

Elektroklórozó teljesítményének vizsgálata

Dalkó Ilona, Salamon Endre

Nemzeti Közzolgálati Egyetem, Víz tudományi Kar, Vízellátási és Környezetmérnöki Intézet

6500 Baja, Bajcsy-Zsilinszky Utca 12-14.

Bevezetés

Az elektroklórozás napjainkban egyre inkább teret hódít az egész világon. Az eljárást az ipari vízkezelésben elsősorban a hűtővizek (erőművek, cseppfolyós gáz feldolgozása, stb.) kezelésére használják, így előzve meg a biofilm képződést a rendszerben. A kommunális és ipari szennyvíztisztításon túl az ivóvíz tisztítás során elsősorban tengervíz sótalanítást alkalmazó telepeken terjedt el, ahol bőségesen áll rendelkezésre megfelelő só tartalmú nyers tengervíz, vagy a fordított ozmózis eljárásból származó koncentrátum. A piacon elérhető megoldások 1 kg/d – 1 t/d aktív klór termelését is lehetővé teszik, sőt akkumulátorról működő, mindössze 50 mL-es térfogatú miniatűr eszközök is léteznek. (Farhat, et al., 2017)

A hagyományos ellátási láncban a sólé elektrolízisével előállított klórgázt palackozzák és szállítják a felhasználás helyére. Ezzel szemben az elektroklórozó berendezést a felhasználó üzemelteti és helyben, az igényekre szabva állítja elő a szükséges mennyiségű töményebb hipoklorit oldatot. Ebből következően az eljárás egyik előnye, hogy az üzemeltetőt függetleníti a beszállítótól és a klórgáz piaci árának változásától. Míg egy klórgáz palack vagy hordó kapacitása 45-450 kg, addig az elektroklórozó berendezés moduláris rendszerben igény szerint bővíthető, illetve a feszültség, só tartalom és tartózkodási idő szabályozásával az aktív klór termelése igényekhez érten beállítható. Az eljárás további előnyei a következők:

- Munkavédelmi és adminisztratív szempontból a berendezés kezelése, fenntartása egyszerűbb, mint a cserélődő gázpalackok és hordók esetében. Nincs szükséges kiterjedt biztonsági intézkedésekre (esőztető, kármentő acéltartályok, stb.).
- Az elektrolízishez szükséges NaCl és a belőle készített tömény sóoldat hosszú ideig tárolható, kezelése különleges biztonsági intézkedéseket nem igényel.
- Az elektroklórozás feltételezhetően kisebb környezeti terheléssel jár, mint a klórgáz, vagy a hipoklorit oldat előállítása és szállítása. Mivel a berendezés működéséhez a sóoldaton kívül csak elektromos áram szükséges, ezért alkalmas lehet időszakos működésre. Az időszakos működés segítségével az időszakosan rendelkezésre álló megújuló energiaforrások is felhasználhatóak, a tömény hipoklorit oldat megfelelő zárt tartályban több napig eltartható.
- Mindezek miatt az elektroklórozás decentralizált megoldásnak tekinthető és jól használható vészhelyzetekben, vagy olyan területeken, ahová a szokásos fertőtlenítőszeres kiszállítása körülményes.

Az eljárás, mint minden újabb technológia rendelkezik hátrányokkal és felvet több tisztázatlan kérdést is. Ezek az alábbiak:

- Bár az elektrolízissel előállított hipoklorit ugyan úgy viselkedik a kezelt vízben, mintha hagyományos úton végeztük volna a klóros fertőtlenítést, az elektrolízis, mivel általában túlfeszültséggel történik, olyan termékeket is eredményezhet, amelyek hagyományos klórfertőtlenítés során nem keletkeznének. Fokozottan fennáll a melléktermékek képződésének lehetősége, ha az elektrolízis a tömény, hipokloritot tartalmazó sóoldatban megy végbe. (Desiderios & Nibbering, 2010)

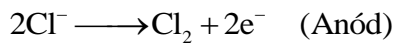
- Az elektródok felülete fokozottan ki van téve a korrózióknak, illetve ha a sólé nem tiszta nátrium-klorid oldat, akkor az elektródok felületén kiválások keletkeznek. Az elektródok vegyszeres tisztítása és a tisztításból származó szennyvizek kezelése költségnövelő tényező. Az elektroklórozó berendezések fejlesztésnek egyik fontos iránya éppen a lerakódásmentes elektród konfigurációk előállítása.

