



Miljø- og  
Fødevareministeriet  
Naturstyrelsen

# Online-monitoring af bundet klor i svømmebadsvand

Forbedret vandkvalitet og energibesparelse

2016

**Titel: Online-monitoring af bundet klor i  
svømmebadsvand**

**Projektgruppe:**  
CK Environment A/S  
DHI  
Gladsaxe Svømmehal

**Udgiver:**

Naturstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København Ø

**Redaktion:**

Lars Gjedde, CK Environment  
Gert Holm Kristensen, DHI  
Morten Møller Klausen, DHI

[www.nst.dk](http://www.nst.dk)

**År:**

2016

**ISBN nr.**

978-87-7175-544-2

**Ansvarsfraskrivelse:**

Naturstyrelsen offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljøministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

|                                                                                                        |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Forord.....</b>                                                                                     | <b>5</b>  |
| <b>1. Indledning .....</b>                                                                             | <b>8</b>  |
| 1.1 Baggrund .....                                                                                     | 8         |
| 1.2 Projektets gennemførelse .....                                                                     | 8         |
| <b>2. Forsøgsbeskrivelse .....</b>                                                                     | <b>9</b>  |
| 2.1 Teknologibeskrivelse .....                                                                         | 9         |
| 2.1.1 DPD metoden til bestemmelse af frit klor.....                                                    | 9         |
| 2.1.2 DPD metoden til bestemmelse af bundet klor .....                                                 | 9         |
| 2.1.3 Integration og drift af DPD metoden i AMI Codes-II CC instrumentet .....                         | 10        |
| 2.1.4 Installation af AMI Codes-II CC måleren i Gladsaxe Svømmehal .....                               | 12        |
| 2.2 Gladsaxe svømmehal – varmtvandsbassin.....                                                         | 13        |
| 2.2.1 Drift af måling og styring.....                                                                  | 14        |
| 2.3 Oversigt over teknologiafprøvningen.....                                                           | 14        |
| <b>3. Resultater og diskussion.....</b>                                                                | <b>16</b> |
| 3.1 Udvikling og afprøvning af WEB baseret datalogning og datapræsentation .....                       | 16        |
| 3.2 Indledende driftsundersøgelse .....                                                                | 17        |
| 3.3 Korttidstest med intensivmålinger .....                                                            | 24        |
| 3.4 Anvendelse af AMI Codes-II CC måleren til styring af teknologier til fjernelse af bundet klor..... | 31        |
| <b>4. Konklusioner .....</b>                                                                           | <b>33</b> |
| <b>Litteratur .....</b>                                                                                | <b>35</b> |



# Forord

Denne rapport er udarbejdet på baggrund af projektet ”Online-monitoring af bundet klor i svømmebadsvand – Forbedret vandkvalitet og energibesparelser”, der er gennemført med tilskud fra Miljøministeriet i perioden 2012-2014

Projektgruppen har bestået af:

CK Environment A/S

DHI

Gladsaxe Svømmehal

CK Environment har været projektholder og projektleder og har varetaget installation af AMI Codes-II CC måleinstrumentet til online måling af frit og bundet klor samt løbende leverancer af reagenser hertil. CK Environment har desuden udviklet et WEB baseret program/værktøj til datalogning og datapræsentation. Programmet er i projektet anvendt og demonstreret i forbindelse med afprøvning af Codes-II måleren.

Gladsaxe Svømmehals driftspersonale har bidraget med daglige målinger af klorparametrene – dels rutinemålinger og dels intensive måleserier til belysning af variationerne i de manuelt målte koncentrationer.

DHI har bidraget med forsøgsplanlægning og med gennemførelse af manuelle måleserier – både i ekstensive forløb og intensive serier til belysning af målerens evne til at respondere på og afspejle dynamiske variationer – naturlige såvel som påtrykte. Herudover har DHI bidraget til rapporteringen af forsøgsarbejdet.

