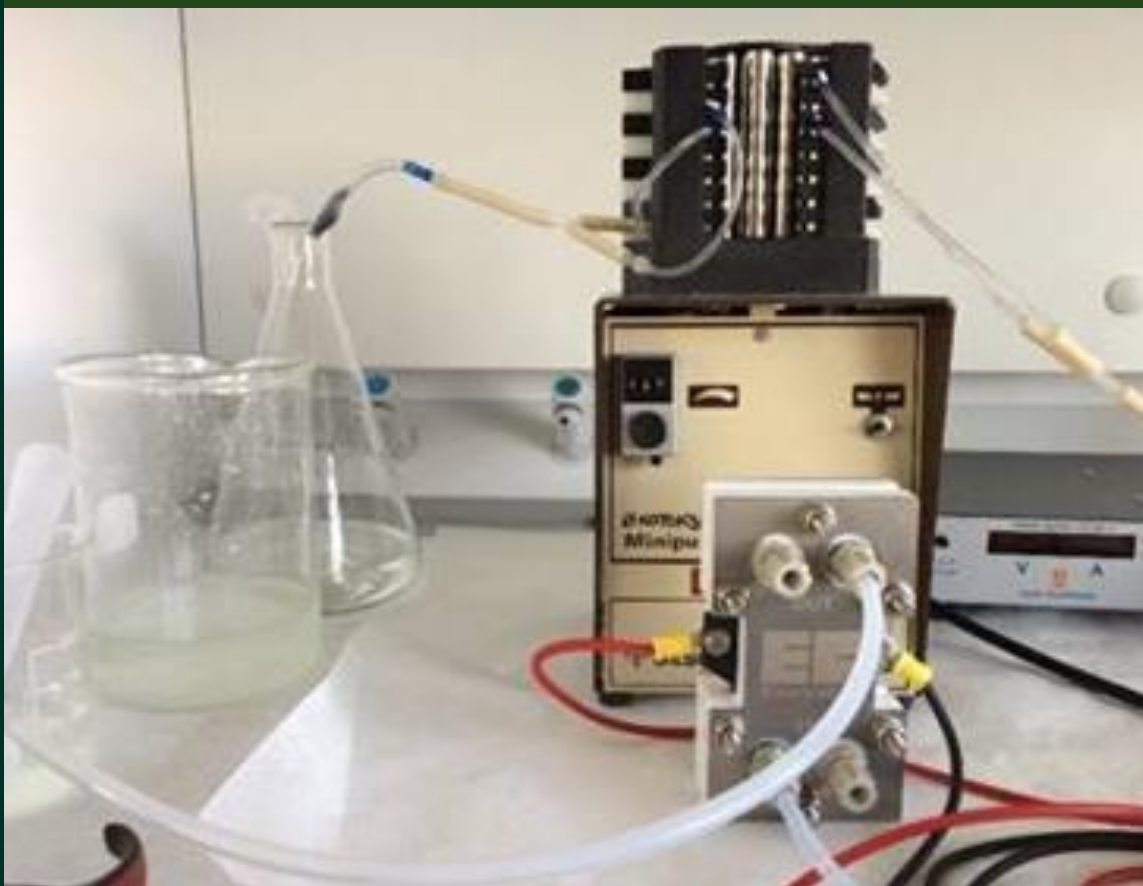




Miljø- og
Fødevareministeriet
Naturstyrelsen

Videreudvikling af innovativ klorelektrolyseteknologi til svømmebade Slutrapport

Februar 2016



This report has been prepared under the DHI Business Management System certified by Bureau Veritas to comply with ISO 9001 (Quality Management)



Redaktion: Naturstyrelsen

Tekst: Peter Vittrup Christensen (DHI), Morten Møller Klausen (DHI) og Troels F. Christiansen (ElectroCell Europe A/S)

ISBN: 978-87-7175-568-8

Naturstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Naturstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Naturstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Naturstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1	Forord	4
2	Konklusion og sammenfatning	5
3	English summary	6
4	Baggrund	7
4.1	Formål	7
5	Klorelektrolyse og kloratdannelse	9
5.1	Beskrivelse af teknologi til klorelektrolyse	9
5.2	Model for kloratdannelse	10
5.2.1	Modelresultater	14
6	Klordindeksens indflydelse på korrosion	16
6.1.1	Langelier indeks	17
6.1.2	Larson-Skold indeks	19
6.2	Steady-state model for svømmebassin	20
6.3	Beregning af korrosionsindeks for svømmehal	22
6.4	Dosering af bikarbonat til reduktion af korrosionspotentialer	24
7	Laboratorieskalatest	26
7.1	Forsøgsbeskrivelse	26
7.1.1	Fremgangsmåde	27
7.2	Resultater af laboratorieskalaforsøg	28
7.2.1	Klor kapacitet	28
7.2.2	Klorid/klor forhold	29
7.2.3	Energiforbrug	31
7.2.4	Optimeringsmuligheder	32
7.3	Sammenfatning på laboratorieskalaforsøg	33
8	Fuldskalatest	34
8.1	Fremadrettede undersøgelser af klorat i bassinvand	37
9	Referencer	38

1 Forord

Denne rapport indeholder resultaterne af litterære og eksperimentelle undersøgelser vedrørende optimering af en kommerciel klorelektrolyseteknologi, med henblik på minimering af indholdet af salt og klorat i de producerede kloropløsninger, som er gennemført som en del af Miljøstyrelsens/Naturstyrelsens projekt: " Videreudvikling af innovativ klorelektrolyseteknologi til svømmebade" under Miljøministeriets Program for Grøn Teknologi 2013.

Aktiviteterne i projektet har taget afsæt i videns- og udviklingsmæssige behov hos virksomheden ElectroCell Europe A/S, der udvikler og sælger klorelektrolyse anlæg til svømmebade.

I forhold til de aktiviteter der var beskrevet i den oprindelige ansøgning er der undervejs i projektet foretaget en række justeringer. Disse justeringer har omfattet en ændring i tilgangen til minimering af saltindholdet fra at omhandle anvendelse af membranseparation til at involvere optimering af parametre relateret til den elektrokemiske celle. Da celleparameterjusteringerne ligeledes har direkte indflydelse på klorat indholdet i de producerede kloropløsninger er aktiviteterne omkring optimering af indholdet af salt og klorat i kloropløsningerne således blevet integreret i en samlet aktivitet der munder ud i en optimeret driftsstrategi der tilgodeser en minimering af begge parametre.

Projektgruppen har bestået af:

Troels F. Christiansen, ElectroCell Europe A/S (Projektleder)
Morten Møller Klausen, DHI (Faglig Projektleder)
Peter Vittrup Christensen, DHI (Proces Specialist)

Af konkurrencemæssige hensyn har der ikke været nedsat en følgegruppe til projektet. Projektets arbejde og fremdrift har således alene været fulgt af:

Anne Christine Duer (Naturstyrelsen)

Der er ved rapporteringen af de opnåede data ligeledes blevet taget hensyn til de konkurrencemæssige forhold således at specifikke og meget faktuelle data vedrørende ElectroCell Europe A/S' teknologi og nyudviklinger heraf ikke præsenteres direkte.

2 Konklusion og sammenfatning

Klorelektrolyse er en udbredt teknologi til dosering af klor i svømmebade. Teknologien mindsker risici ved transport, håndtering og opbevaring af stærkt basiske og kloratholdige klorprodukter. Dog kan processen ved uheldsmæssig drift medføre forøget dosering af klorid og klorat til bassinvandet, hvilket er uønsket af henholdsvis korrosions- og sundhedsårsager. Formålet med nærværende projekt er således at belyse mulighederne for at optimere driften af klorelektrolyseprocessen samt evaluere effekten af optimeret drift på korrosionspotentiale og kloratkoncentration i bassinvand.

Der er opstillet en kloratdannelsesmodel der beskriver omdannelsen af hypoklorit til klorat under opbevaring og det er på baggrund heraf vist, at opbevaring af den producerede klor, under de forhold der gør sig gældende for klorelektrolyse, ikke giver anledning til kloratdannelse af betydning.

Kloridtilførselsens indflydelse på korrosionspotentialet i bassinvandet er evalueret på baggrund af to forskellige korrosionsindeks. Input til beregning heraf er beregnet ved hjælp af en steady-state model til beskrivelse af bassinkoncentrationer af en række komponenter. Beregningerne viser, at bassinvand i alle tilfælde og uafhængig af klordoseringsteknologi har et højt korrosionspotentiale. Beregninger for tilsætning af bikarbonat til bassinvandet har vist, at korrosionspotentialet herigennem kan mindskes, men at store mængder bikarbonat og ekstra syre skal tilsættes for at opnå væsentlige effekter.

I laboratorieskala er en lang række driftsscenerier for klorelektrolysen undersøgt med henblik på at identificere optimeringsmuligheder. Forsøgene er evalueret ud fra klorkapacitet, klorid/klorforhold og energiforbrug, og på baggrund heraf er det konkluderet at laboratorieskalacellen er flowbegrænset under normale driftsbetingelser. Der er udvalgt en række driftsscenerier til videre test i fuldskala.

Forsøg i fuldskala har vist, at den kommercielle celle ikke er flowbegrænset under normale driftsbetingelser, men at uheldsmæssige flowmønstre begrænser cellens effektivitet. Dette problem er løst ved at justere cellens indretning og en forøget effektivitet er herved opnået. Endvidere er der påvist optimeringsmuligheder gennem forøget strømdensitet og begrænset klorid tilførsel.

Kloratmålinger foretaget på det producerede klor viser, at den optimerede drift af fuldskalacellen medfører øgede kloratkoncentrationer. Dog har steady-state modellering af kloratbidraget til bassinkoncentrationen for en konkret case vist, at disse ligger væsentlig under grænseværdien.

3 English summary

Chlorine electrolysis is a widespread technology used for chlorine dosing in swimming pools. The advantage of the technology is the risk minimization related to transporting, handling and storing alkaline chlorine products also containing chlorate. However, under inappropriate operational conditions the electrolysis process may result in elevated dosing of chloride and chlorate to the pool water, which can lead to unwanted corrosion and health issues, respectively. The purpose of this project is thus to investigate the optimization potential of the electrolysis process and evaluate the effect of optimized operation on corrosion potential and chlorate concentrations in the pool water.

A chlorate formation model has been developed that evaluates the conversion of hypochlorite to chlorate during storage. Based on this model it is shown that the storage of chlorine produced by electrolysis does not result in chlorate in concentrations of relevance in relation health issues.

The influence of chloride addition on the corrosion potential of the pool water has been evaluated using two different corrosion indices. Input for the calculation of these indices has been obtained using a steady-state model. This model evaluates the steady-state concentrations in the pool. The calculations demonstrates that the pool water environment is corrosive independent of the technology used for chlorine addition. Model calculations of bicarbonate addition shows a minor reduction in the corrosion potential, however larger additions of bicarbonate and additional acid are required.

A number of operational scenarios for the chlorine electrolysis has been tested in lab scale with the aim of identifying possibilities for optimization. The tests are evaluated based on the chlorine production capacity, the chloride/chlorine ratio and the energy consumption. On this basis it is concluded that the lab scale cell under normal operation conditions is limited by the flow velocity. A promising selection of operational scenarios has been chosen for further test in full scale.

Based on full scale tests it has been demonstrated that the commercial unit is not velocity limited as was the case for the lab scale cell. However, it has been found that undesirable flow patterns limits the efficiency of the cell. By changing the cell design this problem has been solved. Scenarios for optimized operation of the full scale cell has been identified by increasing the current density and limiting the chloride inflow.

Measurements of chlorate concentration in the produced chlorine using the optimized operational parameters reveal elevated concentrations. However, using the steady-state model it has been shown that the resulting contribution to the pool water concentration of chlorate is below the maximum permissible value.

4 Baggrund

Klor er bl.a. grundet effektivitet/opholdstid/opløselighed det foretrukne desinfektionsmiddel med henblik på sikring af den hygiejniske vandkvalitet i såvel svømmebade som drikkevand fra overfladevand. Ved tilsætning af klor til vand dannes imidlertid et bredt spektrum af uønskede desinfektionsbiprodukter (DBP) der er under mistanke for at være sundhedsskadelige.

