalt sitter det en pH-elektrode ved renseanleggets innløp og utløp. Dosering av CO_2 kan styres ved hjelp av en pH-måler som kobles opp mot elektronisk utsyr som åpner eller stenger CO_2 -tilførsel (Rosskamp 2013). Når vannets pH-verdi ved innløp overskrider en satt grenseverdi, åpnes automatisk en ventil og CO_2 -gass doseres til vannet når riktig pH. pH-elektroden ved utløpet måler verdien på det pH-regulerte vannet.

Gassen kan leveres i flasker. For større prosjekter kan det imidlertid lønne seg å få gassen levert på større lagertanker. Gassen blir da levert i flytende fase med tankbil og fylt over på lagertank. Fordamperanlegg brukes for å omdanne CO_2 fra flytende fase til gass (Antonsen 2012). Ved bruk av tanker vil kostnader for CO_2 pr. kg være lavere enn for flasker, men leie av tank- og fordamperanlegg er relativt dyrt. Hvis man er usikker på hva som lønner seg, kan man starte opp med bruk av flasker og se på forbruket over tid (Rosskamp 2013, Antonsen 2012). Gassleverandør kan ofte levere både CO_2 -gass og teknisk utstyr for innløsning av CO_2 -gass i et vannbasseng (Antonsen 2012).

Entreprenør må utpeke en ansvarlig for å administrere og drive anlegget. Strømningen av gass er koblet til hvor mye pH-verdien skal reduseres. Dette krever regelmessig tilsyn, spesielt om det blir gjort manuelt. Det er også viktig å ha kontroll på gassinnholdet i flaskene, slik at flaskene ikke går tomme før en ny er satt på plass (Wistrand 2012). Det kan med fordel benyttes alarmsystem på målere som sender melding til ansvarlige for hurtig å kunne iverksette tiltak, for eksempel om det er behov for å fylle på CO_2 -tanken (Ericsson 2012).

Anlegg for pH-regulering ved hjelp av CO_2 kan kjøpes som ferdige systemer (Digital Analysis Corporation 2013, Leiblein 2013) eller bygges av entreprenør (Rosskamp 2013, Antonsen 2012). Eksempler på anlegg er vist i Figur 6 og Figur 7.



Figur 6: Eksempel på ferdig anlegg hvor pH til prosessvannet kan reguleres med CO₂ (Digital Analysis Corporation 2013).



Figur 7: Eksempel på nøytralisasjonsanlegg bygget av entreprenør. Anlegget består av 3 deler. Innløpet er ved stigen i bakgrunnen. Agitator (rørverk med funksjon som virvler opp vannet/og eller lager strømning) med CO₂-munnstykke ligger i andre seksjon av bassenget. Svart kabel på høyre side er strøm for agitator. Gul slange fører CO₂ til munnstykket. Første pH-måler er ved stigen på venstre side av bildet. Kabel i forgrunnen fører til andre pH-måler. (Foto: Carsten Rosskamp, Bilfinger)

Nasjonalt er CO₂-nøytralisering blant annet brukt på alkalisk vaskevann fra mineralvannindustrien før utslipp til avløpsnett (Roseth og Einarsen 2006). I Norge er det imidlertid ikke brukt CO₂-anlegg i sammenheng med anleggsvann fra tunnel. Det ble vurdert å bruke dette ved Nøstvedt-tunnelen. I stedet ble vannet sendt til avløpsvann for Follo og det ble dermed blandet og uttynnet i den grad at pH-justering av vannet ikke var nødvendig (Roseth 2012).