- Az elektrolizáló cellában a szabad klór képződése mellett egyéb folyamatok is végbemennek, melyek a klór kitermelését és a cella hatásfokát kedvezőtlenül befolyásolják.

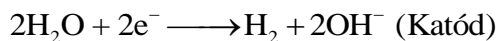
- Az elektródokon jelentős gázfejlődés is végbemegy, emiatt vagy nyitott reaktorban megy végbe az elektrolízis és ilyenkor a helység megfelelő szellőzéséről gondoskodni szükséges, vagy zárt rendszer esetén a kilevegőztetést meg kell oldani. A katódon képződő gáz elvileg hidrogén, ezért a robbanásveszélyre is tekintettel kell lenni (általában a probléma egyszerű szellőztetéssel kezelhető).

- A jó minőségű elektródok anyag nemesfémeket, egyéb ritka elemeket tartalmaz, ezért a beszerzési és előállítási költségeik magasak.

Az elektrolízis során a végbemenő hasznos reakció: (Cheng & Kelsall, 2007)



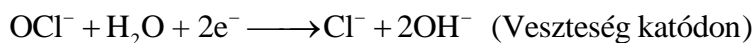
A másik elektródon:



Az elektródok közötti térben áramló oldatban ezen kívül a következő reakciók játszódhatnak le:



Mindezek a folyamatok a termelt hipoklorit oldat aktív klór tartamát kedvezőtlenül befolyásolják. Mindezen felül mind az anódon, mind a katódon lejátszódnak másodlagos folyamatok, amelyek szintén veszteségként jelentkeznek és a hatékonyságot csökkentik. (Hærving, et al., 2016)



A keletkező oxigéngáz a hidrogénhez hasonlóan hozzájárul a cellában végbemenő buborékképződéshez. Ha buborékok eltávolításáról nem gondoskodunk (megfelelő turbulencia, légtelenítés a cella felett), akkor nem az elektródok teljes felülete fog érintkezni a folyadékkal, ami a hatékonyságot drasztikusan csökkenti. A buborékok befolyásolják a cellában kialakuló áramsűrűséget, akadályozzák az oldott komponensek diffúzióját. Az elektrolízis során a sóoldat jelentősen fel is melegszik, ami a melléktermék képződés mértékét növelheti. (Khelifa, et al., 2004)

1. Elektroklórozás teljesítményének vizsgálata

Az elektroklórozó berendezés teljesítményének értékelésére a következő mennyiségeket célszerű meghatározni:

1. Az időegység alatt termelt aktív klór mennyisége, $m\&$ (g/h, kg/d stb.)
2. Az elektrolízis hatásfoka (a cellán átfolyó töltés, hány %-a fordítódik aktív klór előállítására):

$$\eta = \frac{V \cdot \Delta C \cdot n \cdot F}{i \cdot t}$$

ahol V a cella térfogata (dm^3), ΔC az aktív klór koncentráció növekedése ($\text{mol Cl}_2 / \text{dm}^3$), $n=2$ az oxidációs szám változás, $F = 96485 \text{ C/mol}$ Faraday-állandó, i a cellán átfolyó áram erőssége (A), t az elektrolízis ideje (s). A $V/t = Q$ cellán átfolyó vízhozammal (dm^3/s) is használható a képlet, feltéve, hogy a vízhozam időben állandó.