Et af de biprodukter der for nyligt er blevet genstand for bekymring er klorat (ClO_3^-) på grund af risiko for effekter på nervesystemet hos især nyfødte og yngre børn og WHO har på den baggrund foreslået en foreløbig grænseværdi i drikkevand på 700 $\mu\text{g/l}$. Koncentrationen af klorat i drikkevand er typisk lave på grund af de lave klor doser der anvendes. Situationen i svømmebadsvand er imidlertid mere kompleks idet klorat ophobes i svømmebadsvandet på grund af den løbende klordosering, høje grad af recirkulering og lave udskiftning af vand der er den eneste fjernelsesvej for tilført klorat i svømmebade. I en række studier er der således fundet klorat koncentrationer i svømmebadsvand der langt overstiger WHO's foreløbige grænseværdi for drikkevand /1,2/ og på baggrund af en risikovurdering i forhold til de relevante eksponeringsscenerier til klorat i svømmebade, er der i Tyskland vedtaget en maksimal koncentration af klorat i bassin vand på 30 mg/l .

Klorat forbindes typisk med desinfektion af vand med klordioxid, men det er kendt at klorat også dannes under produktion og ikke mindst langvarig opbevaring af koncentrerede natriumhypoklorit opløsninger der typisk anvendes til desinfektion i både drikkevand og svømmebadsvand. Inden for de seneste 10 år har teknologi til on-site produktion af klor ved klorelektrolyse fundet større og større anvendelse i svømmebade som en måde at undgå farer ved transport, opbevaring og daglig håndtering af koncentrerede natriumhypoklorit opløsninger. Der foreligger imidlertid meget lidt viden om indholdet af klorat i de on-site producerede kloropløsninger og dermed også begrænset viden om hvilken resulterende kloratkoncentration disse kloropløsninger giver anledning til i bassin vandet ved typiske scenarier for klorforbrug og vandudskiftning.

En anden problemstilling der debatteres inden for svømmebadsbranchen er korrosion af materialer og der er i den forbindelse et stigende fokus på den mængde klorid der uundgåeligt tilsættes og/eller dannes sammen med de forskellige klorprodukter. I den sammenhæng er det desuden vigtigt at understrege at der er forskel på hvor stort indholdet af klorid er i forskellige klorprodukter, men også hvor stor en indirekte kloridtilsætning de giver anledning til i form af saltsyretilsætning for at neutralisere og omfordele klore til det rette forhold mellem hypoklorsyre og hypoklorit-anion.

Der er således et stort behov og efterspørgsel i markedet efter ny teknologi til produktion af klor med minimeret indhold af klorid og klorat i forhold til klorindholdet og uden at gå på kompromis med sikkerhed og miljø samt lavt energi- og vandforbrug

4.1 Formål

Med baggrund i ovenstående problemstillinger har ElectroCell Europe A/S set en mulighed for at være først på markedet med ny klorelektrolyseteknologi der kan håndtere de beskrevne problemstillinger og ElectroCell Europe A/S oplever også i øjeblikket en øget efterspørgsel i markedet efter teknologier til on-site klorproduktion der kan reducere ophobningen af klorat og salt i svømmebadsvand samt minimere

risikoen for korrosion. ElectroCell Europe A/S har derfor sammen med DHI i regi af Miljøministeriets Program for Grøn Teknologi 2013, gennemført et projekt med det overordnede formål at videreudvikle ElectroCell Europe A/S' standard klorelektrolyse produkt til at kunne håndtere problemstillingerne omkring klorat og klorid samt korrosion.

De specifikke mål har således bestået i at:

- Afsøge driftsparametre der tilgodeser et minimeret klorid indhold i de producerede kloropløsninger og som samtidig reducerer eller fastholder kloratindholdet på et niveau der ikke resulterer i forhøjede koncentrationer i bassinvandet under standard driftsbetingelser for klorforbrug og vandudskiftning
- Integrere nye driftsparametre i styringen og designet af de eksisterende anlæg
- Undersøge mulighederne for integration af teknologi til dosering af alkalinitet til minimering af korrosivitet af svømmebadsvand

5 Klorelektrolyse og kloratdannelse

5.1 Beskrivelse af teknologi til klorelektrolyse

Det klor der anvendes til desinfektion i svømmebadsvand er uanset om der er tale om hypoklorit opløsninger eller on-site klorgenerering produceret ved elektrolyse af saltopløsninger (NaCl) i en elektrokemisk celle bestående af to elektroder der benævnes anode og katode.

Klorelektrolyse princippet fra ElectroCell Europe A/S anvendt i denne rapport kan dermed beskrives således:

Ved anoden vil der ske oxidation og ved katoden reduktion af de kemiske specier der er i opløsningen. Ved elektrolyse af saltopløsninger med henblik på generering af klor vil der ske følgende elektrokemiske processer ved henholdsvis anode og katode overfladen:

Anode processer ved klorelektrolyse:

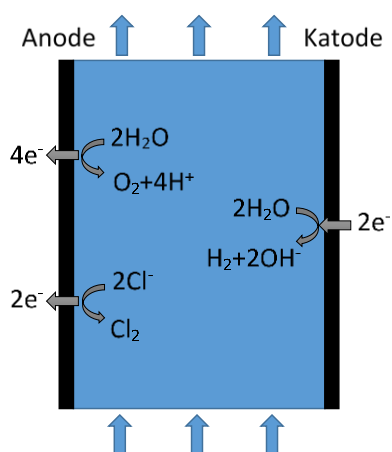
Oxidation af klorid til klorgas $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$

Oxidation af vand til ilt og syre (H⁺) $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Katode processer ved klorelektrolyse:

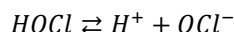
Reduktion af vand til brintgas og base (OH⁻) $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$

Processerne er ligeledes illustreret på nedenstående figur.



Figur 5.1 Illustration af elektrodeprocesser i elektrokemisk flowcelle

Den ved overfladen genererede klorgas vil diffundere ud i væsken og reagere med vand under dannelse af hypoklorsyre (HOCl), klorid og syre (H⁺) og hypoklorsyren vil ydermere være i en pH afhængig ligevægt med hypoklorit anion (OCl⁻):



Ud fra ovenstående reaktioner ses det at der ved den elektrolytiske produktion af hypoklorit opløsninger uundgåeligt vil dannes klorid ved den dannede klorgas' reaktion med vand. Det samlede indhold af klorid i den producerede hypokloritopløsning vil ydermere være bestemt af den samlede omdannelse af klorid i den saltopløsning der tilføres cellen.

Det bør jævnført ovenstående reaktion pointeres, at der også uundgåeligt dannes klorid ved elektrolyse processer hvor klorgas produceres og doseres direkte ind i bassin vandet. Det samme gælder naturligvis for de installationer, hvor man anvender klorgas på trykflaske, eller hvor man foretager in-line klorelektrolyse direkte i saltholdigt bassin vand.

5.2 Model for kloratdannelse

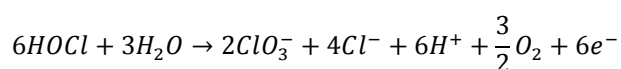
Som allerede nævnt indledningsvis er dannelse af klorat i hypokloritopløsninger et velkendt problem indenfor såvel drikkevand som svømmebadsvand og grænseværdier for kloratkoncentrationer eksisterer i begge tilfælde.

Dannelse af klorat ved elektrolyse og efterfølgende ved nedbrydning af hypokloritopløsninger under lagring har været genstand for videnskabelige studier igennem de sidste 30-40 år. Disse studier er i nærværende projekt blevet gennemgået med henblik på opstilling af en matematisk model til simulering og forudsigelse af kloratdannelsen i hypokloritopløsninger fra ElectroCell Europe A/S' klorelektrolyseteknologi under varierende betingelser /3-8/.

To forskellige reaktionsveje til dannelse af klorat samt betingelserne for deres betydning har været genstand for undersøgelse i disse studier:

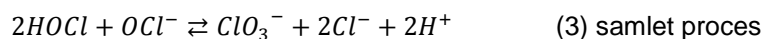
- Direkte elektrokemisk oxidation af klorid og hypoklorsyre til klorat ved anoden
- Kemisk omdannelse af den dannede hypoklorit til klorat

De reaktionsmekanismer der er foreslået for direkte elektrokemisk dannelse af klorat er /4,6/:



Betydningen af den direkte elektrokemiske dannelse via ovenstående reaktioner er styret af forholdet mellem startkoncentration af klorid og strømdensitet. Det er således fundet at den direkte elektrokemiske kloratdannelse stiger ved faldende kloridkoncentration og stigende strømdensitet /6/. På baggrund af data i /6/ synes det sandsynligt at direkte elektrokemisk dannelse af klorat ved de strømdensiteter der

anvendes i ElectroCell Europe A/S' klorelektrolyse anlæg først vil kunne finde sted ved kloridkoncentrationer under 150 mM (~5,3 g/l). I /6/ kan det endvidere på baggrund af de opnåede forsøgsdata udledes, at kloratdannelse under elektrolyse processen overvejende finder sted i et reaktionslag tæt ved elektrodeoverfladen med favorable pH forhold efter samme reaktionsmekanismer, som beskriver den kemiske omdannelse af hypoklorit under oplagring:



På baggrund af den eksisterende videnskabelige viden om kloratdannelse er det derfor sandsynligt, at en evt. kloratdannelse i selve klorelektrolyseprocessen i ElectroCell Europe A/S' anlæg vil ske ved en kemisk omdannelse af den dannede hypoklorit og ikke via direkte elektrokemisk oxidation. Den resulterende klorat koncentration vil ligeledes være bestemt af ovenstående proces' videre forløb under oplagring inden forbrug.

Da opholdstiden/elektrolysetiden igennem ElectroCell Europe A/S' klorelektrolyse anlæg er meget kort, er det ved etablering af den matematiske model til prediktering af kloratkoncentrationen antaget, at dannelsen igennem cellen er uden betydning og at dannelsen alene sker ved den efterfølgende oplagring inden brug. Den matematiske model skal således beskrive proceshastigheden for omdannelsen af hypoklorsyre/hypoklorit til klorat med baggrund i nedenstående hastighedsudtryk for 3. ordens reaktionen samt ligevægtsudtryk og masse- og ladningsbalancer for de indgående specier herunder ændringer i pH som følge af de ved processen genererede brintioner.