3.1 Økonomi/kostnader knyttet til syre- og CO₂-anlegg

3.1.1 Syreanlegg

Kostnader knyttet til syreforbruk avhenger av type tunnel- og renseanlegg. Det er derfor vanskelig å si noe om kostnader på generell basis. Et eksempel er Espatunnelen, en del av fellesprosjektet E6 Dovrebanen. Tunnelen har to løp og er ca. 700 meter lang. Renseanlegget for tunnelen kostet ca. 1 million kroner ved innkjøp. Anlegget brukte ca. en palletank per uke med ca. 1200 kg saltsyre som kostet ca. 15 000 kroner. Anlegget ble drevet i 31 uker og hadde dermed en total kostnad knyttet til syreforbruk på 465 000 kroner (Vaagland 2013).

3.1.2 CO₂-anlegg

Priser knyttet til CO₂-forbruk avhenger i stor grad av selve prosjektet. Blant annet må mengde CO₂, varighet av prosjektet, geografi og krav til gasstrykk avklares før gassleverandør kan gi en pris for levering av gass og teknisk utstyr.

For små CO₂-volum er det mest hensiktsmessig med gassflasker. For større volum bør det velges flytende gass på tank med fordamperanlegg. Prisene avhenger av det aktuelle volumet og varigheten (dagsleie eller over flere år) for leie av tanker/flasker, samt om prosjektet har avtale med leverandøren fra tidligere av. Geografi spiller spesielt en stor rolle for tankanlegg som følge av transportkostnadene. Det vil for eksempel være dyrere å frakte til Vestlandet/Nord-Norge sammenlignet med Østlandet. Også markedssituasjonen og leveringssituasjonen vil påvirke prisnivået.

Mobiliserings- og demobiliseringskostnader for tank- og fordamperanlegg «bakes inn» i månedlig leiepris. Disse kostnadene blir høyere for kortvarige enn langvarige prosjekter. Installasjonens størrelse, gasstrykk og eventuelt montasje av innløserutstyr for gassen vil gi store utslag på månedlig leiebeløp. Pris vil også avhenge av om det er behov for leie av kraner til installasjon eller om utbyggingsprosjektet hjelper til med dette (Antonsen 2013).

4 Miljørisiko knyttet til CO₂-anlegg

4.1 Forsuring - Vanndirektivets klassegrenser for pH i innsjøer og elver

Ved pH-regulering av tunneldrivevann vil det være en viss sannsynlighet for overdosering slik at pH reduseres til en verdi lavere enn 8-9. Direktoratsgruppa for gjennomføringen av vanndirektivet benytter fem tilstandsklasser for vann hvor 1-5 er henholdsvis svært god (SG), god (G), moderat (M), dårlig (D) og svært dårlig (SD). Grenseverdiene for pH i innsjøer og elver tar kun hensyn til forsuring, det vil si nedre pH-grenser. Klassegrensene er gjengitt i **Tabell 1** og Tabell 2. Tabellene viser at pH ligger i området 5,6-6,2 for klassen god/moderat og 5,7-6,5 for klassen svært god/god. Som det fremgår av kapittel 2 skal det store CO₂-doser til for å oppnå pH-verdier under 6,4.

Det gis ikke klassegrenser for sjøvann. Typisk pH for sjøvann er 8 (Basallote et al. 2012, Ardelan et al. 2009)

Tabell 1: Klassegrenser for pH i innsjøer. (Direktoratsgruppa for gjennomføringen av vanndirektivet 2009)².