3. Fajlagos energiafogyasztás: egységnyi tömegű aktív klór előállításához felhasznált energia:

$$SEC = \frac{E \cdot i \cdot t}{V \cdot \Delta C} = \frac{E \cdot i}{Q \cdot \Delta C} \quad \left(\frac{\text{Ws}}{\text{g Cl}_2} \right)$$

ahol E a cellára kapcsolt feszültség. (Choi, et al., 2013)

Az elektrolizáló cella feszültségének és az alkalmazott áramerősségnek a mérése nem jelent gondot, ugyan így a vízhozam is nyomon követhető. A cella térfogata az elektródok elrendezésétől és az áramlási viszonyoktól függően nem feltétlenül egyértelműen lehatárolható (nem feltétlenül a teljes vízmennyiség folyik át az elektródok között). Üzemeltetési szempontból elegendő a berendezést fekete dobozként kezelni és csak a be és kilépő anyag- és energiaáramokat vizsgálni. Ha a hatékonyságot tovább szeretnénk fajlagosítani, akkor az elektródok felültétől független áramsűrűséget is célszerű meghatározni.

A mindennapi üzemeltetés és a hatékonyság vizsgálata során az aktív klór mennyiségének mérése jelenti nagyobb kihívást. Bár normál üzemben egyes forgalmazók a redoxpotenciál on-line mérését is elégségesnek találták a berendezés megfelelő szabályozásához, a hatásfok meghatározásához elengedhetetlen a termelt klór mennyiségének mérése.

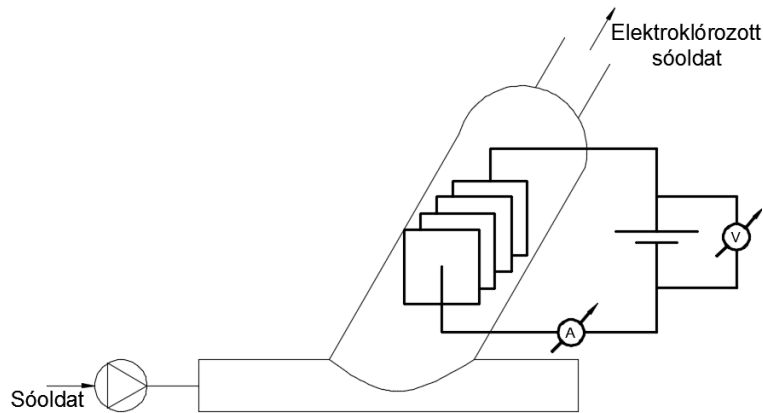
Az elektrolízis során keletkezett aktív klór mérésére számos analitikai lehetőség áll rendelkezésre. Az máig érvényben lévő MSZ 448/25-81 A DPD-s fotometriás, a DPD-s térfogat, az o-tolidin fotometriás és a jodometriás térfogat módszerét említi. Emellett rendelkezésre állnak amperometriás, és színes vegyületek roncsolásán alapuló fotometriás módszerek is. (Lishka & McFarren, 1971)

A leggyakrabban alkalmazott DPD-s fotometriás mérés és térfogat jodometriás mérés hátránya, hogy az egyéb oxidáló anyagok a mérést zavarják, így ha az elektroklórozás során a klóron kívül egyéb oxidáló anyagok is képződnek, az a mérésben pozitív hibát jelent. Bár az elektroklórozás során előállított tömény hipoklorit oldat vizsgálata feltételezi, hogy a mérési tartománynak megfelelő hígítás történik, a magas klórtartalom és az egyéb anyagok roncsolhatják a DPD-t, ami viszont negatív hibához vezethet. A jodometriás titrálásnál ezzel szemben lehetőség van a titrálásra bemért minta mennyiségét változtatva széles hatások közt mérni, a hibaforrást jelentő hígítást kihagyva. Ezért $100 \text{ mg Cl}_2 / \text{dm}^3$ felett érdemes inkább erre a módszerre hagyatkozni.

1.1. Eszközök és elvégzett vizsgálatok

A laboratóriumi méretű elektroklórozó vázlata az 1. ábrán látható. Az elektródok egy 25 mm-es PVC csőre helyezett 15 mm átmérőjű, lecsavarható félgömb fedővel rendelkező hengerben foglaltak helyet. A előre beállított sótartalmú ioncserélt vizet egy perisztaltikus szivattyúval

tápláltuk be. Miután a víz átfolyt az elektródok között, a henger tetején levő kivezetésen távozik a keletkezett gázbuborékokkal együtt. Az elektroklórozó cellára kötött feszültséget egy tekerőgombbal lehet szabályozni, a kialakuló áramerősség egy 15 A-ig skálázott mutatós műszerről olvasható le.