På baggrund af den gennemgåede videnskabelige litteratur er der etableret et solidt datasæt for proceshastighedskonstanten k og dens variation med temperatur samt den samlede proceshastigheds variation med pH således, at disse parametres indflydelse kan undersøges for udvalgte scenarier. Data viser således at processen er særdeles temperatur og pH afhængig og der ses således en markant forøgelse i hastighedskonstanten ved temperaturer over 40°C. Kloratdannelsesraten under oplagring beskrives således med følgende udtryk /5/:

$$\frac{dc}{dt} = k(T)\{HOCl\}\{OCl^-\}^2 = k(T)\gamma^2[HOCl][OCl^-]^2$$

hvor $[]$ og $\{ \}$ angiver henholdsvis molære koncentrationer og aktiviteter. γ er aktivitetskoefficient bestemt ved

$$\log(\gamma) = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba_0\sqrt{I}}$$

$$A = \frac{e^2B}{2,303 \cdot 8\pi\epsilon_0\epsilon_r k_b T}$$

$$B = \sqrt{\frac{2e^2N_A}{\epsilon_0\epsilon_r k_b T}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

a_0 er ion radius

e er elementarladning

ϵ_0 er permittivitet i vacuum

ϵ_r er vands relative permittivitet

k_b er Boltzmanns konstant

T er den absolutte temperatur

N_A er Avogadros konstant

I er ionstyrke

c_i og z_i er molær koncentration og valens af ion i

Fordelingen mellem hypoklorsyre og hypoklorit bestemmes gennem ligevægtskonstanten (K_a)

$$K_a = \frac{\{H^+\}\{OCl^-\}}{\{HOCl\}} = \frac{10^{-pH}\gamma[OCl^-]}{[HOCl]}$$

Ligevægtskonstanten temperaturkorrigeres med van't Hoff ligningen:

$$K_a(T) = K_a(T_{ref}) \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

ΔH er reaktionsenthalpien (9,9 kJ/mol)

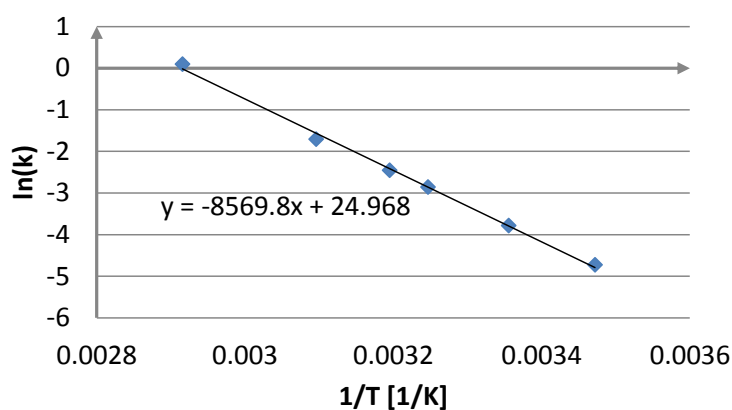
R er gaskonstanten (8,314 J/(K·mol))

$K_a(T_{ref})$ er ligevægtskonstanten ved referencetemperaturen ($2,95 \cdot 10^{-8}$ M ved 25°C)

Ratekonstanten $k(T)$ bestemmes med Arrhenius ligningen:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

hvor konstanterne A og E_a er bestemt ud fra ratekonstanter målt ved forskellige temperaturer /5/. Ratekonstanterne fra dette studie er korrigeret for aktivitetskoefficient og plottet i Figur 5.2.

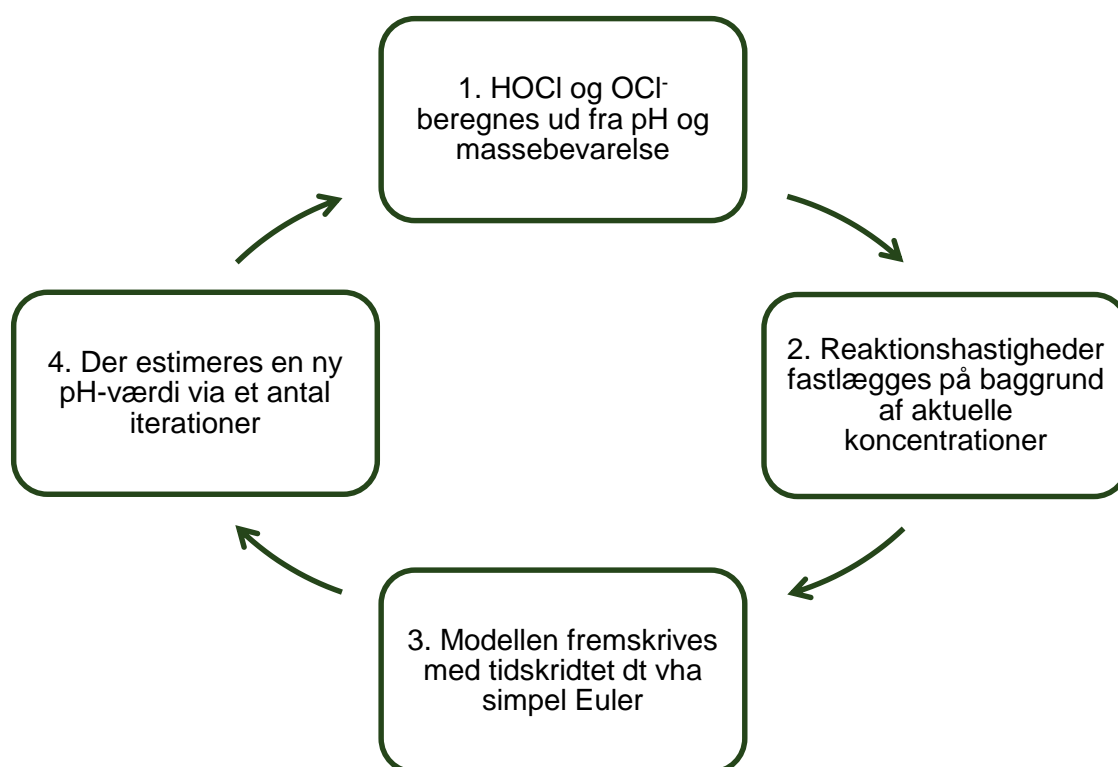


Figur 5.2 Arrhenius plot af ratekonstanter for kloratdannelse taget fra /5/. Ratekonstanterne er korrigeret for aktivitetskoefficient.

Herved opnås nedenstående Arrhenius udtryk for reaktionshastighedskonstantens temperaturafhængighed:

$$k(T) = \exp(24,968) \exp\left(\frac{-71249 \frac{J}{mol}}{RT}\right)$$

På baggrund af de ovenstående ligninger er der udarbejdet en numerisk model til beregning af kloratdannelsen som funktion af tid. Modellens opbygning er skematisk illustreret i Figur 5.3



Figur 5.3 Skematisk repræsentation af numerisk model til beregning af kloratdannelse.

5.2.1 Modelresultater

Kloratdannelsesmodellen er anvendt til at belyse hastigheden hvormed klorat dannes under forskellige forhold (temperatur og pH). Modellen antager at dannelsen sker som en bulk-reaktion, og at der dermed ikke er tale om rummelige variationer i koncentrationer, temperatur og dermed dannelsesrate. Hvor denne antagelse med rimelighed afspejler forholdene under opbevaring efter produktionen, er det mere usikkert hvorvidt de gradienter, der findes omkring elektroderne i cellen, betyder, at antagelsen gør modellen i stand til at beskrive forholdene i cellen.

I tabel 5.1 fremgår de modellerede scenarier og for hver modelkørsel er angivet klorat-koncentrationen efter 1 min (estimeret opholdstid i celle) og 60 min (estimeret opholdstid i tank).

Tabel 5.1 Modellerede kloratdannelsesscenarier

Scenarie	pH	Klor koncentration [mg/L]	Temperatur [°C]	Klorat 1min [mg/L]	Klorat 60 min [mg/L]
1	9,7	7500	35	0,0032	0,19
2	9,7	7500	40	0,0043	0,26
3	9,7	7500	50	0,0077	0,47
4	9,7	7500	60	0,013	0,81
5	9	7500	40	0,104	
6	8	7500	40	6,9	
7	7	7500	40	52,1	
8	6	7500	40	16,1	
9	7	7500	60	235	

Scenarierne 1-4 undersøger effekten af temperatur under normale driftsbetingelser. Efter 1 min er kloratkoncentrationen meget lav i temperaturområdet 35-60°C. Hvis kloratdannelsen i cellen kan beskrives ud fra bulk koncentrationer (uden rummelige variationer) vil dannelsen i selve cellen således være uden betydning. Efter 60 min er klorat koncentrationen stadig meget lav sammenlignet med grænseværdien i bassin vandet (30 mg/L) og der er således intet der indikerer, at opbevaring af den producerede klor under standard betingelser vil give anledning til kloratdannelse af betydning.

I scenarierne 5-8 er effekten af pH undersøgt. Formålet hermed er at undersøge, hvilken betydning lokalt lavere pH værdier i cellen potentielt kan have for klorat produktionen. Høje pH værdier virker stabiliserende for kloropløsningen da størstedelen forefindes som hypoklorit, hvilket nedsætter raten jf. rateudtrykket i afsnit 5.2. Hermed bliver dannelsesraten lav under normale betingelser (pH 9,7). Ved anode-overfladen vil der dog genereres syre og pH vil være lavere. Det er derfor af interesse at undersøge hvilken effekt lavere pH vil have på dannelsen. Der observeres en markant effekt af pH idet produktionen efter 1 min ved pH 7 er mere end 4 størrelsesordner større end ved pH 9,7. Ved pH 6 mindskes kloratdannelsen

grundet ligevægten forskydes så langt mod hypoklorsyre, at koncentrationen af hypoklorit bliver begrænsende.

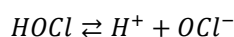
I scenarie 9 er scenarie 7 (pH 7) udbygget med en forhøjet lokal temperatur på 60°C. Grundet polariseringsmodstanden ved elektroderne vil en markant lokal temperaturforøgelse kunne finde sted og scenarie 9 afsøger således den kombinerede effekt af lavere pH og højere temperatur lokalt omkring elektroden. Resultatet er en betydelig stigning i kloratkoncentrationen sammenlignet med scenarie 7.

På baggrund af scenarie 5-9 konstateres, at lokale variationer i pH og temperatur potentielt kan give anledning til en betydelig kloratdannelse. Dette betyder at modellen kun kan bruges til at evaluere dannelse af klorat i opbevaringstanken efter cellen. Konklusionen er, at dannelsen i denne tank vil være uden betydning, hvorimod dannelsen i selve cellen potentielt vil kunne resultere i betragtelige mængder klorat i det producerede klor. Den nærværende model er dog ikke anvendelig til at belyse dette nærmere da der kræves en fuldstændig beskrivelse af den elektrokemiske celle, hvor hydrodynamik (både væske og gas), elektrokemiske anode og katode processer, ligevægt processer i væske samt kloratdannelse inkluderes. Her er således tale om en model af væsentlig større kompleksitet, der ligger uden for dette projekts afgrænsning.

6 Klordoseringens indflydelse på korrosion

Når klorprodukter tilsættes vandet i svømmehallen tilsættes der samtidig store mængder klorid. Dette skyldes, at alle klorprodukter indeholder klorid (eller danner klorid ved teknologier, hvor klorgas tilsættes direkte i svømmebadsvandet). Da klorindholdet har betydning for vandets korrosive egenskaber, er klorproduktets indflydelse på kloridkoncentrationen af interesse.

Der er både forskel på hvor stort indholdet af klorid er i forskellige klorprodukter, men også hvor stor en indirekte kloridtilsætning de giver anledning til. Klorprodukter er i udgangspunktet basiske og der kræves således en tilsætning af syre for at opretholde den ønskede pH-værdi i vandet (typisk 7,2). Da den tilsatte syre ofte er HCl er der også herfra et bidrag til den resulterende klorid tilsætning. Det er dog ikke kun klorproduktets pH-værdi, der er af interesse i denne sammenhæng, men i større grad den bufferkapacitet der ligger gemt i hypoklorsyre ligevægten.



pK_a værdien for denne syre/base ligevægt er 7,53 ved 25°C hvilket betyder at ved pH 7,2 (og ved bassinvand koncentrationer) er 65% af den tilsatte klor tilstede som hypoklorsyre, mens de resterende 35% er hypoklorit. I klorproduktet er denne fordeling væsentlig anderledes da pH i klorproduktet er højere. Som eksempel er 99,8% på hypokloritform ved pH 10. Det vil sige at tæt på 65% af den tilsatte klor skal protoneres, hvilket kræver et markant syreforbrug.

Nedenstående tabel viser et regneeksempel på den resulterende kloriddosering forbundet med et mol klor for dosering med on-site klorelektrolyse og færdigkøbt natriumhypoklorit opløsning.

Tabel 6.1 Klortilsætning forbundet med klordosering for klorelektrolyse og natriumhypoklorit.