Høyde-region	Vanntype	Typebeskrivelse	ref.verdi	SG/G	G/M	M/D	D/SD
Lavland	LN2	Kalkfattige, klare (TOC < 2)	6,8	6,5	6,1	5,5	5,0
		Kalkfattige, klare (TOC 2-5)	6,8	6,5	5,9	5,4	5,0
Lavland Skog	LN3 10,16	Kalkfattige, humøse	5,8	5,7	5,6	5,4	5,0
		Sv. kalkfattige, klare (TOC < 2)	6,2	6,0	5,9	5,6	5,3
Skog Skog	11 LN5	Sv. kalkfattige, klare (TOC 2-5)	6,2	6,0	5,8	5,3	5,1
		Sv. kalkfattige, humøse	5,8	5,6	5,4	5,1	4,9
Skog Fjell	LN6 21	Kalkfattige, klare (TOC <2)	6,8	6,5	6,1	5,5	5,0
		Kalkfattige, klare (TOC 2-5)	6,8	6,5	5,9	5,4	5,0
Fjell	LN7	Kalkfattige, humøse	5,8	5,7	5,6	5,4	5,0
		Sv. kalkfattige, klare (TOC <2)	6,2	6,0	5,9	5,6	5,3
Fjell	LN7	Sv. kalkfattige, klare (TOC 2-5)	6,2	6,0	5,8	5,3	5,1
		Kalkfattige, klare (TOC <2)	6,8	6,5	6,1	5,5	5,0
		Kalkfattige, klare (TOC 2-5)	6,8	6,5	5,9	5,4	5,0

² Klassegrensene er representative for innsjølevende ørret og bunnfauna.

Tabell 2: Klassegrenser for pH i elver (Direktoratsgruppa for gjennomføringen av vanddirektivet 2009)³

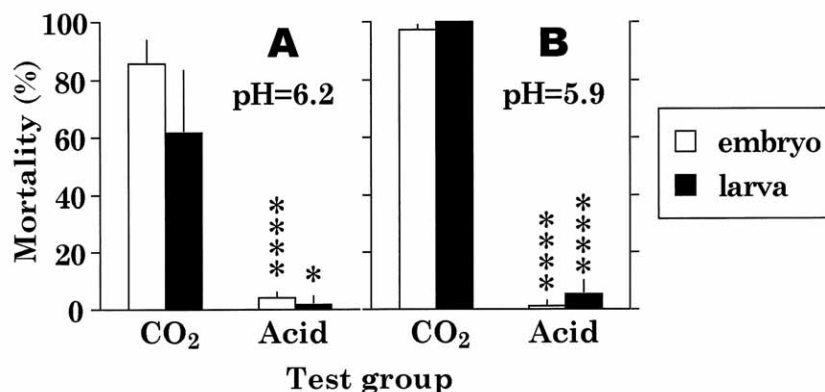
Høyde-region	Vanntype	Typebeskrivelse	ref.verdi	SG/G	G/M	M/D	D/SD
Lavland	RN2	Kalkfattige, klare	>6,8	6,5	6,2	6,0	5,8
Lavland	RN3	Kalkfattige, humøse	>5,8	5,7	5,6	5,4	5,0
Skog		Sv. kalkfattige, klare	>6,4	6,3	6,2	6,0	5,8
Skog		Sv. kalkfattige, humøse	>5,8	5,7	5,6	5,4	5,0
Skog	RN5	Kalkfattige, klare	>6,8	6,5	6,2	6,0	5,8
Skog	RN6	Kalkfattige, humøse	>5,8	5,7	5,6	5,4	5,0
Fjell		Sv. kalkfattige, klare	>6,2	6,0	5,9	5,6	5,3
Fjell	RN7	Kalkfattige, klare	>6,8	6,5	6,1	5,5	5,0

4.2 Giftvirkning av CO₂

CO₂ er et naturlig sluttprodukt ved aerobt stoffskifte. Fisken avgir CO₂ enten i gassform eller som oppløst HCO₃⁻, avhengig av pH og bikarbonatkonsentrasjonen i vannet. Optimale verdier for CO₂ er ikke konstante og endrer seg med livsstadium hos fisken og andre faktorer i miljøet (Terjesen 2008, Terjesen og Rosseland 2009). Kortvarig eksponering for høye CO₂-konsentrasjoner er rapportert å påvirke fiskens syre-base-regulering, oksygenopptak, blodsirkulasjon og nerveaktivitet (Ishimatsu et al. 2004). Ved svært høye CO₂-konsentrasjoner vil fisken bedøves (Yoshikawa et al. 1994, Bernier og Randall 1998) og til slutt dø (Takeda og Itazawa 1983). Eksponering for høye CO₂-konsentrasjoner over lengre tid vil kunne medføre forkalkning av nyrene (Fivelstad et al. 1999, Smart et al. 1979).