# Sammenfatning

Ved anvendelsen af klor til desinfektion af svømmebadsvand sker der en dannelse af klorerede desinfektionsbiprodukter ved klors reaktion med stoffer i vandet hidrørende fra badegæsterne. To af biprodukterne er reguleret i den danske bekendtgørelse for offentlige svømmebade: Bundet klor og THM. Nærværende projekt har omhandlet afprøvning af en nyudviklet online måler til monitorering af bundet klor – AMI Codes-II CC fra SWAN Analytical Instruments - samt udvikling og demonstration af et WEB baseret datalognings- og datapræsentationssystem.

Koncentrationen af bundet klor måles i dag manuelt som en del af svømmebadets egenkontrol og registreres i svømmebadets driftsjournal til registrering af egenkontrollen. Data anvendes ikke til regulering og optimering af teknologi, men udelukkende som dokumentation over for myndighederne. Perspektivet i den afprøvede teknologi er derfor at anvende online målingerne til styring af svømmebadsteknologien for optimeret drift og energieffektivitet.

AMI Codes-II CC måleinstrumentet, der er baseret på en automatisering af den manuelle DPD-metode, blev monteret i målestrømmen på varmtvandsbassinet i Gladsaxe Svømmehal og koblet op på bassinvandets styringssystem for kontrol af klorindhold og pH. CK Environment udviklede et datalognings- og datapræsentationsprogram, der blev koblet op på det installerede Codes-II CC instrument.

Efter indkøring af online-måleren blev der igangsat et måleprogram for at etablere et datagrundlag for indledende sammenligning af de manuelle målinger og de automatisk genererede målinger af frit og bundet klor i det sædvanlige driftsområde for frit klor. De loggede data fra den indledende analysefase såvel som senere faser viste, at AMI Codes-II CC instrumentet leverede stabile reproducerbare måledata for frit og bundet klor i form af pæne kontinuerte datakurver uden ”støj” i form af korttidsfluktuationer i målesignalerne og med tydelig repræsentation af de variationer i frit og bundet klor koncentrationerne, der hidrører fra klorstyringen og dannelse/fjernelse af bundet klor fra badebelastning og UV-anlæg.

I en efterfølgende måleserie blev der fokuseret på anvendelse af måleren i lavklor-området for at undersøge performance i et område, hvortil mange svømmebassiner formentlig vil blive omlagt i den nærmeste fremtid. Resultaterne viste, at måleren fungerede stabilt også i dette klorområde. På basis af erfaringerne fra de første undersøgelseskampagner blev klorstyringen optimeret og den manuelle måleprocedure ligeledes forbedret, og der blev gennemført et antal intensive måleserier til belysning af målerens evne til at følge dynamiske variationer i frit og bundet klor – herunder provokerede stigninger i bundet klor ved tilsætning af ammoniumsulfat. Alle resultater fra de intensive målerunder med betydelig dynamik i både frit klor og bundet klor viste god overensstemmelse mellem manuelle og automatiske målinger og den automatiske måler var fuldt ud i stand til at opfange dynamikken i vandkvaliteten.

Resultaterne fra sammenholdelsen af de manuelle målinger og Codes-II CC målingerne viste, at overensstemmelsen mellem målingerne var markant bedre, når man kalibrerede måleren løbende. Der blev derfor udviklet en procedure til at sikre en god kalibrering. Det var dog ikke muligt i løbet af forsøgsperioden at komme helt til bunds i de faktorer ved driften af instrumentet, der forårsager behovet for den løbende kalibrering af instrumentet. Denne afklaring er efterfølgende igangsat i regi af det i november 2014 igangsatte europæiske projekt om optimeret vand- og ventilationsteknologi for svømmebade, INTELLIPOOL, under FP7 R4SME programmet.

# Summary

The application of chlorine for disinfection of swimming pool water results in formation of chlorinated disinfection by-products. This is due to the chemical reaction of chlorine with the components in the water originating from the bathers. Two by-products are included in the Danish Regulations for public swimming pool water quality: Combined chlorine and THM (tri-halo-methanes). This project deals with testing of a recently developed online analyzer for Free chlorine and Combined chlorine – AMI Codes-II CC from Swan Analytical Instruments. Further, the project deals with development and demonstration of a WEB-based data logging and data presentation system.