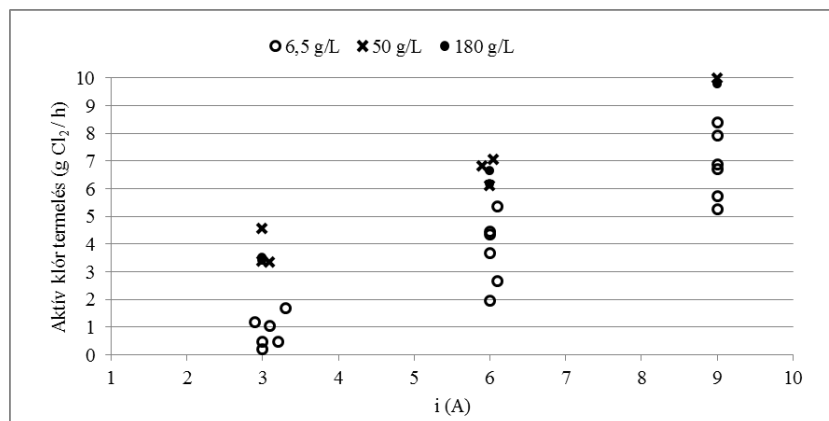
1. ábra: Elektroklórozó vázlata

A tartály teljes térfogata 800 mL, az elektródok közti tér ennek mintegy 30-50%-át foglalja el. Az elektroklórozott sóoldatot egy gázkiválasztó tartályon átvezetve a keletkezett gáz egy szájával víz alá fordított mérőhengerben került összegyűjtésre.

1.2. Eredmények

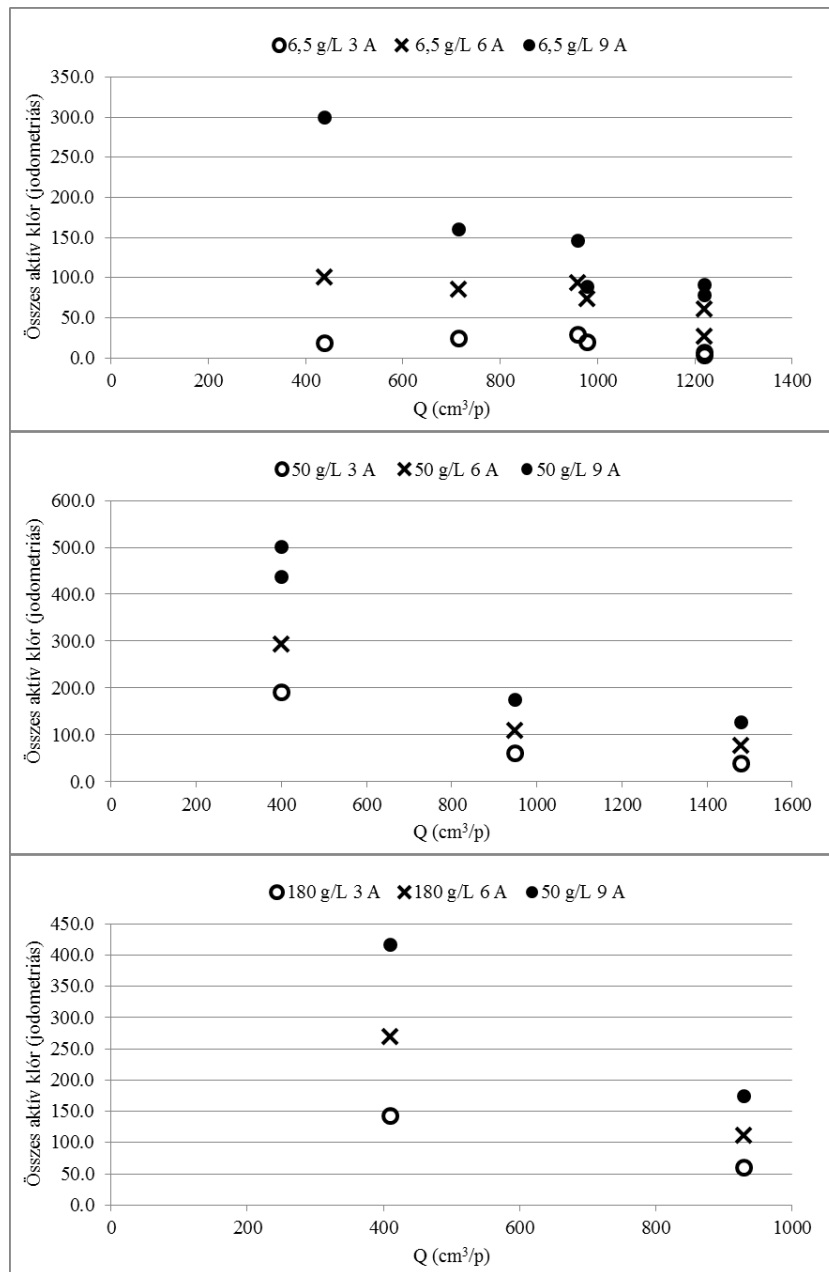
A kísérletek során az áramerősséget rendre 3, 6 és 9A kezdőértékre állítottuk be a feszültség szabályozásával. Ezek után a háromféle áramerősség mellett különböző só koncentrációk (rendre 6,5; 50 és 180 g/dm³) és vízhozamok (0,4 – 1,5 dm³/perc) mellett vizsgáltuk a berendezés hatásfokát. Az eredményeket az 3. ábra szemlélteti.