Parameter	Klorelektrolyse (for optimering af klorelektrolyse)*	Kommerciel NaOCl opløsning
OCl ⁻ koncentration i produkt	0,106 M	2,05 M
Cl ⁻ koncentration i produkt	0,33 M	2,05 M
Cl ⁻ /OCl ⁻	3,11	1
Start pH	9,7	13
Slut pH	7,2	7,2
HCl forbrug til neutralisering af pH	0,65 mol/mol OCl ⁻	0,70 mol/mol OCl ⁻
Resultierende klorid dosering	3,76 mol/mol OCl ⁻	1,70 mol/mol OCl ⁻

Se Tabel 8.2 for optimeret klorelektrolyseproces

For begge klordoseringsmetoder fremgår det, at der sker en betydelig tilsætning af klorid i forbindelse med tilsætningen af klor. Kløren omsættes løbende i bassinet hvorimod klorid ophobes og udelukkende fjernes fra systemet gennem fortynding med rent vand. Da rent vands indtaget igennem en årrække er blevet markant reduceret for at spare vand og energi til opvarmning er ophobningen af klorid blevet større. Der er således opstået en bekymring for, hvilken effekt denne ophobning har på vandets korrosionspotentialer.

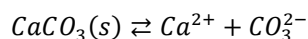
Korrosion er generelt en vanskelig proces at beskrive baseret på makroskopiske betragtninger, da der ofte er tale om lokale mikroskopiske fænomener, der kan opstå ved f.eks. dødzoner eller aflejringer. Det er således vanskeligt at forudsige om et miljø er korrosivt, men der findes et antal empirisk baserede korrosionsindeks, der kan anvendes til at vurdere korrosionspotentialer. Det er dog vigtigt at påpege, at indeksene kun anvendes vejledende og ikke som en direkte metode til at forudsige, om korrosion vil forefindes eller ej. Endvidere vil en del af de korrosionsfænomener, der finder sted i svømmehaller ske over vandet. Udtørrede vandsprøjt og flygtige klorkomponenter vil have tendens til at angribe overflader der ikke jævnlige afskylles – og dette vil være tilfældet næsten uafhængigt af vandets kemiske sammensætning. Med disse forbehold in mente må det erkendes at de førnævnte indeks udgør den lettest tilgængelige metode til at evaluere vandets korrosionspotentialer. I denne sammenhæng er de to hyppigst anvendte indeks benyttet til at kvantificere effekten af klorid på korrosionspotentialer. Disse er beskrevet nedenfor.

6.1.1 Langelier indeks

Udfældning af CaCO_3 lag på overflader kan fungere korrosionshæmmende, da overfladen beskyttes mod direkte kontakt med det korrosive miljø. Der har på baggrund heraf været tradition for at anvende CaCO_3 mætningsgraden i vandet som et udtryk for dets korrosionshæmmende potentialer – en overmættet opløsning af CaCO_3 vil give anledning til udfældning på overflader hvorimod en undermættet vil genopløse udfældet CaCO_3 fra overfladerne. Således vil en overmættet opløsning virke korrosionshæmmende, hvorimod en undermættet opløsning vil virke korrosionsfremmende.

Opløseligheden af CaCO_3 er i høj grad bestemt af vandets pH-værdi, og man kan således under en given vandsammensætning beregne den pH-værdi, hvor vandet er mættet med CaCO_3 . Ved at sammenligne denne pH-værdi (pH_s) med den aktuelle pH værdi i vandet opnås et indblik i, om vandet er over- eller undermættet. Er $\text{pH} < \text{pH}_s$ er opløsningen undermættet og vice versa. Langelier opstillede på baggrund heraf mætningsindekset LSI (Langeliers Saturation Index) som har fundet bred anvendelse som indikator for vands korrosionspotentialer. I det følgende beskrives den matematiske formulering af LSI der tager udgangspunkt i ligevægten mellem opløst og udfældet CaCO_3 .

Opløselighedsprocessen af CaCO_3 opstilles:

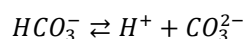


Med opløselighedsproduktet K_{sp} :

$$K_{sp} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}]$$

hvor γ er speciernes aktivitetskoefficient og $[]$ angiver speciernes molære koncentration.

Endvidere betragtes ligevægten mellem bikarbonat (HCO_3^-) og karbonat (CO_3^{2-}) der dikterer udfældningens pH afhængighed:



Med ligevægtskonstanten K_a :

$$K_a = \frac{\gamma_{H^+}[H^+]\gamma_{CO_3^{2-}}[CO_3^{2-}]}{\gamma_{HCO_3^-}[HCO_3^-]}$$

Ved at kombinere disse to ligevægtsudtryk og isolere pH (koncentrationen af H^+) opnås det ønskede udtryk for den pH-værdi, hvor mætning med $CaCO_3$ findes (pH_s):

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{CO_3^{2-}}[CO_3^{2-}] &= \frac{K_{sp}}{\gamma_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}]} \\ \gamma_{CO_3^{2-}}[CO_3^{2-}] &= \frac{K_a\gamma_{HCO_3^-}[HCO_3^-]}{\gamma_{H^+}[H^+]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{K_{sp}}{\gamma_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}]} = \frac{K_a\gamma_{HCO_3^-}[HCO_3^-]}{\gamma_{H^+}[H^+]} \Leftrightarrow$$

$$\gamma_{H^+}[H^+] = \frac{K_a\gamma_{HCO_3^-}[HCO_3^-]\gamma_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}]}{K_{sp}} \Leftrightarrow$$

$$-\log(\gamma_{H^+}[H^+]) = -\log\left(\frac{K_a\gamma_{HCO_3^-}[HCO_3^-]\gamma_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}]}{K_{sp}}\right) \Leftrightarrow$$

$$pH_s = -\log\left(\frac{K_a\gamma_{HCO_3^-}[HCO_3^-]\gamma_{Ca^{2+}}[Ca^{2+}]}{K_{sp}}\right)$$

Aktivitetskoefficienterne er afhængige af ionstyrken (I) og speciernes valens (z) og beregnes som følger:

$$\gamma_i = 10^{\left(\frac{-0.5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}\right)}$$

Ligevægtskonstanterne bestemmes ud fra termodynamiske data i det:

$$K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

og

$$K(T) = K^\circ \exp\left(\frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

hvor R er gas konstanten, T er den absolutte temperatur, K° og $K(T)$ er ligevægtskonstanten ved henholdsvis standardbetingelser ($25^\circ C$) og temperaturen T , T_{ref} er standardtemperaturen ($25^\circ C$).

$\Delta_r G^\circ$ og $\Delta_r H^\circ$ er henholdsvis ændring i Gibbs energi og entalpi for reaktionen under standard betingelser og bestemmes som:

$$\Delta_r X^\circ = \sum_{\text{produkter}} \Delta_f X^\circ - \sum_{\text{reaktanter}} \Delta_f X^\circ$$

Hvor X repræsenterer enten G eller H .

$\Delta_f X^\circ$ er dannelsesværdien af den termodynamiske parameter og findes i standard opslagsværker.

Efter beregningen af pH_s er foretaget kan LSI bestemmes som:

$$LSI = pH - pH_s$$

Fortolkningen af LSI kan ske ud fra nedenstående tabel.

Tabel 6.2 Fortolkning af LSI

Værdi af LSI	Fortolkning
LSI < -0,5	Vandet er undermættet med CaCO ₃ og har tendens til at fjerne eksisterende beskyttende aflejringer heraf. Der er risiko for omfattende korrosion.
-0,5 < LSI < 0	Vandet er undermættet med CaCO ₃ og har tendens til at fjerne eksisterende beskyttende aflejringer heraf. Der er risiko for korrosion.
LSI = 0	Vandet er mættet med CaCO ₃ og hverken danner eller fjerner aflejringer. Der kan forekomme pitting korrosion.
0 < LSI < 0,5	Vandet er overmættet med CaCO ₃ og har tendens til at danne beskyttende aflejringer heraf. Der er dog stadig svag risiko for korrosion.
LSI > 0,5	Vandet er overmættet med CaCO ₃ og har tendens til at danne beskyttende aflejringer heraf. Risiko for korrosion er minimal.

Reelt har udfældningen intet at gøre med vandets korrosive potentiale – men indirekte har det betydning for, den hastighed korrosionsprocessen vil forløbe med. Langelier indekset er således kun indirekte et korrosionsindeks, og der findes således eksempler på, at indekset er vildledende for korrosionspotentialet. På trods heraf anvendes indekset bredt herunder i svømmehalsbranchen.

6.1.2 Larson-Skold indeks

Larson-Skold indekset er et empirisk baseret indeks, der er udviklet på baggrund af et større studie af korrosionspotentialet af vandprøver fra Great Lakes i USA. Indekset har således ingen teoretisk fundering, men der blev fundet en fornuftig korrelation mellem indekset og korrosionshastigheder i de anvendte vandtyper. Grundet indeksets empiriske natur er der overordnet intet belæg for at anvende det på vandtyper der afviger fra det anvendte søvand. Dog er det fundet, at indekset er anvendeligt til kølevand og en vis afvigelse fra udgangspunktet synes således at være gyldigt.

Tanken bag Larson-Skold (LS) indekset er at beregne forholdet mellem korrosionsfremmende ækvivalenter og korrosionshæmmende ækvivalenter:

$$LS = \frac{[Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]}$$

Nedenstående tabel viser tolkningen af det beregnede indeks.

Tabel 6.3 Fortolkning af LS

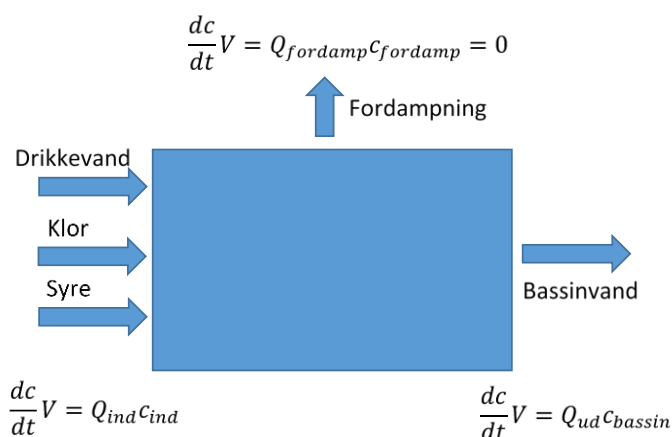
Værdi af LSI	Fortolkning
LS<0,8	Det er usandsynligt at klorid og sulfat vil hæmme dannelsen af beskyttende aflejringer på overfladen. Korrosion forventes således ikke at være et problem.
0,8<LS<1,2	Der er risiko at klorid og sulfat vil hæmme dannelsen af beskyttende aflejringer på overfladen. Korrosion kan derfor forekomme.
LS>1,2	Klorid og sulfat vil hæmme dannelsen af beskyttende aflejringer på overfladen. Høje korrosionsrater kan derfor forventes.

Som det fremgår af den matematiske formulering af Larson-Skold indekset tages der ikke højde for, at udfældninger med karbonat kræver tilstedeværelsen af calcium. Det antages således, at koncentrationen heraf ikke er begrænsende for udfældningen.

I hvor høj grad indekset kan korreleres til korrosion i svømmehaller er uklart, men det udmærker sig – sammenlignet med Langelier indekset – ved at tage højde for korrosionsfremmende specier som klorid og sulfat. Der er således tale om et egentligt korrosionsindeks fremfor for et mætningsindeks.

6.2 Steady-state model for svømmebassin

For at kunne beregne effekten af klordoseringsteknologi på korrosionsindeksene er det nødvendigt at foretage steady-state beregninger på bassinvandet. En sådan beregning har til formål at finde den koncentration, hvor vandudskiftningens fjernelse fra bassinet modsvarer tilførslen fra diverse kilder. Overordnet kan massebevarelsen for bassinet opstilles som skitseret i Figur 6.1 hvor Q, V og c angiver henholdsvis flow, volumen og molær koncentration.



Figur 6.1 Skematisk massebevarelsesbetragtning for bassin.