The concentration of combined chlorine is currently analyzed manually as part of the self-control program for public swimming pools and registered in the daily protocols for the operation of the pool. The data are not utilized in optimization of technology performance, but are solely used for documentation towards the authorities. Thus, the perspective in the tested technology, is to apply the online monitoring of combined chlorine for control of the pool water technology for optimized performance and energy efficiency.

The AMI Codes-II CC analytical instrument is based on an automation of the manual DPD analysis procedure. The technology was mounted and connected to the monitoring water flow for the warm water pool at Gladsaxe public swimming pool and connected to the control system for free chlorine and pH. Following this, CK Environment developed a data logging and data presentation software, which was connected to the AMI Codes-II CC instrument.

After an initial testing phase for the online instrument, a preliminary test program was initiated to establish a basis for comparison of parallel manual and automated measurements of free and combined chlorine in the usual operational range of free chlorine concentrations. Data from the preliminary as well as later test phases showed that the online instrument was able to produce stable and repeatable data for both free and combined chlorine, with only low short-term fluctuations in sensor signals. Short-term variations (minutes) in free chlorine concentrations resulting from chlorine dosing and utilization as well as longer-term variations (hours) in combined chlorine were clearly monitored and logged.

In a later test phase, the focus was on application of the online instrument in the low chlorination range to test the performance in an operational mode where most swimming pools expectedly will be operated in the not too far future. The results showed stable performance of the online instrument also in this chlorine concentration range.

Based on the experiences from the first test phases, the chlorine control was optimized and the manual monitoring procedure was improved. A number of intensive monitoring series were conducted to illustrate the ability of the AMI Codes-II CC instrument to follow dynamic variations in free and combined chlorine. Dynamic short-term variations in combined chlorine were tested through addition of ammonia sulphate. All tests with considerable parameter dynamics showed good agreement between manual data and data generated by the online instrument.

The test results showed that the best agreement between manual and automatic data was achieved when the online instrument was calibrated from time to time. Thus, a procedure was developed to ensure a good calibration. It was not possible to identify fully the reasons for the need for recalibration. However, this will be a topic for further investigation in the INTELLIPOOL project started in November 2014. INTELLIPOOL deals with development of innovative and energy efficient water and ventilation technology for improved pool water quality and indoor air quality for public swimming pools and water theme parks. INTELLIPOOL received support from the EU FP7 R4SME program.

# 1. Indledning

## 1.1 Baggrund

Ved anvendelse af klor til desinfektion af svømmebade sker der en uundgåelig dannelse af klorerede desinfektionsbiprodukter (DBP'er) ved klors reaktion med organiske og uorganiske stoffer udskilt af de badende (sved, spyt, urin, hudrester). Biprodukterne er mistænkt for og til en vis grad også dokumenteret til at medføre akutte komfort- og sundhedsmæssige gener (røde, rindende øjne, astmaanfald mv.) samt kroniske luftvejssygdomme. De mest velkendte DBP'er, som også er de DBP'er der er reguleret i den danske bekendtgørelse for svømmebade, er bundet klor (mono-, di- og trikloramin og organiske kloraminer), hvoraf trikloramin udgør det største komfort- og sundhedsmæssige problem, samt trihalomethaner (THM), hvoraf kloroform udgør den største andel.

Et anlæg til behandling af svømmebadsvand drives med en konstant cirkulation af bassin vandet over vandbehandlingsanlægget, der lever op til bekendtgørelsens krav til omsætningstid i forhold til belastning for den givne bassintype. Derudover styres vandkvaliteten på baggrund af online målinger af frit klor, pH og temperatur, ligeledes i henhold til bekendtgørelsens krav. Supplerende vandbehandlingsteknologi til at nedbringe indholdet af bundet klor, som eksempelvis UV-teknologi, drives imidlertid ved konstant energiinput og cirkulation uden styring i forhold til belastningen og dynamikken i koncentrationen af bundet klor.