Megfigyelhető, hogy a 180 g/dm³-es klorid tartalom nem eredményez sokkal nagyobb aktív klórtermelést, mint a 6,5 g/dm³-es sóoldat alkalmazása. Az eredmények összhangban vannak a várakozással, hogy a nagyobb áramerősség és az alacsonyabb vízhozam (nagyobb tartózkodási idő) magasabb aktív klór tartalmat eredményezett. Az eddig mért adatok száma kevés ahhoz, hogy a négy változó (sótartalom, feszültség, áramerősség, vízhozam) függvényében kiszámíthassuk az aktív klórtartalmat. Az eredmények előrevetítik, hogy a só tartalmat nem érdemes 5 g/dm³ fölé növelni ebben a vízhozam tartományban. A 180 g Cl⁻/dm³ koncentráció már közel megfelel a konyhasóval telített oldat kloridion tartalmának, ezért a további adatgyűjtést az 5 g/dm³ kloridion koncentráció alatti tartományban lesz érdemes elvégezni.



2. ábra: Aktív klór mérési termelés az áramerősség függvényében, különböző klorid koncentrációk mellett

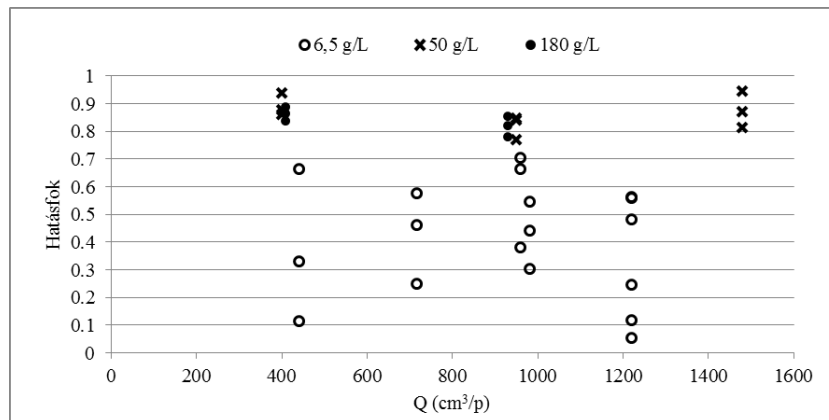
A 2. ábrán az aktív klór termelés teljesítménye látható az alkalmazott áramerősség függvényében. A 2. ábrán jobban megfigyelhető, ami az alapadatokat bemutató 3. ábrán nem látszik, hogy a 6,5 g/L-es klorid koncentráció mellett végzett mérésnél az eredmények erősen szóródnak. Ez annak tudható be, hogy itt a cella légtelenítése még messze nem volt tökéletes, ezért a gáz felhalmozódása erősen befolyásolta a mérést. A nagyobb vízhozamoknál, ahol a gáz könnyebben távozott az elektród felületéről a termelés mértéke közelíti a magasabb sótartalom mellett mértet.