For en given specie gælder det at koncentrationsændringen svarer til forskellen mellem det der tilføres og fjernes fra systemet:

$$\frac{dc}{dt}V = \sum Q_{ind}c_{ind} - \sum Q_{ud}c_{ud}$$

Ved steady-state ændres koncentrationen ikke over tid og det gælder at

$$\frac{dc}{dt} = 0 \Rightarrow \sum Q_{ind}c_{ind} = \sum Q_{ud}c_{ud}$$

På baggrund heraf kan der for klorid udledes følgende:

$$\begin{aligned} Q_{drikkevand}c_{Cl,drikkevand} + Q_{klor}(c_{Cl,klor} + \eta c_{klor}) + Q_{syre}c_{Cl,syre} \\ = (Q_{ind} - Q_{fordamp})c_{Cl,bassin} \Leftrightarrow \\ c_{Cl,bassin} = \frac{Q_{drikkevand}c_{Cl,drikkevand} + Q_{klor}(c_{Cl,klor} + \eta c_{klor}) + Q_{syre}c_{Cl,syre}}{Q_{ind} - Q_{fordamp}} \end{aligned}$$

Her angiver η andelen af den tilsatte klor der gennem oxidering af organisk stof reduceres til klorid.

På tilsvarende måde er steady-state udtryk opstillet for sulfat, bikarbonat, calcium og klorat.

For bikarbonat vil der endvidere indgå et afgasningsled idet bikarbonat indgår i en pH-ligevægt med opløst CO_2 , der vil afgasse til luften i hallen. Herved sker en pH-stigning, der forskyder ligevægten mod bikarbonat og begrænser yderligere afgasning – men i bassinet tilføres konstant syre for at forhindre en sådan pH-stigning, hvorved afgasningsprocessen vil fortsætte. Massebevarelses udtrykket for bikarbonat bliver derved:

$$\begin{aligned} Q_{drikkevand}c_{HCO_3,drikkevand} \\ = (Q_{ind} - Q_{fordamp})c_{HCO_3,bassin} + K_L a (c_{CO_2} - c_{CO_2}^*)V \Leftrightarrow \\ c_{HCO_3,bassin} = \frac{Q_{drikkevand}c_{HCO_3,drikkevand} + K_L a c_{CO_2}^*V}{Q_{ind} - Q_{fordamp} + K_L a \gamma \frac{10^{-pH}}{K_{CO_2}}V} \end{aligned}$$

$K_L a$ er masseoverførselskoefficienten

$c_{CO_2}^*$ er mætningskoncentrationen af CO_2 i ligevægt med luften bestemt med Henrys lov

$$c_{CO_2}^* = K_H p_{CO_2}$$

K_H er Henrys konstant

p_{CO_2} er partialtrykket af CO_2

c_{CO_2} er koncentrationen af CO_2 i ligevægt med HCO_3^- beskrevet med følgende ligevægtsudtryk

$$\begin{aligned} K_{CO_2} &= \frac{10^{-pH} \gamma c_{HCO_3}}{c_{CO_2}} \\ c_{CO_2} &= \frac{10^{-pH}}{K_{CO_2}} \gamma c_{HCO_3} \end{aligned}$$

Hvor K_{CO_2} er ligevægtskonstanten mellem bikarbonat og opløst kuldioxid og γ er som beskrevet i 6.1.1.

Endvidere inkluderes ligevægten mellem bikarbonat og karbonat, da fordelingen mellem disse specier har betydning for de beregnede indeks.

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_{CO_3^{2-}} = \frac{10^{-pH} \gamma_2 c_{CO_3^{2-}}}{\gamma_1 c_{HCO_3^-}}$$

Alle ligevægtskonstanter er temperaturkorrigeret med van't Hoff ligningen.

$$K(T) = K(T_{ref}) \exp\left(\frac{-\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

Tabel 6.4 viser en oversigt over de generelle parameterværdier, der er anvendt i modellen.

Tabel 6.4 Generelle modelparametre anvendt i steady-state model

Parameter	Værdi	Enhed
η	0,98	
$K_H(25^\circ\text{C})$	0,03434	mol/(L·atm)
p_{CO_2}	$3,8 \cdot 10^{-4}$	atm
$\Delta_r H_H$	-19,95	kJ/mol
R	8,314	J/(K·mol)
$pK_{CO_2}(25^\circ\text{C})$	6,35	
$\Delta_r H_{CO_2}$	-13,36	kJ/mol
$pK_{CO_3}(25^\circ\text{C})$	10,33	
$\Delta_r H_{CO_3}$	14,85	kJ/mol

6.3 Beregning af korrosionsindeks for svømmehal

Steady-state modellen er anvendt på en konkret case, hvor ElectroCell Europe A/S anlæg anvendes til klordosering. Tabel 6.5 viser model input for den specifikke case. Fordampning er varieret mellem 0 og 23% af den samlede rent vands tilførsel for at belyse effekten heraf. 23% er valgt som maksimum, da det vides at filterskyl udgør 77% af den samlede tilførsel. På baggrund af målte niveauer af bikarbonat er K_{La} fastlagt i de to fordampningsscenerier.

Tabel 6.5 Case specifikke modelparametre anvendt i steady-state model

Parameter	Værdi	Enhed
Temperatur	29	°C
pH	6,9	
Konduktivitet	4,12	mS/cm
System volumen	390	m ³
Rent vands tilførsel	7,8	m ³ /d
HCl dosering (9%)	7,45	L/d
Klordinosering	178	L/d
Klorkoncentration	0,084	M
Kloridkoncentration i klor	0,291	M
Fordampning (% af tilførsel)	0-23	%
K _{La}	2,21-2,23	d ⁻¹
pH (rent vand)	7,9	
Hårdhed (rent vand)	10	°dH
Alkalinitet (rent vand)	273,2	mg/L CaCO ₃
Sulfat (rent vand)	44	mg/L
Klorid (rent vand)	30	mg/L

På baggrund af ovenstående målte systemdata er steady-state koncentrationer og derigennem korrosionsindeks beregnet. For at belyse effekten af det kloridbidrag der kommer fra den producerede klor, er der ligeledes foretaget beregninger for scenariet med 0% fordampning, men hvor det molære klorid/klor forhold er sat lig 1 (tilfældet for kommercielle natriumhypoklorit produkter).

Tabel 6.6 Steady-state koncentrationer og korrosionsindeks beregnet for case

Parameter	0% fordampning	23% fordampning	0% fordampning klorid/klor=1
Klorid [mg/L]	409	531	245
Sulfat [mg/L]	43	55,8	43
Bikarbonat [mg/L] (målt)	14,2	14,2	14,2
Karbonat [mg/L]	0,01	0,01	0,01
Calcium [mg/L]	69,8	90,7	69,8
Langelier indeks	-1,86	-1,74	-1,86
Larson-Skold indeks	53	69	33

Af Tabel 6.6 fremgår det, at fordampningen har indflydelse på steady-state koncentrationerne. Da fordampningen ikke fjerner de opløste komponenter fra vandet vil disse i højere grad opkoncentreres ved øget fordampning. Dog ses det endvidere at de to korrosionsindeks i begge tilfælde indikerer potentielle korrosionsproblemer (se Tabel 6.2 og Tabel 6.3)

Langelier: "Vandet er undermættet med CaCO_3 og har tendens til at fjerne eksisterende beskyttende aflejringer heraf. Der er risiko for omfattende korrosion."

Larson-Skold: "Klorid og sulfat vil hæmme dannelsen af beskyttende aflejringer på overfladen. Høje korrosionsrater kan derfor forventes."

Ved at reducere kloridindholdet i kloren til et niveau svarende til kommercielle natriumhypoklorit produkter vil kloridkoncentrationen i bassinet reduceres, men selvom Larson-Skold indekset falder vil de to korrosionsindeks stadig ligge i samme fortolkningskategori som før.

På baggrund heraf konkluderes det, at korrosionspotentialet i svømmehalsmiljøet vurderet på baggrund af de to indeks generelt er højt, og at dette er tilfældet uafhængigt af den teknologi der anvendes til klordosering. Dette skyldes dels klor og syreforbruget og dels det lave bikarbonatindhold, der er et resultat af CO_2 afgang.

6.4 Dosering af bikarbonat til reduktion af korrosionspotentialer

For at kompensere for det lave bikarbonatindhold i bassinvandet eksperimenteres der blandt andet i Sverige med dosering af natriumbikarbonat opløsning til bassinet. Formålet hermed er at hæve bikarbonatkoncentrationen og derigennem mindske korrosionspotentialer.

Med henblik på at belyse effekten heraf er steady-state modellen anvendt med en variabel dosering af 10% NaHCO_3 . Da den forøgede bikarbonatkoncentration øger afgangningen af CO_2 , vil der også være et øget syreforbrug til at fastholde pH, idet konverteringen fra bikarbonat til CO_2 forbruger en brint-ion, da det går gennem kulsyre som mellemprodukt. Der er således indregnet et ekstra syreforbrug til at

modsvare denne pH påvirkning. Der er anvendt 0% fordampning i modelberegningerne.

Tabel 6.7 Effekt af NaHCO₃ dosering på syreforbrug og korrosionsindeks

Dosering 10% NaHCO ₃ [L/d]	Syreforbrug [L/d]	Langellier	Larson-Skold
0	7,45	-1,86	53
10	11,6	-1,76	47
50	30,8	-1,51	38
100	54,8	-1,33	34
500	247	-0,78	27
1000	488	-0,53	24

Af Tabel 6.7 fremgår det at NaHCO₃ doseringen har en effekt på korrosionsindeksene og i særdeleshed på syreforbruget, der stiger markant med tilsætningen. Effekten på korrosionsindeksene er dog ikke så stor, at der selv med en betydelig tilsætning af NaHCO₃ kan opnås ikke-korrosive forhold. Der er dog en klar indikation af, at korrosiviteten reduceres, og når det tages i betragtning, at de anvendte indeks kun kan anses som indikatorer, kan det ikke afvises, at doseringen vil have en reel effekt. Det er imidlertid værd at bemærke, at der kræves store doseringer af både NaHCO₃ og ekstra syre for at opnå markante ændringer, samt at effekten på indeksene aftager med øget dosering.

Det kan på baggrund af ovenstående ikke endegyldigt konkluderes, hvorvidt bikarbonatdosering har en reel effekt på bassinvandets korrosivitet, men dog konstateres at der opnås en mindre forbedring af korrosionsindeksene.

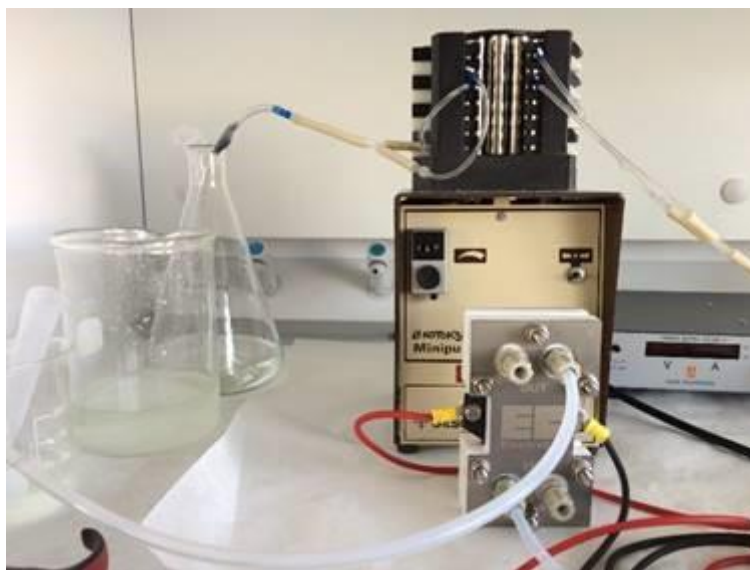
7 Laboratorieskalatest

Med henblik på at undersøge mulighederne for at optimere driften af ElectroCell Europe A/S' klorelektrolysecelle har DHI foretaget laboratorieskalaforsøg på den mindste af ElectroCell Europe A/S' elektrokemiske celler (MicroFlowCell®). Formålet med forsøgene har været at:

- Undersøge potentialet for forbedret kloridkonvertering (minimering af kloridindholdet i det producerede klor)
- Undersøge potentialet for øget klordannelse
- Undersøge potentialet for energioptimering

7.1 Forsøgsbeskrivelse

Forsøgene i laboratorieskala er foretaget med en MicroFlowCell® leveret af ElectroCell Europe A/S. Cellen består af et flowkammer hvori der sidder en Ti-anode med speciel belægning og en Ti-katode med en elektrodeafstand på 1,5 mm. Dimensionerne af elektroderne er 25x52 mm. Figur 7.1 viser et billede af den anvendte celle.