Forsøk med egg og larver av havkaruss (*Pagrus major*) tyder på at CO₂-anrikt vann er mer giftig enn HCl-anrikt vann med lik pH (Figur 8, Kikkawa et al. 2004). Giftighet av vann surgjort med syre kan dermed ikke benyttes direkte for å estimere giftighet av sjøvann surgjort med CO₂.

³ Klassegrensene for elver i lavland og skog er representative for laks (sjøoverlevelse av smolt), bunnfauna og begroingsalger. For fjellelver er klassegrensene representative for bunnfauna og begroingsalger. For klare elver i lavland og skog uten laks (gjelder vassdrag som ikke har laks i dag og som ikke er vurdert som potensielle laksevassdrag) foreslås å bruke tilsvarende grenseverdier som for fjellelver.



Figur 8: Sammenligning av gjennomsnittlig dødelighet av embryo (n=%) og larve (n=3) av havkaruss (*Pagrus major*), utsatt for sjøvann med to pH-nivåer oppnådd ved enten CO₂ eller HCl. pH 6,2 tilsvarer 5% CO₂ (P_{co2} = 4,95 KPa) mens pH 5,9 tilsvarer 10% CO₂ (P_{co2} = 9,90 KPa). Eksponeringstid for embryo og larve var henholdsvis 6 og 24 timer. Stjernene viser signifikant forskjell mellom testgruppene (A: Welch's t-test, B: Student's test, *: p < 0,05, ****: p < 0,0001). Figuren er tatt fra Kikkawa et al. (2004)

Tabell 3 viser midlere dødelig CO₂-dose⁴ for forskjellige livsstadier av havkaruss (*Pagrus major*), japansk hvitting (*Silago japonica*) og flyndre (*Paralichthys olivaceus*) rapportert av Kikkawa et al. (2003). Det kan sees at LD₅₀-dosen for egg og larver opptrer innenfor et vidt spekter av CO₂-doser og at pH-verdiene er lavere enn 6,0. Median dødelighet for ung fisk av havkaruss og hvitting opptrer ved 50-52 mg/L CO₂, tilsvarende pH 6,2. Flyndrefiskens registrerte median dødelighet inntraff for CO₂-dose > 98 mg/L, tilsvarende pH 5,8. Merk at initiell pH for disse forsøkene var omtrent 8, mens anleggsvann kan ha periodevis pH opp mot 11-12. Det må dermed tilsettes mer CO₂-gass til anleggsvannet enn til sjøvannet i de refererte forsøkene for å oppnå pH lik 6. Partialtrykket og giftvirkningen av CO₂ vil dermed trolig være høyere i surgjort anleggsvann enn for sjøvann.

Mattilsynet har satt kronisk tålegrense for fisk i landbaserte akvakulturanlegg til 15 mg/L. De anbefalte grenseverdiene for CO₂ ligger generelt på 10-20 mg/L (Portz et al 2006, Wedermeyer 1996, Fivelstad et al 1999).

Forsuring av vann, enten i form av syre- eller CO₂-overdosering, kan lede til økt løselighet og desorpsjon av metallioner og andre potensielt giftige stoffer i sedimentet (Fivelstad et al 2003b, Ardelan et al. 2009, Riba et al. 2010). Mobilisering av metallioner vil i hovedsak avhenge av pH, uavhengig av om den er styrt av syre eller CO₂, og diskuteres derfor ikke videre i denne rapporten.