3. ábra: Aktív klór mérési eredmények a kloridion tartalom, a vízhozam és az áramerősség függvényében

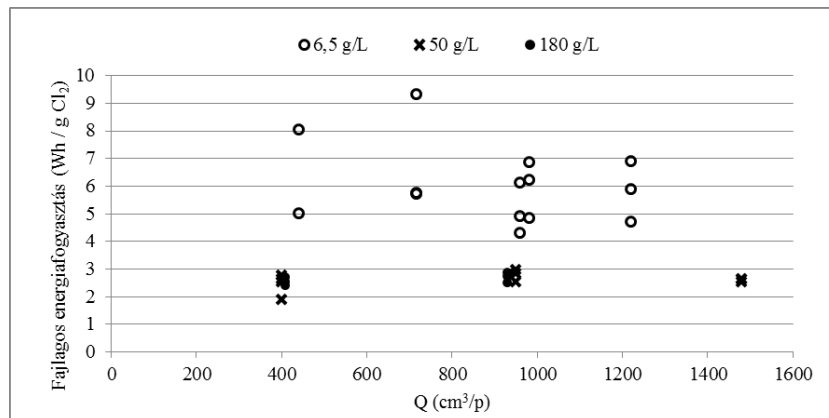
Az eredményekből kiszámításra került az elektrolízis hatásfoka és a fajlagos energiafogyasztás. A hatásfokot a 4. ábra szemlélteti a berendezésen átfolyó vízhozam függvényében. A 6,5 g/dm³ koncentrációnál az eredmények a már ismert okok miatt erősen szóródnak. Azokban az esetekben, ahol a berendezést stabil áramerősséggel működtettük, a hatásfok 70-90% között alakult. Ez a hatásfok összhangban van a szakirodalomban fellelhető értékekkel. (Choi, et al., 2013) Meg kell jegyezni azonban, hogy bár a cellatérfogat

ismeretét ez az egyszerűsített számítás nem kívánja meg, a hatásfok pontosabb értékeléshez a jövőben részletesebb modellek lesznek szükségesek.



4. ábra: Elektrolízis számított hatásfoka aktív klórra nézve

A fajlagos energiafogyasztást az 5. ábra szemlélteti, ugyancsak a berendezésen átfolyó függvényében.



5. ábra: Fajlagos energiafogyasztás az aktív klór termelése során

A stabil áramerősséggel végzett kísérletek során az energiafogyasztás a vízhozamtól és a sótartalomtól függetlenül 2-4 Wh/g Cl₂ tartományba esett, mely a szakirodalomban fellelhető hasonló körülmények közt végzett vizsgálatokkal összhangban van (5-10 Wh/g Cl₂).

1.3. Egyéb megfigyelések

A mérések során fordított ozmózzissal sótalánított vízben elkészített NaCl oldattal dolgoztunk. Az elektroklórozás során megfigyelhető volt a pH emelkedése és minimális szabad lúgosság megjelenése. A berendezés elektródjain megfigyelhető volt a korrózió nyomai, valamint magában az elektroklórozó cellát tartalmazó tartályban is látható volt vasra és mangánra utaló lerakódás. Az elektroklórozót elhagyó víz, különösen alacsony vízhozamoknál és magas áramerősségnél szürkessé, zavarossá vált, benne lebegő, 1-2 mm méretű fekete lemezkék jelentek meg. A klórozott vizet elvezető cső légtelenítőjén megfigyelhető volt a fekete színű mangán kiválása.