Figur 7.1 Billede af den anvendte elektrokemiske celle MicroFlowCell® til laboratorieskalaforsøg.

For at kunne sammenligne den elektrokemiske proces i laboratorieskala cellen med fuldskalaprocessen er opholdstid, strømdensitet og NaCl koncentration i indløbet i udgangspunktet valgt så de i forsøgene matcher fuldskala driftsbetingelser. Drift af processen under disse betingelser betragtes som basis for vurdering af optimeringspotentialet. Herudover er processen undersøgt under forhold der afviger fra standardbetingelserne med henblik på at undersøge potentialet for optimering.

Tabel 7.1 viser en oversigt over de anvendte parameter intervaller der er benyttet i laboratorieforsøgene.

Tabel 7.1 Anvendte driftsparametre i laboratorieskalaforsøg

Parameter	Normal drift	Min værdi	Max værdi
Flow [mL/h]	275	275	1000
Opholdstid [s]	25,5	7,0	25,5
Tilsvarende flow i fuldskala [L/h] [#]	10,75	10,75	39,1
NaCl koncentration [M]	0,428	0,051	0,428
NaCl koncentration [g/L]	25	3	25
Strømdensitet [mA/cm ²]	200	38,5	269

[#] Vurderet i forhold til et 80 g/h anlæg.

7.1.1 Fremgangsmåde

Laboratorieskala testene på klorelektrolysecellen er foretaget med følgende fremgangsmåde.

1. NaCl opløsning laves i Milli-Q vand og placeres i vandbad 25⁰C. Ledningsevne måles.
2. Flow startes og indstilles til ønsket niveau.
3. Spænding påføres cellen til ønsket start strøm er opnået. Spænding noteres.
4. Vent til udløbstemperatur er stabil. Noter temperatur.
5. Udtag prøve og mål klorindhold, pH og konduktivitet.
6. Forøg strømstyrke til næste niveau. Noter spænding.
7. Gentag punkt 4-6 indtil alle ønskede strømstyrker er testet.
8. Gentag punkt 2-7 med nyt flow.
9. Gentag punkt 1-8 med ny NaCl koncentration.

En peristaltisk pumpe er anvendt til at generere det ønskede flow og en strømforsyning i 'controlled current mode' til at indstille strømdensiteten.

Klorkoncentrationen er målt spektrofotometrisk i en 2,5 mm kvartscelle ved det isobestiske punkt for hypoklorit (254 nm). Ved denne bølgelængde er den molære ekstinktionskoefficient (ϵ) den samme for både HOCl og OCl⁻ (57,1 M⁻¹·cm⁻¹), hvorved det molære bidrag til den målte absorbans er det samme for begge specier. Således bliver absorbansen et udtryk for den samlede klorkoncentration.

Koncentrationen beregnes med nedenstående formel ud fra den målte absorbans (A).

$$c = \frac{A}{l\epsilon}$$

hvor I er lysvejen.

Metoden er testet overfor måling af koncentration med iodometrisk titrering, hvorved det er påvist at den væsentligt hurtigere spektrofotometriske metode er i stand til at kvantificere koncentrationen tilfredsstillende i det koncentrationsområde, der er relevant i forbindelse med klorelektrolyseprocessen.

7.2 Resultater af laboratorieskalaforsøg

I laboratorieskala er der efterprøvet 140 kombinationer af driftsparametre med henblik på at afsøge mulighederne for optimeret drift af klorelektrolysen. Der er opstillet tre kvalitetsparametre som disse forsøg er bedømt på baggrund af.

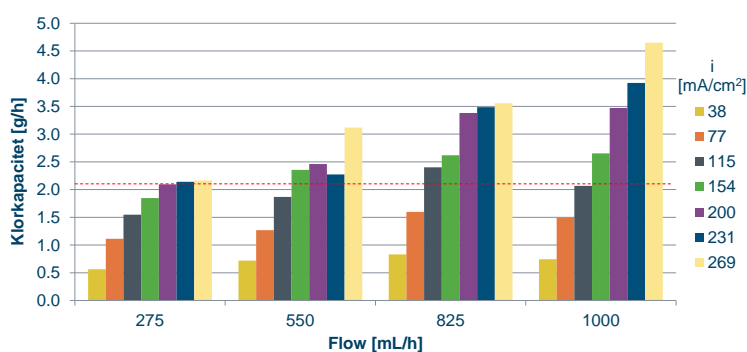
- Klorkapacitet – processens klorproduktion bedømt ud fra både koncentration og flow.
- Klorid/klor forhold – den molære rest koncentration af Cl^- relativ til den producerede OCl^- koncentration.
- Energiforbrug – den af elektrolyseprocessen forbrugte energimængde per produceret mængde klor.

I det følgende vil resultaterne af laboratorieskalaforsøgene evalueres ud fra disse kvalitetsparametre.

7.2.1 Klorkapacitet

Produktionen af klor er i sagens natur central for enheden, og klorkapaciteten er derfor en selvskrevet kvalitetsparameter.

I Figur 7.2 fremgår klorkapaciteten målt med 25 g/L NaCl i cellens indløb. Den stiplede røde linie markerer niveauet under de betingelse der svarer til normal drift (200 mA/cm², 275 mL/h). Klorkapaciteten stiger med både strømdensitet og flow, og inden for rammerne af de testede driftsparametre er det muligt at mere end fordoble kapaciteten.



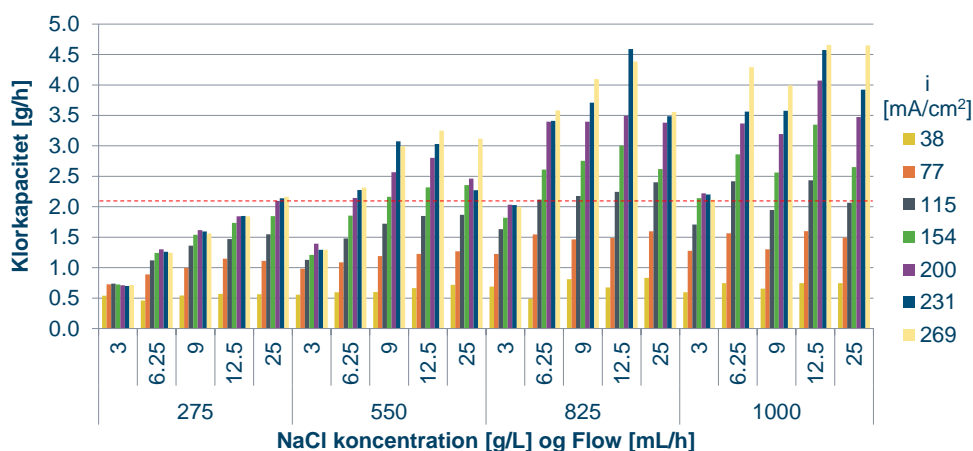
Figur 7.2 Klorkapacitet målt i laboratorieskala med 25 g/L NaCl og varierende flow og strømdensitet. Den stiplede linie indikerer klorkapaciteten målt i laboratorieskala under normale driftsbetingelser.

Den øgede strømdensitet foranlediger en større elektrokemisk oxidation af klorid til klor ved anoden, hvorfor klorkapaciteten generelt observeres at stige. Det bemærkes dog at denne stigning er mere udtalt ved høje flow, hvorimod den ved lave flow kun ses ved lave strømdensiteter. Dette skyldes, at dannelse af klor kun kan ske, hvis der

ved elektroden er klorid tilstede. Hvis der omdannes mere end der tilføres, vil processen bremses, og en forøgelse af strømdensiteten vil i denne situation ikke medføre en forøgelse af klorkapaciteten. Transporten af klorid ind til elektroden er diffusionsbegrænset grundet det laminare grænselag der forefindes ved elektrodeoverfladen. Ved at øge flowet gennem cellen vil den forøgede strømningshastighed betyde, at de laminare grænselag ved overfladerne bliver tyndere. Herved mindskes diffusionsafstanden resulterende i en forøget transport af klorid. Således vil en forøgelse af strømdensiteten resultere i en forøgelse af klorkapaciteten selv ved høje strømdensiteter, når flowet er tilstrækkeligt højt.

Ved at øge flowet reduceres klorkoncentration på grund af kortere opholdstid, men samtidig produceres der også et større volumen. På klorkapaciteten er disse to effekter lige store og modsatrettede og vil udligne hinanden, men på trods heraf ses stadig en markant effekt af at øge flowet. Årsagen hertil er som beskrevet ovenfor, at den øgede strømningshastighed forøger tilgængeligheden af klorid ved elektroden, hvorved klordannelse stiger. Det kan på baggrund heraf konstateres at laboratorieskalacellen er transportbegrænset (flowbegrænset) under normale driftsbetingelser.

I Figur 7.3 ses klorkapaciteten for alle de udførte laboratorieskalaforøg, hvor også NaCl koncentrationen er varieret. Resultaterne vist i Figur 7.2 indgår således heri. Udover de sammenhænge der allerede er beskrevet, viser Figur 7.3 effekten af at reducere NaCl koncentrationen i forhold til de normale driftsbetingelser (25 g/L). Ved lave flow ses en markant forringelse af klorkapaciteten ved en reduktion i NaCl koncentrationen grundet den lavere tilgængelighed af klorid ved anoden. Dog er denne effekt mindre udtalt ved højere flow, hvor den reducerede diffusionsafstand ind til elektrode delvist modvirker de lavere klorid koncentrationer i fødestrømmen. Endvidere er opholdstiden mindre, hvorved en mindre reduktionen i kloridkoncentrationen vil finde sted.



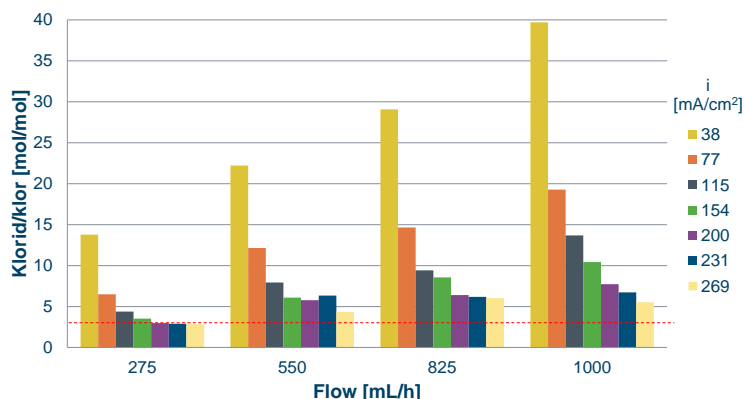
Figur 7.3 Klorkapacitet målt i laboratorieskala varierende NaCl koncentration, flow og strømdensitet. Den stiplede linie indikerer klorkapaciteten målt i laboratorieskala under normale driftsbetingelser.

På baggrund af Figur 7.3 konstateres det, at klorkapaciteten i laboratorieskalacellen kan forøges væsentligt ved øge flow og strømdensitet. Denne effekt vil også kunne opnås ved en samtidig reduktion af NaCl koncentrationen.