⁴ Midlere dødelig dose, LD50, er en indikator på dose som dreper 50% av testsubjektene

Tabell 3: Midlere dødelig CO₂-dose (LD₅₀) for 3 forskjellige beinfisk i sjøvann surgjort med CO₂-gass, rapportert av Kikkawa et al. (2003)

Eksposering (min)	Stadium	Art	P _{co2} (kPa)	CO ₂ [mg/L]*	Estimert pH**
15	Egg (embryo)	<i>Pagrus major</i>	> 9,90	> 139	< 5,8
		<i>Silago japonica</i>	> 9,80	> 138	< 5,8
15	Larve (preflexion)	<i>Pagrus major</i>	> 9,90	> 139	< 5,8
		<i>Silago japonica</i>	> 9,80	> 138	< 5,8
15	Larve (flexion)	<i>Pagrus major</i>	> 6,93	> 98	< 6,0
		<i>Silago japonica</i>	> 9,80	> 138	< 5,8
15	Larve (postflexion)	<i>Pagrus major</i>	5,96	84	6,0
		<i>Silago japonica</i>	> 4,90	> 69	< 6,0
15	Ung fisk	<i>Pagrus major</i>	3,56	50	6,2
		<i>Silago japonica</i>	3,72	52	6,2
		<i>Paralichthys olivaceus</i>	> 6,9	> 98	< 6,0
360	Egg (embryo)	<i>Pagrus major</i>	8,39	118	5,9
		<i>Silago japonica</i>	4,88	69	6,1
360	Larve (preflexion)	<i>Pagrus major</i>	> 9,90	> 139	< 5,8
		<i>Silago japonica</i>	5,87	83	6,0
360	Larve (flexion)	<i>Pagrus major</i>	6,84	96	6,0
		<i>Silago japonica</i>	6,13	86	6,2
360	Larve (postflexion)	<i>Pagrus major</i>	5,68	80	6,0
		<i>Silago japonica</i>	4,06	57	6,0
360	Ung fisk	<i>Pagrus major</i>	2,56	36	6,3
		<i>Silago japonica</i>	2,66	37	6,3
		<i>Paralichthys olivaceus</i>	11,84	167	5,8

* Estimert etter følgende antagelser: Atmosfærisk trykk lik 101,3 kPa og løselighet av CO₂ lik 0,03241 mol/(kg·atm)

** Estimert etter regresjonskurven gitt i Figur 3.

4.3 HMS

Saltsyre (HCl) og svovelsyre (H₂SO₄) er begge svært korrosive og er potensielt farlige å håndtere. Feil håndtering kan gi alvorlig skade på driftsoperatører av anlegget og feil dosering kan gi massiv død hos vannlevende organismer nedstrøms utslippet.

Karbondioksid som ikke er løst i vann er inert og ikke korrosiv. Justering av pH med CO₂-anlegg er dermed trolig en bedre metode med tanke på miljø og arbeidsmiljø enn saltsyre og svovelsyre. Det er imidlertid viktig å merke seg at CO₂ er tyngre enn luft og kan føre til kvelning ved at det legger seg som et teppe på bunn i tette rom.

5 Konklusjon og anbefalinger

Ved bruk av CO₂-gass bør rensetrinnet for pH-regulering følge et sedimenteringstrinn. Høyt innhold av partikler i vannet resulterer i høyt CO₂-forbruk. Diffusøren (gassfordeleren) kan også tettes som følge av partikler i vannet. Gassen bør tilsettes under trykk og turbulent strømming for at den skal utnyttes best mulig. Det bør installeres pH-sensor ved innløp og utløp av CO₂-anlegget. Det anbefales elektronisk styring for dosering av rett mengde CO₂ fremfor manuell regulering.

Effekten av tilsatt CO₂ avtar med avtakende pH. En terskel oppnås ved pH 6,4. For å redusere pH under denne verdien kreves det relativt store CO₂-doser. Det finnes ikke en tilsvarende terskelverdi for saltsyre og svovelsyre. Det vil dermed være lettere å registrere overdosering av CO₂ i et tidlig stadium før pH reduseres til kritisk verdi, enn for disse syrene.