Koncentrationen af bundet klor måles typisk manuelt en gang dagligt som en del af svømmebadets egenkontrol og registreres i svømmebadets driftsjournal. Med en enkelt daglig måling kan disse data ikke anvendes til regulering af teknologi, men udelukkende bruges som dokumentation overfor myndighederne. Anvendelse af online måling af det bundne klor med samtidig webbaseret dataopsamling og præsentation samt anvendelse ved styring af supplerende vandbehandlingsteknologi repræsenterer således en innovativ teknologi der vil kunne bidrage til en øget dokumentation for vandkvaliteten i et svømmebad herunder øget viden om variationerne i koncentrationerne af bundet klor som funktion af belastning samt muliggøre udvikling af en styringsstrategi for driften af supplerende teknologi, herunder ikke mindst UV-teknologi, til reduktion af indholdet af bundet klor med henblik på energibesparelser.

## 1.2 Projektets gennemførelse

Med baggrund i ovenstående har CK Environment A/S og Gladsaxe Svømmehal sammen med DHI i regi af Miljøstyrelsens/Naturstyrelsens Tilskudsordning for Miljøeffektiv Teknologi, gennemført et projekt med det formål at afprøve nøjagtighed og driftsstabilitet af en nyudviklet online måler til monitorering af frit og bundet klor i svømmebadsvand baseret på referencemetoden (DPD) samt at demonstrere et WEB baseret datalogningssystem med mulighed for nem adgang til målte og diagnostiske vandkvalitetsdata for administratorer, myndigheder, brugere.

CK Environment installerede AMI Codes-II CC måleren i målestrømmen på varmtvandsbassinet hos Gladsaxe Svømmehal. Gladsaxe Svømmehals driftspersonale har bidraget med daglige målinger af klorparametrene – dels rutinemålinger og dels intensive måleserier til belysning af variationerne i de manuelt målte koncentrationer. DHI har bidraget med forsøgsplanlægning og med gennemførelse af manuelle måleserier – både i ekstensive forløb og intensive serier til belysning af målerens evne til at respondere på og afspejle dynamiske variationer – naturlige såvel som påtrykte. Herudover har DHI bidraget til rapporteringen af forsøgsarbejdet. CK Environment har i projektets første fase udviklet et WEB baseret program/værktøj til datalogning og datapræsentation. Programmet er anvendt og demonstreret gennem perioden med afprøvning af Codes-II måleren.

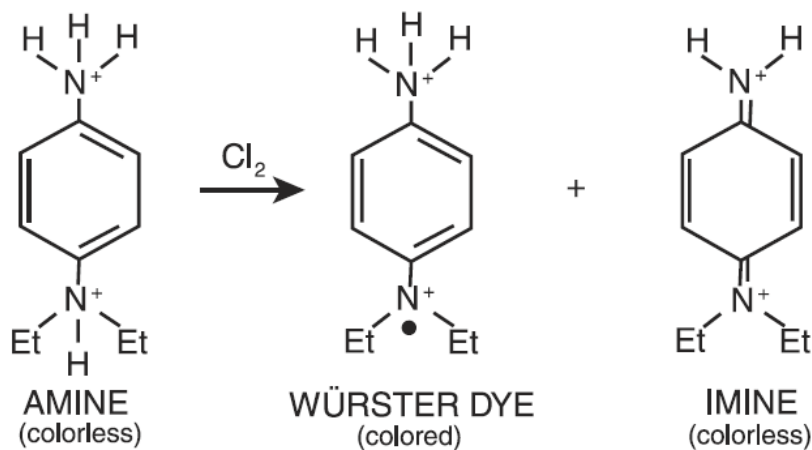
## 2. Forsøgsbeskrivelse

### 2.1 Teknologibeskrivelse

Den online måleteknologi der er afprøvet i projektet er en AMI Codes-II CC udviklet og produceret af Swan Analytical Instruments AG i Schweiz. Produktet markedsføres og sælges i Danmark af CK Environment A/S. AMI Codes-II CC er et komplet målesystem til automatisk, kontinuert måling og styring af klordosering samt til automatisk kontinuert måling af bundet klor baseret på den kolorimetrisk DPD målemetode (APHA 4500 Cl-G og EN ISO 7393-2).