7.2.2 Klorid/klor forhold

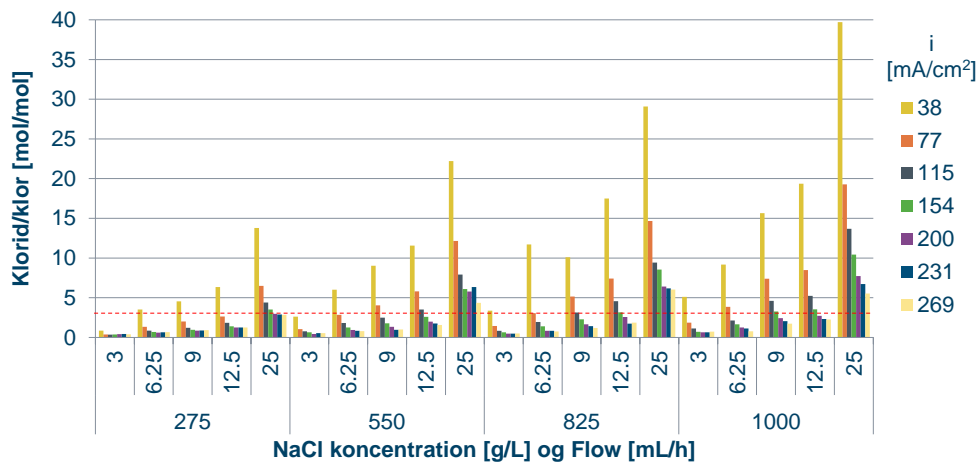
I den producerede klor er forholdet mellem klorid og klor en væsentlig parameter grundet de hensyn, der beskrives i kapitel 6. I Figur 7.4 ses dette forhold for klor produceret i laboratorieskala med en NaCl indløbskoncentration på 25 g/L. Det

fremgår, at en forøgelse af strømdensiteten mindsker klorid/klor forhold ved både at fjerne klorid og danne klor. Endvidere ses det, at en mindsket opholdstid (øget flow) betyder, at mindre klorid bliver omsat, og at klorid/klor forholdet dermed stiger. Med den saltkoncentration der anvendes under normal drift, er det ikke fundet muligt at reducere klorid/klor forholdet væsentligt inden for de testede parameter intervaller. Ved at reducere NaCl koncentrationen i indløbet (se Figur 7.5) er det dog muligt at opnå forbedringer på denne parameter.



Figur 7.4 Klorid/klor forhold målt i laboratorieskala med 25 g/L NaCl og varierende flow og strømdensitet. Den stiplede linie indikerer klorid/klor forholdet målt i laboratorieskala under normale driftsbetingelser.

Det relativt høje klorid/klor forhold (ca. 3) under normale driftsbetingelser viser, at der er væsentlig mere klorid til rådighed end der omsættes. Ved oxidationen af 2 klorid dannes klorgas der hurtigt omdannes til hypoklorsyre og klorid. Der gendannes således en af de to forbrugte kloridioner. Dette betyder, at der opnås et klorid/klor forhold på 1, hvis al den tilsatte klorid omsættes en gang. Dog er det teoretisk muligt, at klorid der gendannes undervejs kan re-oxidere, og at der derigennem opnås et klorid/klor forhold på under 1. I praksis vil dette dog medføre en væsentlige udfordringer med gasdannelse og nedsat driftsøkonomi, da den lave kloridkoncentration vil betyde, at vandspaltning vil ske i langt højere grad. Endvidere forudsætter et lavt klorid/klor forhold, at flowforholdene i den elektrokemiske celle er optimeret, således at inaktive zoner, hvor klorid passerer forbi uden at blive omsat til klor, undgås. Figur 7.5 viser effekten af NaCl koncentration i indløbet på klorid/klor forholdet. Bemærk at data fra Figur 7.4 indgår i Figur 7.5.

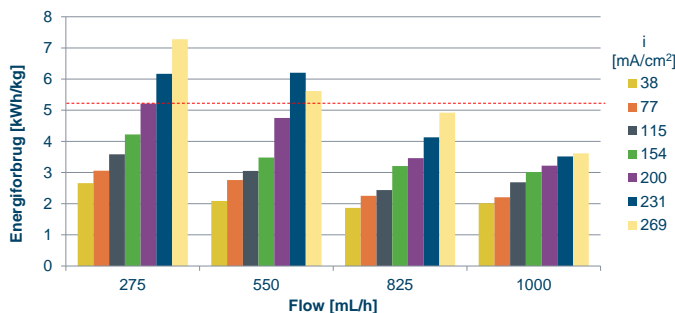


Figur 7.5 Klorid/klor forhold målt i laboratorieskala med varierende NaCl koncentration, flow og strømtdensitet. Den stiplede linie indikerer klorid/klor forholdet målt i laboratorieskala under normale driftsbetingelser.

Effekten af strømstyrke og flow på klorid/klor forholdet som beskrevet på baggrund af Figur 7.4 observeres ligeledes at være gældende for lavere NaCl koncentrationer. Herudover fremgår det, at klorid/klor forholdet falder, når NaCl koncentrationen sænkes, og at det dermed er muligt at reducere forholdet markant under niveauet for normal drift. Den lavest opnåede værdi af klorid/klor forholdet er 0,36.

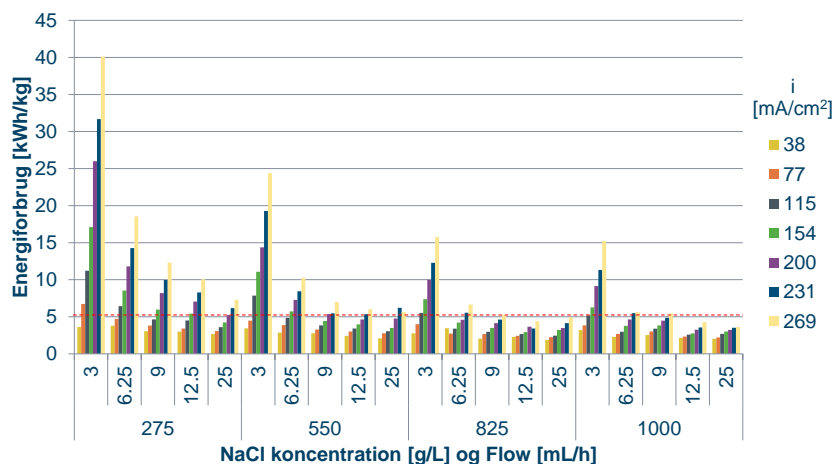
7.2.3 Energiforbrug

Processens energiforbrug – her beregnet som kWh per kg klor – er den sidste kvalitetsparameter laboratorieskalaforsøgene er evalueret på. Den beregnede energimængde er baseret udelukkende på den elektriske strøm i cellen, og der er således ikke medregnet udgifter til drift af pumper o.lign., da bidraget herfra er negligibelt set i forhold til strømforbruget til den elektrokemiske proces. Figur 7.6 viser indflydelsen af strømstyrke og flow på energiforbruget i laboratorieskalaforsøgene ved 25 g/L NaCl.



Figur 7.6 Energiforbrug målt i laboratorieskala med 25 g/L NaCl og varierende flow og strømtdensitet. Den stiplede linie indikerer energiforbruget målt i laboratorieskala under normale driftsbetingelser.

Ved at reducere strømdensiteten øges klorid transporten ind til anoden relativt til fjernelsen gennem oxidation. Herved mindskes andelen af vandspaltning, da klorid ikke bliver begrænsende, og det sikres, at energi går til den ønskede proces. Endvidere betyder den lavere strømdensitet mindre gasdannelse og derigennem en mindre elektrisk modstand i cellen. Ligeledes fremgår det, at energiforbruget kan sænkes ved at øge flowet. Grundet de højere hastigheder mindskes diffusionslængden i mod elektroden, og derigennem forbedres kloridtilgængeligheden. Endvidere betyder de højere hastigheder en mere effektiv fjernelse af gasbobler.



Figur 7.7 Energiforbrug målt i laboratorieskala med varierende NaCl koncentration, flow og strømdensitet. Den stiplede linie indikerer energiforbruget målt i laboratorieskala under normale driftsbetingelser.

I Figur 7.7 er effekten af NaCl inkluderet, og det fremgår, at energiforbruget stiger markant, når NaCl koncentrationen mindskes – særligt ved lave flow. Dette skyldes, at klorid bliver begrænsende, og at en betragtelig del af strømmen derved går til at spalte vand ved anoden. Det laveste energiforbrug findes således ved højt flow, høj NaCl koncentration og lav strømstyrke, og i de testede parameterintervaller er den laveste værdi 2 kWh/kg.

7.2.4 Optimeringsmuligheder

Laboratorieskalatestene har indikeret, at det er muligt at optimere samtlige af de tre udvalgte kvalitetsparametre – klorkapacitet, klorid/klorforhold og energiforbrug. Dog findes optimum for de tre parametre forskellige steder, og et valg af optimal drift vil således være betinget af, hvilken parameter der er vigtigst for en given kunde. F.eks. vil det være muligt at reducere klorid/klor forholdet markant, hvis man er villig til at acceptere en tilsvarende markant forøgelse i energiforbrug og reduktion i klorkapacitet. Tilsvarende scenarier kan opstilles for optimeret klorkapacitet og energiforbrug. Laboratorieskalaforsøgene har dog påvist driftsscenarioer, hvor forbedringer på flere af kvalitetsparametrene er opnået. I Tabel 7.2 er listet en række udvalgte driftsscenarioer, der enten viser optimum baseret på en enkelt kvalitetsparameter eller vægtes på flere parametre. Tabellens formål er således at påpege en række muligheder for optimeret drift.

Tabel 7.2 Udvalgte optimerede driftsscenerier

Scenarie	NaCl [g/L]	Q [mL/h]	Strøm densitet [mA/cm ²]	Klor kapacitet [g/h]	Cl ⁻ /OCl ⁻ forhold [mol/mol]	Energi forbrug [kWh/kg]
Normal	25	275	200	2,1	2,98	5,21
Klor kapacitet	25	1000	269	4,65	5,52	3,61
Klorid/klor	3	275	115	0,74	0,36	11,21
Energiforbrug	25	1000	38	39,7	0,75	2,01
Vægtet	6,25	1000	269	4,29	0,77	5,63
Vægtet	9	550	231	3,07	0,95	5,47
Vægtet	9	825	269	4,1	1,2	5,21

7.3 Sammenfatning på laboratorieskalaforsøg

Forsøgene foretaget i laboratorieskala har vist, at det er muligt at reducere klorid/klor forholdet i produktet ved at øge opholdstiden, sænke klorid koncentrationen i indløbet og øge strømdensiteten. Endvidere har det vist sig muligt at forøge klorkapaciteten ved at mindske opholdstiden, øge klorid koncentrationen i indløbet og øge strømdensiteten. Det er således ikke muligt at foretage en optimering af driftsparametrene, der til fulde udnytter optimeringspotentialt for både klorid/klor forholdet samt klorkapaciteten, da ændringer i opholdstid og kloridkoncentration virker modsatrettet på de to kvalitetsparametre. På trods heraf er der identificeret parameter sammensætninger, der giver mindre forbedringer på begge parametre dog i nogle tilfælde på bekostning af energieffektivitet.

Det er således konklusionen på laboratorieskalafor søgene, at der foreligger et optimeringspotentialt, samt at det i høj grad er muligt at variere driftsparametre med henblik på at tilpasse processen til den enkelte kundes prioritering af klorkapacitet, klor/klorid forhold og energieffektivitet.

8 Fuldskalatest

Med udgangspunkt i de udførte laboratorieskala forsøg er der foretaget test i fuldskala for at undersøge potentialet af de i kapitel 7 sandsynliggjorte muligheder for optimering. Fuldskala testene er udført i ElectroCell Europe A/S' testfaciliteter i Tarm, og det benyttede anlæg er af typen Chlor-o-Safe® Compact.



Figur 8.1 ElectroCell Europe A/S fuldskala klorelektrolyse anlæg af typen Chlor-o-Safe® Compact.

Formålene med forsøgene har været at ændre på de normale driftsbetingelser og derved efterprøve det påviste optimeringspotentiale fundet i laboratorieskala. Til trods for at de driftsparametre, der anvendtes i laboratorieskala, var forsøgt skaleret i forhold til fuldskalaprocessen må der forventes forskelle i resultatet, da adskillige forhold som flowforhold, strømfordeling, temperaturændringer og gasproduktion ikke er skalerbare. Særligt problematisk i forbindelse med skaleringen er det, at elektrodeafstanden er holdt konstant i de to skala, da det ikke er praktisk muligt at konstruere en celle med så kort elektrodeafstand som skaleringen betingede. Laboratoriecellen er således skaleret med mål at holde opholdstiden konstant, men da elektrodeafstanden er relativt større end i fuldskala er strømningshastigheden mindre.