Det er verdt å merke seg at giftvirkningen av vann surgjort med CO₂-gass er høyere enn for vann surgjort med syre. Giftigheten av vann surgjort med syre kan dermed ikke benyttes direkte for å estimere giftigheten av vann surgjort med CO₂. Det er vist eksempler på at midlere dødelig CO₂-dose for tre slags ung fisk er innenfor 36-139 mg CO₂/L, tilsvarende pH 5,8-6,3. I henhold til Vanndirektivets klassegrenser for pH i elver og innsjøer bør pH minimum være 5,6-6,2 for å opprettholde en god tilstand. Svært god tilstand tilsvarer pH 5,7-6,5. Det er ikke satt klassegrenser for sjøvann.

Regulering av alkalisk tunnelvann ved hjelp av CO₂ er etablert metode i flere land, bl.a. i Sverige og Tyskland. Denne rapporten viser imidlertid at det er imidlertid knyttet usikkerhet til giftvirkning av CO₂ for vannlevende organismer. For å opparbeide norske erfaringer med CO₂-anlegg bør det gjennomføres et prøveprosjekt som undersøker hvilke CO₂-konsentrasjoner som er nødvendig for å regulere tunneldrivevannets pH fra 12 til 8-9. Det bør deretter avdekkes hvorvidt disse CO₂-konsentrasjonene utgjør en risiko for vannlevende organismer. Undersøkelsene bør også simulere effekten av gassoverdosering (uhell) på praktisk oppnåelig nedre pH-verdi, tilhørende CO₂-konsentrasjoner og giftvirkninger av disse. Om prøveprosjektet gir gode resultater, bør det gjennomføres fullskala forsøk med CO₂-anlegg under bygging av tunnel. Prosjektet bør vurdere driftsrutiner og kostnader opp mot syredoseringsanlegg. Det bør også gjennomføres målinger av CO₂-konsentrasjoner i vannet som pumpes ut av anlegget.

6 Referanser

- Akvakulturdriftforskriften (2008) FOR 2008-06-17 nr 822: Forskrift om drift av akvakulturanlegg (akvakulturdriftsforskriften). Link: <http://www.lovdata.no/cgi-wift/ldles?doc=/sf/sf/sf-20080617-0822.html>
- Alabaster J.S., Lloyd R, (1982) Water quality criteria for freshwater fish. Butterworths, London
- Antonsen S.-O., (2012) Application Engineer, Chemistry, Water Treatment, AGA AS informasjon via e-post 19.12.2012
- Ardelan M.V., Steinnes E., Lierhagen S., Linde S.O. (2009), Effects of experimental CO₂ leakage on solubility and transport of seven trace metals in seawater and sediment, *Sci. Total. Environ.* **407** (24) 6255-6266
- Basallote M.D., Rodríguez-Romero A., Blasco J., DelValls A., Riba I. (2012) Lethal effects on different marine organisms, associated with sediment-seawater acidification deriving from CO₂ leakage, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19** 2550-2560
- Bernier N.J. og Randall D.J. (1998) Carbond dioxide anaesthesia in rainbow trout: Effects of hypercapnic level and stress on induction and recovery from anaesthetic treatment. *J. Fish. Biol.* **52** 621-637
- Binde M (2006) http://www.nofima.no/filearchive/17_onsd_eggen-binde.pdf [lesedato 2013-05-16]
- Binde M (2013) Personlig kommunikasjon gjennom mail 21.02.2013. Seniorrådgiver fiskehelse, Mattilsynet, hovedkontoret, seksjon fisk og sjømat, Bergen.
- Banverket (2007) Citibanan i Stockholm - Järnvägsplan - MILJØKONSEKVENSBESKRIVNING.
- Bjerknes V. (2007). *Vannkvalitet og smoltproduksjon* (1.ed.). Juul forlag. ISBN 978-82-8090-018-0
- Bækken T (2000) Utslipp av tunnelvann i Mastebekken Modum kommune. Virkninger på vannkjemi, bunndyr og fisk. Sluttrapport. NIVA-rapport ISBN 82-577-3917-0
- Digital Analysis Corporation (2013), hydroTREAT, <http://www.phadjustment.com/pH/hydroTREAT.html> [lesedato 2013-05-14]
- EIFAC. (1993). Water quality and fish health. EIFAC Technical paper 54, s. 71.
- Emmerson K, Lund RV et al. (1975) Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *J. Fish. Res. Board Can.* **32**: 2379-2383