#### 2.1.1 DPD metoden til bestemmelse af frit klor

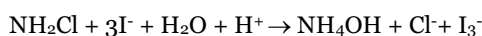
DPD metoden baserer sig på reaktionen mellem klor og DPD (N, N-diethyl-p-phenylenediamine) farvereagenset efter følgende reaktionsskema:



DPD-amine forbindelsen oxideres momentant af klor til to reaktionsprodukter i.e. en semi-quinoid kationisk forbindelse der benævnes "Würster farve" samt et farveløst imine produkt. Ved nær neutral pH dannes hovedsagligt Würster farve der er ansvarlig for den røde Magenta farve der anvendes ved kvantificering af klorkoncentrationen i DPD metoden. Würster farven absorberer lys i bølglængdeområdet fra 490-555 nm og typisk anvendes 515 nm ved den kvantitative bestemmelse af klor. Metoden kalibreres i området 0-3 mg/l Cl som  $\text{Cl}_2$  ved hjælp af standardiserede klor- eller permanganat opløsninger.

#### 2.1.2 DPD metoden til bestemmelse af bundet klor

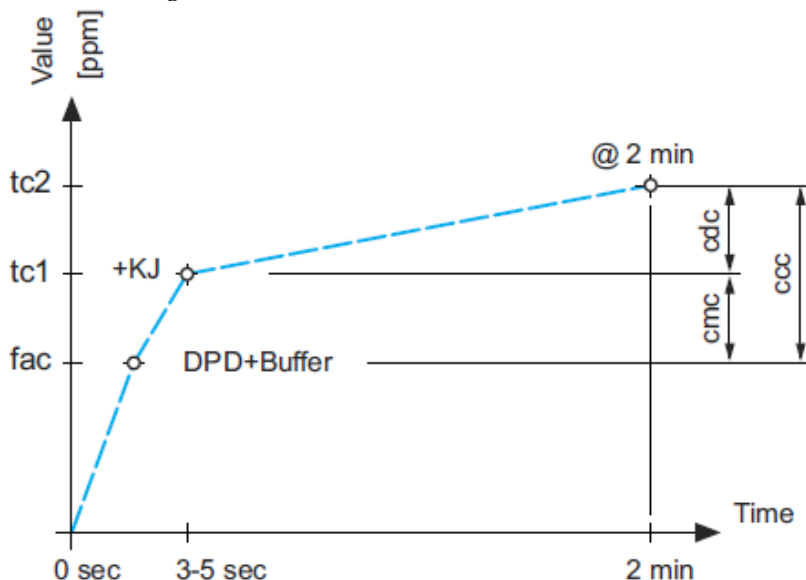
Som indledningsvist beskrevet består bundet klor af mono-, di- og trikloramin og organiske kloraminer. Disse stoffer er ved neutral pH ikke tilstrækkeligt stærke oxidanter til at kunne reagerer direkte med DPD reagenset. For at kunne bestemme koncentrationen af disse forbindelser tilsættes kaliumiodid (KI) under sure forhold hvorved de bundne klor forbindelser reagerer med iodid ( $\text{I}^-$ ) under dannelse af tri-iodid ionen ( $\text{I}_3^-$ ) der efterfølgende reagerer med DPD reagenset. Reaktionen mellem monokloramin og iodid er vist nedenfor som eksempel:



Ved måling af koncentrationen af de bundne klor forbindelser sker reaktionerne under samtidig reaktion af frit klor så det er koncentrationen af total klor der måles. Koncentrationen af bundet klor bestemmes

således som differensen mellem den målte total klor koncentration og frit klor koncentrationen der er målt separat.

De forskellige kloraminer herunder i særdeleshed de organiske kloraminer har varierende langesomme reaktionshastigheder med iodid og ved måling af koncentrationen af total klor anvendes derfor en reaktionstid på minimum 2 minutter for at sikre fuldstændig farveudvikling. Dette er illustreret i nedenstående figur.