Forsøgene i fuldskala har i udgangspunktet til formål at efterprøve de optimerede driftsscenerier identificeret i laboratorieskalaforsøgene. I Tabel 8.1 fremgår de test der er foretaget i fuldskala. Scenarie 1 er gennemsnitsværdier for 5 gentagelser under normale driftsbetingelser med formål at danne et sammenligningsgrundlag. Scenarie 2-4 har til hensigt at efterprøve de optimerede scenarier fra laboratorieskalaforsøgene (se Tabel 7.2). Der er konstateret mindre forbedringer på både klorkapacitet og klorid/klor forhold men ikke i det omfang der er fundet i laboratorieskala. På baggrund heraf er det konkluderet at fuldskalacellen ikke er flow begrænset som det er tilfældet for laboratorieskalacellen. Grunden hertil er forskellen i strømningshastigheder idet cellerne er skaleret på opholdstid og ikke strømningshastighed. Dette betyder at hastigheder i fuldskalacellen er højere grundet det relativt mindre tværsnitsareal.

For at afsøge mulighederne for optimering yderligere er der foretaget forsøg med øget NaCl koncentration og strømdensitet (scenarie 5-6), men dette giver ikke anledning til forbedringer.

Laboratorieskalacellen er fundet begrænset af strømningshastighed, men på trods heraf er den i stand til at levere bedre resultater end fuldskalacellen under normale driftsbetingelser. Dette indikerer, at fuldskalacellen er begrænset af andre årsager, og det er derfor undersøgt, om et u hensigtsmæssigt flowmønster i cellen kan forklare den observerede begrænsning. Således er der foretaget en række forsøg, hvor cellekammeret er forsynet med flere pakninger og PTFE for at undgå flow på siden og bag ved elektroderne – scenarie 7 viser resultaterne heraf. Det fremgår, at dette medfører en væsentlig øget omsætning af klorid hvorved både klorkapacitet (28%), klorid/klorforhold (28%) og energiforbrug (18%) forbedres.

Tabel 8.1 Anvendte driftsparametre i laboratorieskalaforsøg. Tal i parentes angiver gentagelser

Drift scenarie	NaCl [g/L]	Q [L/h]	Strøm densitet [mA/cm ²]	Klor kapacitet [g/h]	Cl ⁻ /OCl ⁻ forhold [mol/mol]	Energi forbrug [kWh/kg]	ΔT [°C]
1 (5)	21,9	10,75	200	63,7	3,49	6,27	16,6
2	9	26	200	66,8	3,25	7,79	11,5
3	9	26	256	75,7	2,75	9,81	N/A
4	6,65	34,75	200	62,5	3,49	9,20	N/A
5	25	11	256	76,1	3,38	6,89	20,1
6	30	7,75	256	57,0	3,95	8,54	N/A
7 (7)	21,9	10,75	200	81,2	2,52	5,11	15,1
8	21,9	10,75	256	91,9	2,11	5,99	21,9
9	12,9	7	200	48,7	1,25	8,83	21,2
10 (2)	16,8	7,27	200	53,0	1,80	7,92	20

Med udgangspunkt i disse forbedringer i celledesign er der foretaget yderligere optimeringsforsøg, hvor strømdensiteten er forøget (scenarie 8). Herved oxideres en større mængde klorid, hvilket betyder, at klorkapaciteten øges og klorid/klor forhold mindskes – dog på bekostning af et højere energiforbrug. Scenarie 9 og 10 afsøger tilsvarende muligheden for at opnå en relativt større omsætning af klorid dog ved at mindske tilførslen gennem reduceret NaCl koncentration og flow. Herved opnås en markant forbedring af klorid/klor forholdet, hvorimod klorkapacitet og energiforbrug henholdsvis mindskes og øges.

I Tabel 8.2 ses en sammenligning af den af klordoseringen følgende kloridtilsætning for elektrolyse processen (før og efter optimering) og for en typisk kommerciel kloropløsning. Den fremgår, at der gennem optimeret drift kan opnås klorid/klor, der er sammenlignelige med kommercielle klorprodukter.

Tabel 8.2 Kloridtilsætning forbundet med klordosering for optimeret klorelektrolyse og natriumhypoklorit.

Parameter	Klorelektrolyse (før optimering af klorelektrolyse)	Klorelektrolyse (efter optimering af klorelektrolyse, scenarie 9)	Kommerciel NaOCl opløsning
OCl ⁻ koncentration i produkt	0,106 M	0,098 M	2,05 M
Cl ⁻ koncentration i produkt	0,33 M	0,123 M	2,05 M
Cl ⁻ /OCl ⁻	3,11	1,25	1
Start pH	9,7	9,7	13
Slut pH	7,2	7,2	7,2
HCl forbrug til neutralisering af pH	0,65 mol/mol OCl ⁻	0,65 mol/mol OCl ⁻	0,70 mol/mol OCl ⁻
Resulterende klorid dosering	3,76 mol/mol OCl ⁻	1,90 mol/mol OCl ⁻	1,70 mol/mol OCl ⁻

Det er således muligt at opnå forbedret drift af fuldskalacellen ved at øge strømdensitet og/eller mindske klorid tilførsel, men i begge tilfælde betyder dette en øget temperaturstigning. Da dette medfører forøget risiko for kloratdannelse er den producerede klor fra scenarie 7, 8 og 10 analyseret for klorat (analyser foretaget af Teknologisk Institut). Resultaterne heraf fremgår af Tabel 8.3 sammen med tilhørende steady-state koncentrationer beregnet med steady-state modellen beskrevet i afsnit 6.2 (23% fordampning).

Tabel 8.3 Kloratmålinger og tilhørende steady-state koncentrationer i bassinvand

Drift scenarie	Klorat [mg/L]	Klorat steady-state koncentration i bassinvand [mg/L]
7	650	15
8	1250	26
10	1300	31

Kloratmålingerne viser koncentrationer der er væsentlig højere end forventet på baggrund af den udarbejdede kloratdannelsesmodel (se afsnit 5.2). Dette indikerer, at der sker en dannelse af klorat i cellen, der ikke kan beskrives af modellen grundet de koncentration og temperatur variationer, der vil forekomme nær elektroderne. Målinger af effekten af lagring i 30 min af den producerede klor (data ikke vist i tabel) viste ingen ændring i kloratkoncentrationen, hvilket understøtter kloratdannelses modellens prædiktioner for opbevaring. Det konkluderes på baggrund heraf, at den i afsnit 5.2 opstillede kloratmodel ikke er egnet til at forudsige dannelse af klorat i cellen, og at en mere kompliceret model der tager højde for koncentrations- og temperaturgradienter er nødvendig for at forbedre beskrivelsen af processen.

Tabel 8.3 viser endvidere steady-state koncentrationerne af klorat i bassinvandet for de tre driftsscenerier. Under normale driftsbetingelser fremgår det, at den

resulterende kloratkoncentration er ca. halvdelen af grænseværdien på 30 mg/L, men at de to optimerede driftsscenarier giver anledning til koncentrationer omkring grænseværdien. Der er således behov for at reducere kloratdannelsen i cellen, inden de alternative driftsscenarier kan tages i brug. De høje værdier ift. kloratmodellen indikerer, at lokale forhold kan være årsag til kloratdannelsen i den elektrokemiske celle. På baggrund heraf er der igangsat tiltag med det formål at forbedre celledesignet og derigennem reducere kloratdannelsen.

8.1 Fremadrettede undersøgelser af klorat i bassinvand

Tilstedeværelsen af klorat i klorprodukter kan udgøre et sundhedsproblem hvis indholdet er så højt, at den resulterende koncentration i bassinvandet ligeledes bliver høje. I Tyskland er der fastsat en grænseværdi på 30 mg/L hvorimod der i Danmark endnu ikke er fastsat en grænseværdi. Der er således ikke fuld enighed om omfanget af problemerne med klorat i bassinvand.

Alle klorprodukter vil i større eller mindre omfang indeholde klorat grundet de reaktioner der er beskrevet i kapitel 5. I kommercielt købeklor vil reaktionsraten typisk være lav grundet de høje pH værdier, men da opbevaringen ofte er lang kan det resultere i betydelige mængder klorat i disse klorprodukter. I klor produceret med klorelektrolyse er opbevaringstiden så kort at dannelsen af klorat er negligerbar (se afsnit 5.2.1 og 8). Dog tyder resultaterne i nærværende rapport på, at der dannes klorat i selve elektrolysecellen. Undersøgelserne viser, at den mængde klorat der dannes under normal drift resulterer i bassinkoncentrationer der er væsentligt under grænseværdien. Når de optimerede driftsscenarier tages i brug forøges dannelsen af klorat imidlertid, og dette resulterer i bassinkoncentrationer der er sammenlignelige med grænseværdien. For at udnytte det optimeringspotentielle der igennem dette studie er identificeret fuldt ud, er det derfor nødvendigt at reducere dannelsen af klorat yderligere.

Kloratdannelsesmodellen (kapitel 5) indikerer at dannelsen af klorat i elektrolysecellen er ubetydelig i bulkfasen. Dog vil der nær elektroderne forefindes lokale forhold der kan skabe gunstige betingelser for kloratdannelsen. På baggrund heraf er der hos ElectroCell Europe A/S påbegyndt et arbejde med at forbedre design, således disse udfordringer kan imødekommes og kloratdannelsen reduceres.

Der er i løbet af projektet foretaget enkelte målinger af klorat i bassinvand, og der er konstateret en diskrepans mellem den kloratmængde der tilføres fra klorelektrolyse og den mængde der findes i bassinvandet. Dette peger i retning af, at der må forefindes en eller flere kloratkilder udover klortilsætningen for at opnå de målte kloratkoncentrationer i bassinvandet. På nuværende tidspunkt er der tale om foreløbige resultater foretaget i et enkelt svømmebassin, og der er således behov for at bekræfte observationen i andre bassiner, inden der foretages egentlige konklusioner. Det peger dog i retning af, at hele vandbehandlingssystemet bør undersøges for bidrag til kloratdannelsen for at opnå den fulde indsigt.

Fremadrettet vil kloratmassebalancen i en række bassiner således blive undersøgt med henblik på at kortlægge det direkte kloratbidrag fra klordoseringen fra forskellige klorkilder. Endvidere vil der blive set på, i hvor høj grad andre processer i systemet bidrager til dannelsen af klorat.

9 Referencer

- /1/ Erdinger L, Kirsch F, Sonntag H-G, 1999. Chlorate as an inorganic disinfection by product in swimming pools. *Zbl Hyg Umweltmed*, 202: 61-75
- /2/ Michalski, R. and Mathews, B., 2007. Occurrence of Chlorite, Chlorate and Bromate in Disinfected Swimming Pool Water. *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 16, No. 2, pp. 237-241.
- /3/ Tilak, B.V., Viswanathan, K. and Rader, C.G. (1981), On the mechanism of sodium chlorate formation, *J. Electrochemical Science and Technology*, pp. 1228-1232
- /4/ Viwanathan, K. and Tilak, B.V. (1984), Chemical, Electrochemical and Technological aspects of sodium chlorate manufacture, *J. Electrochemical Science and Technology*, pp. 1551-1559
- /5/ Adam, L.C., Fábíán, I., Suzuki, K. and Gordon, G. (1992), Hypochlorous acid decomposition in the pH 5-8 region, *Inorg. Chem*, 31, pp. 3534-3541
- /6/ Czarnetzki, L.R. and Janssen, L.J.J. (1992), Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO₂/TiO₂ anode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, pp. 315-324
- /7/ G., Adam, L. and bubnis, B. (1995), Minimizing chlorate ion formation, *Journal of American Water Works Association*, pp. 97-106
- /8/ Evdokimov, S.V. (2001), Kinetics of the sodium chlorate formation in electrolysis of chloride solutions with use of dimensionally stable anodes, *Russian Journal of Electrochemistry*, 37, No. 8, pp. 786-791.

Videreudvikling af innovativ klorelektrolyseteknologi til svømmebade
Slutrapport



Naturstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.nst.dk