- Environment Canada (2000). Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Ammonia. , vol. Excerpt from Publication No. 1299; ISBN 1-896997-34-1 (ed. W. Canadian Council of Ministers of the Environment), s. 8.
- Ericsson S. (2012) Suspenderat material och pH i länshållningsvatten från tunnelbyggen i Stockholm - Fokus på Citybanan och Norra länken - Stockholm, Institutionen för naturgeografi och kvartärgeologi, Stockholms Universitet.
- Fivelstad S., Olsen A.B., Kløften H., Ski H., Stefansson S. (1999) Effects of carbon dioxide on Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) smolts at constant pH in bicarbonate rich fresh water, *Aquaculture* **178**, 171-177
- Fivelstad S. (1988) Waterflow requirements for salmonids in single-pass and semi-closed land-based seawater and freshwater systems. *Aquacultural eng.* **7**, 183-200.
- Girard J.P og Payan P. (1980) Ion exchange through respiratory and chloride cell inn freshwater and seawater adapted teleostans. *Am. J. Physiol.* **238** 260-268
- Greenwood N.N.; Earnshaw A., (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth–Heinemann. ISBN 0080379419
- Ishimatsu A., Kikkawa T., Hayashi M., Lee K.-S., Kita J. (2004) Effects of CO₂ on Marine Fish: larvae and Adults. Review., *Journal of Oceanography* **60** 731-741
- Kikkawa T. Kita J., Ishimatsu A. (2004) Comparison of the lethal effect of CO₂ and acidification on red sea bream (*Pagrus major*) during the early development stages. *Mar. Pol. Bull.* **48** 108-110
- Kikkawa T., Ishimatsu A., Kita J. (2003) Acute CO₂ tolerance during the early developmental stages of four marine teleosts, *Env. Toxicol.* **18** 375-382
- Knoph M.B (1995) Toxicity of ammonia to Atlantic salmon (*Salmo salar* L.), Dissertation dr. scient, University of Bergen ISBN 82-7744-0170
- Kruise-Meyer R., (2006) Avrenning fra tunnel. Analyser av vann- og slamprøver under drivefasen til tunnelanlegg med sprengningsarbeid. NTNU Masteroppgave
- Leiblein GmbH, Treatment plant for effluent from tunnel constructions, <http://www.leiblein.com/references/tunneling-construction-sites/56-treatment-plant-for-effluent-from-tunnel-constructions.html> [Lesedato 2013.03.01]
- Leusink J. (2011) How is ozone used for water treatment?, *Ozone Journal*, October 17
- NFF (Norsk Forening for Fjellsprengingsteknikk) (2009) Behandling og utslipp av driftsvann fra tunnelanlegg, Teknisk rapport 09, august 2009, s. 28.
- Randall D.J., Tsui T.K.N. (2002) Ammonia toxicity in fish, *Marine Pollution Bulletin* **45** 17-23