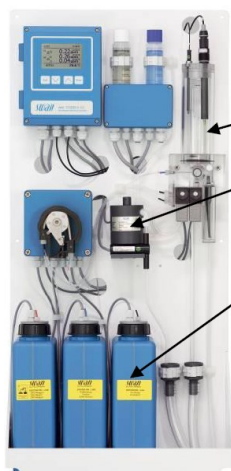


Figur 2.1 Udvikling i farvereaktion ved måling af koncentrationen af total klor med henblik på beregning af koncentrationen af bundet klor (AMI Codes—II CC Drifts Manual).

Af figuren fremgår yderligere at koncentrationen af monokloramin(tc1) beregningsmæssigt kan bestemmes ud fra den farveudvikling der sker indenfor de første 3-5 sekunder efter tilsætning af kalium-iodid reagenset. Differensen imellem total klor koncentrationen efter de første 3-5 sekunder og total klor koncentrationen efter to minutters reaktionstid defineres beregningsmæssigt som koncentrationen af dikloramin.

### 2.1.3 Integration og drift af DPD metoden i AMI Codes-II CC instrumentet

Af nedenstående billede ses AMI Codes-II CC instrumentet med angivelse af de mest centrale enheder i integrationen af DPD målemetoden.



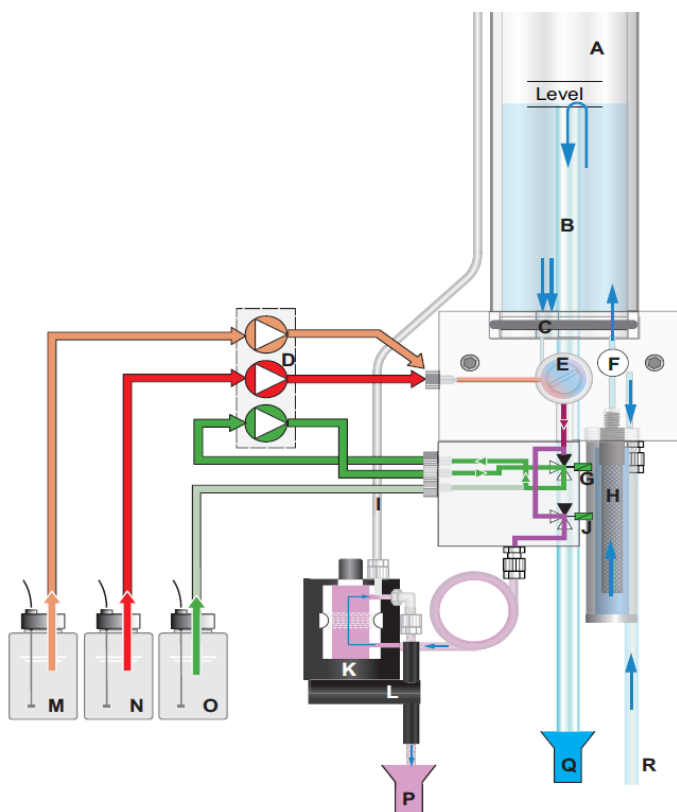
Overløbsarmatur til sikring af konstant målevandsflow i blande- og målekreds

Fotometer med flowcelle, flowovervågning og automatisk nulpunkts indstilling før hver måling

Reagensbeholder med optimeret reagensformulering og niveauovervågning

Figur 2.2 AMI-Codes-II CC teknologien fra Swan Analytical Instruments AG.

For bedre at kunne forstå funktionen og driften af DPD analysen i AMI Codes-II CC instrumentet er de centrale enheder samlet i nedenstående skitse hvorudfra der er lavet en funktions- og driftsbeskrivelse.