További érdekesség, hogy a berendezés átöblítés során használt sótalánított vízben is kimutatható volt 0,1-0,4 mg/dm³ aktív klórtartalom fotometriás DPD-s módszerrel, ha a cellára öblítés közben feszültséget kapcsolunk. A vizsgálatok mérhető kloridion tartalmat nem mutattak ki sem a sótalánított vízben, sem a berendezésről lekövetelt elektroklórozott vízben (azaz a klorid tartalom 0,1 mg/dm³ alatti volt). Felvetődik a kérdés, hogy a berendezés képes olyan oxidáló anyagokat (például permanganát) is előállítani, amelyek az aktív klór mérést

zavarják és a DPD-s fotometriás vagy jodometriás titrálásos mérés során pozitív hibát okoznak.

2. Következtetések javaslatok

Az elvégzett mérések során tapasztaltak alapján a vizsgált elektroklórozó berendezéssel megbízhatóan, jó hatásfokkal állítható elő megfelelő, akár több mint $1 \text{ g Cl}_2/\text{dm}^3$ töménységű hipoklorit oldat. Amire az üzemletetés és a tervezés során különös gondot kell fordítani, az az elektródok karbantartása, illetve az alkalmazást megelőző pilot kísérletek. Javasolt minden esetben próba elektroklórozást végezni az alkalmazni kívánt sóoldattal és különös alaposan vizsgálni az elektródok korrózióját, felületükön kiváló anyagok mennyiségét, valamint az elektrolízis során keletkező melléktermékeket. A melléktermékek kapcsán nem csak a vízben oldott összetevőkkel, hanem a gázfázissal is érdemes behatóan foglalkozni.

Az elektrolízis során potenciálisan felszabadulhatnak olyan anyagok, amelyek az aktív klór analitikai meghatározását zavarják. Ezek lehetnek a klóron kívül más jódot felszabadító oxidáló anyagok (például permanganát) vagy maga a felszabaduló elemi jód és bróm is zavaró tényezőként jelentkezhet, különösen akkor, ha a szabad és kötött klórt külön szeretnék mérni.

A további kutatások során érdemes lesz vizsgálni az elektroklórozás hatásfokát minél kisebb klorid tartalmú vízzel történő megtáplálás mellett. Ezzel egyrészt a korrózióvédelem érdekében a kloridion tartalom csökkentésére kell törekedni. Az alacsony klorid tartalmú vizek elektroklórozása kapcsán érdemes lehet még vizsgálni az in-line elektroklórozás lehetőségét, amivel a tömény sóoldat helyett magában a fogyasztásra szánt ivóvízben lehetne a klórtartalmat hatékonyan szabályozni.

Köszönetnyilvánítás

A mérések a TÉT_15_IL-1-2016-00013 azonosító számú, „Intelligens ivóvíz klórozó berendezés rendszer fejlesztése a közegészségügyi kockázatok és az üzemeltetési költségek csökkentése céljával / OKOSKLÓR” elnevezésű Projekt keretében történtek.



NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL

AZ INNOVÁCIÓ LENDÜLETE

AZ NKFI ALAPBÓL
MEGVALÓSULÓ
PROJEKT

Felhasznált irodalom

Cheng, C. & Kelsall, G., 2007. Models of Hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, pp. 1203-1217.

Choi, J., Shim, S. & Jeyong, Y., 2013. Design and operating parameters affecting an electrochlorination system. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, pp. 215-219.

Desiderios, D. M. & Nibbering, N. M. M., 2010. *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Hoboken: Wiley & Sons.

Farhat, A., Keller, J., Tait, S. & Radjenovic, J., 2017. Assessment of the impact of chloride on the formation of chlorinated byproducts in the presence and absence of electrochemically activated sulfate. *Chemical Engineering Journal*, 330, pp. 1265-1271.

Hærvig, J., Sørensen, H. & Olesen, A. C., 2016. *Modelling of an Electrochlorination Cell for Water Disinfection*, Aalborg University.

Khelifa, A. és mtsai., 2004. Application of an experimental design method to study the performance of electrochlorination cells. *Desalination*, 160, pp. 91-98.

Lishka, R. & McFarren, E., 1971. *Water chlorine (residual) no. 2 report number 40*. Cincinnati: Environmental Protection Agency.

MSZ 448/25-81 *Ivóvívizsgálat. Aktív klór meghatározása*.