- Riba I., Kalman J., Vale C., Blasco J., (2010) Influence of sediment acidification on the bioaccumulation of metals in *Ruditapes philippinarum*, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **17 (9)** 1519-1528
- Roseth R. (2012) Personlig kommunikasjon over telefon 22.06.2012. Senior Researcher, Bioforsk Soil and Environment. Ås.
- Roseth R. og Einarsen J. E. (2006) Forprosjekt – CO₂ for justering av pH i betongpåvirket anleggsvann. Ås, Bioforsk Jord og Miljø.
- Rosseland, B. O. (1999). Vannkvalitetens betydning for fiskehelsen. Fiskehelse og fiske sykdommer, (ed. T. Poppe): Universitetsforlaget.
- Roskamp C. (2013) Personlig kommunikasjon gjennom e-post 03.01.2013. Anleggsleder, Bilfinger Construction. Oslo.
- Soderberg R.W., Meade J.W. (1991) The effects of ionic strength on un-ionized ammonia concentration, *Prog. Fish-Cult.* **53** 118-120
- Smart G.R., Knox D., Harrison J.G., Ralph J.A., Richards R.H., Cowey C.B. (1979) Nephrocalcinosis in Rainbow trout, *Salmo gairdneri* Richardson; the effect of exposure to elevated CO₂ concentration, *J. Fish Dis.* **2** 279-289
- Stefanson S., et al. (2007) *Vannkvalitet og smoltproduksjon* (1.ed.). kap. 3, Bjerknes V. (red.) Juul forlag. ISBN 978-82-8090-018-0
- Takeda T. og Itazawa Y. (1983) Possibility of applying anesthesia by carbon dioxide in the transportation of live fish, *Nippon Suisan Gakkaishi* **49** 725-731
- Tapper M. (2012) Personlig kommunikasjon gjennom e-post 02.08.2012. PRer Konsult, Citybanan. Sverige.
- Terjesen, B.F., Rosseland, B.O., 2009. Produksjon og giftighet av ammoniakk hos fisk. Norsk Fiskeoppdrett. 34, 52-55
- Trafikverket (2012) Om projektet Norra länken – Fakta. Dato: 29.01.2013. Oppdatert: 28.09.2012. www.trafikverket.se, URL: http://www.trafikverket.se/Privat/Projekt/Stockholm/E20-norra-lanken/Om_projektet/
- US.EPA. (1999). 1999 Update of ambient water quality criteria for ammonia. s 153
- U.S. EPA. (1989) Ambient Water Quality Criteria for Ammonia (Saltwater) - 1989. EPA 440/5-88-004. National Technical Information Service, Springfield, VA. http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/upload/2001_10_12_criteria_ambientwqc_ammoniasalt1989.pdf

- Vaagland S. (2013) Personlig kommunikasjon gjennom e-post 20.02.2013. Ytre miljø-koordinator, Fellesprosjektet E6/ Dovrebanen, Overingeniør, Transport og miljø, Statens vegvesen, Oslo.
- Vikan H. Meland S. (2012) Purification practices of water runoff from construction of Norwegian tunnels – Status and research gaps, 11th urban Environment Symposium, Karlsruhe, Germany
- Whitfield M. (1974). The hydrolysis of ammonium in sea water - a theoretical study. *J. Mar. Biol. Assn. UK* **54**, 565-580.
- Wistrand B. (2012) Videre sendt informasjon gjennom e-post 08.08.2012. Byggleddare miljø. Trafikverket, Norra Länken.
- Yoshikawa H., Kawai F., Kanamori M. (1994) The relationship between the EEG and brain pH in carp, *Cyprinus carpio*, subjected to environmental hypercapnia at an anesthetic level. *Comp. Biochem. Physiol.* **10A** 307-312
- Zumdahl A.S., Chemical principles, 2.edition, 1995, D.C. Heath and Company, s 239
- Åstebøl S. O, Hvitved-Jacobsen T. og Kjolholdt J. (2011) Veg og vannforurensning – En litteraturgjennomgang og identifisering av kunnskapshull. NORWAT. VD-rapport nr 46. Vegdirektoratet, Oslo. 66s.



Statens vegvesen
Vegdirektoratet
Publikasjonsekspedisjonen
Postboks 8142 Dep 0033 OSLO
Tlf: (+47 915) 02030
publvd@vegvesen.no

ISSN: 1893-1162

vegvesen.no

Trygt fram sammen