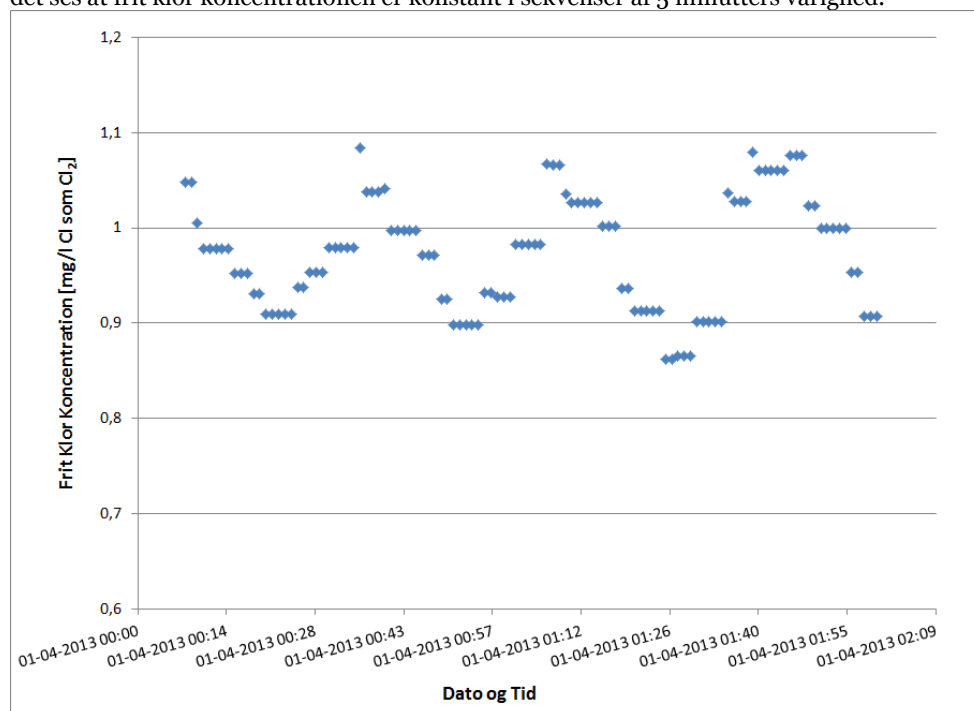
Figur 2.3 Principskitse af måleenheden i AMI Codes-II CC instrumentet. A: Overløbsarmatur med konstant vandspejl, B: Overløbsrør, C: Fotometer indløb, D: Peristaltisk pumpe, E: Mixer kammer, F: flowreguleringsventil, G: Magnetventil V2, H: Indløbsfilter, I: fotometer luft indløb, J: Magnetventil V1, K: Fotometer, L: Luftbobledetektor, M: DPD reagens linje, N: Fosfatbuffer linje, O: Kaliumiodid reagens linje, P: Fotometer dræn, Q: Overløbsarmatur dræn, R: Målevandsindløb.

Målevandet fra bassinet ledes ind i bunden af overløbsarmaturet via indløbsrøret (R) og indløbsfilteret (H). I indløbsarmaturet er der monteret et justerbart overløbsrør (B) der dels skal sikre en konstant vandstand i armaturet således at de monterede pH og temperatur sensorer hele tiden er under vand og dels skal sikre at målekredsen modtager en konstant mængde målevand på 10 l/h mens den resterende del af målevandet løber direkte ud i overløbsrøret (B) og videre til drænen (Q). Et konstant målevandsflow er afgørende for korrekt måling idet det er vigtigt at sikre et konstant blandingsforhold mellem reagensflowene og prøvemængden. Hvis målevandsflowet bliver for højt øges klormængden i forhold til DPD koncentrationen og dette vil favorisere dannelsen af det farveløse imine produkt og medføre en lav frit og/eller total klor måling. For at monitere målevandsflowet er flowcellen i fotometeret koblet til et luft indløb (I) der har til formål at generere luftbobler i målevandet efter passage af fotometeret. Luften suges ind i målevandet via et venturiprincip således at der er en sammenhæng mellem målevandsflowet og antallet af bobler i målevandet og antallet af bobler måles i en luftbobledetektor (L). Herefter ledes målevandet til drænen (P).

Ved måling af frit klor løber målevandet kontinuerligt til målekredsen via indløbsrøret (C) og videre til mixer kammeret (E) hvor bufferopløsning (N) og DPD-reagens (M) tilsættes ved hjælp af den peristaltiske pumpe (D) der er forbundet til de tre reagensbeholdere. Magnetventilen V2 er lukket under frit klor målingen hvilket betyder at kaliumiodid reagentet cirkulerer mellem ventilblokken og den peristaltiske pumpe. Fosfat-buffere skal sikre en pH mellem 6,2-6,5 mens DPD reagentet skal sikre farvereaktion med klore. Den blandede prøve løber via magnetventil V1 (J) til fotometeret (K) hvor absorbansen/koncentrationen af frit klor måles. Inden hver frit klor måling laves der en nulpunktsbestemmelse på det kontinuerligt gennemstrømmende målevand for at eliminere indflydelse fra uklarhed eller farve af bassinvandet. Herefter tilsættes reagenser (N,M) til det kontinuerligt

gennemstrømmende vand med henblik på farvereaktion og absorptions/koncentrationsmåling . Målesekvensen for frit klor inklusiv nulpunktsbestemmelse tager omkring 22 sekunder hvorefter der indlægges en skylletid på omkring 18 sekunder for flowcellen i fotometeret inden den næste måling kan foretages. Det betyder at frit klor kan måles med en frekvens på maksimalt en gang i minuttet.

Målesekvensen for total klor måling er mere kompliceret. Sekvensen initieres med en nulpunktsbestemmelse og en frit klor måling som beskrevet ovenfor. Denne målte frit klor koncentration anvendes ved den efterfølgende beregning af koncentrationen af bundet klor og fastholdes samtidig som bassinets frit klor koncentration under målesekvensen for total klor. Efter frit klor målingen skylles målevand igennem flowcellen i omkring 20 sekunder inden alle tre reagenser (M, N, O) tilsættes idet magnetventil V2 (G) nu er åben. Imellem 3-5 sekunder efter tilsætning af alle tre reagenser måles absorptions og koncentration af monokloramin beregnes jf. figur 1 og umiddelbart herefter lukkes magnetventil V1 (J) hvorved målevandsflowet igennem fotometeret (K) stoppes i 115 sekunder så der sikres en fuldstændig farveudvikling fra de langsomt reagerende bundne klor forbindelser med DPD. Herefter åbnes magnetventil V1 igen og målevandet strømmer til fotometeret for måling af absorptions/koncentration af total klor. Koncentrationen af bundet klor beregnes som differensen mellem den målte frie og total klorkoncentration. Herefter gennemskylls flowcellen i 2 minutter før der igen kan måles frit klor. Den samlede målesekvens for totalklormålingen har en varighed på omkring 4,5 minutter hvilket betyder at under måling af total klor kan den næste frit klormåling først foretages 5 minutter efter den frit klor måling der indledte total klor målesekvensen. Dette er illustreret på nedenstående kurve hvor det ses at frit klor koncentrationen er konstant i sekvenser af 5 minutters varighed.



Figur 2.4 To-timers tidserie for frit klor koncentrationen i april 2013.

#### 2.1.4 Installation af AMI Codes-II CC måleren i Gladsaxe Svømmehal

Det til projektet anvendte AMI Codes-II CC instrument blev installeret og indkørt til måling og styring af vandkvaliteten i varmtvandsbassinet i Gladsaxe Svømmehal den 24. april 2012. Efterfølgende blev datalogning samt overførsel af online måledata til det udviklede WEB database implementeret og de første måledata i relation til nærværende projekt blev opsamlet den 20. juni 2012. Datalogning fra måleren har herefter kørt kontinuerligt, med enkelte afbrud, gennem hele projektperioden og frem til og med juni 2014. Et foto af den installerede AMI Codes-II CC måler i Gladsaxe Svømmehal fremgår af nedenstående foto.



Figur 2.5 Foto af AMI Codes-II CC måleren monteret i Gladsaxe Svømmehal

## 2.2 Gladsaxe svømmehal – varmtvandsbassin

Varmtvandsbassinet i Gladsaxe Svømmehal består af et traditionelt varmtvandsbassin, med et lille, parallelt soppebassin koblet på samme vandbehandlingsanlæg. Varmtvandsbassinets volumen udgør langt størsteparten af det samlede bassinvolumen. Varmtvandsbassinet med tilhørende soppebassin er vist i figur 2-6. Data for varmtvandsbassinet er:

- Volumen: 50 m<sup>3</sup>
- Omsætningstid: 30 minutter
- Temperatur: 31-34°C

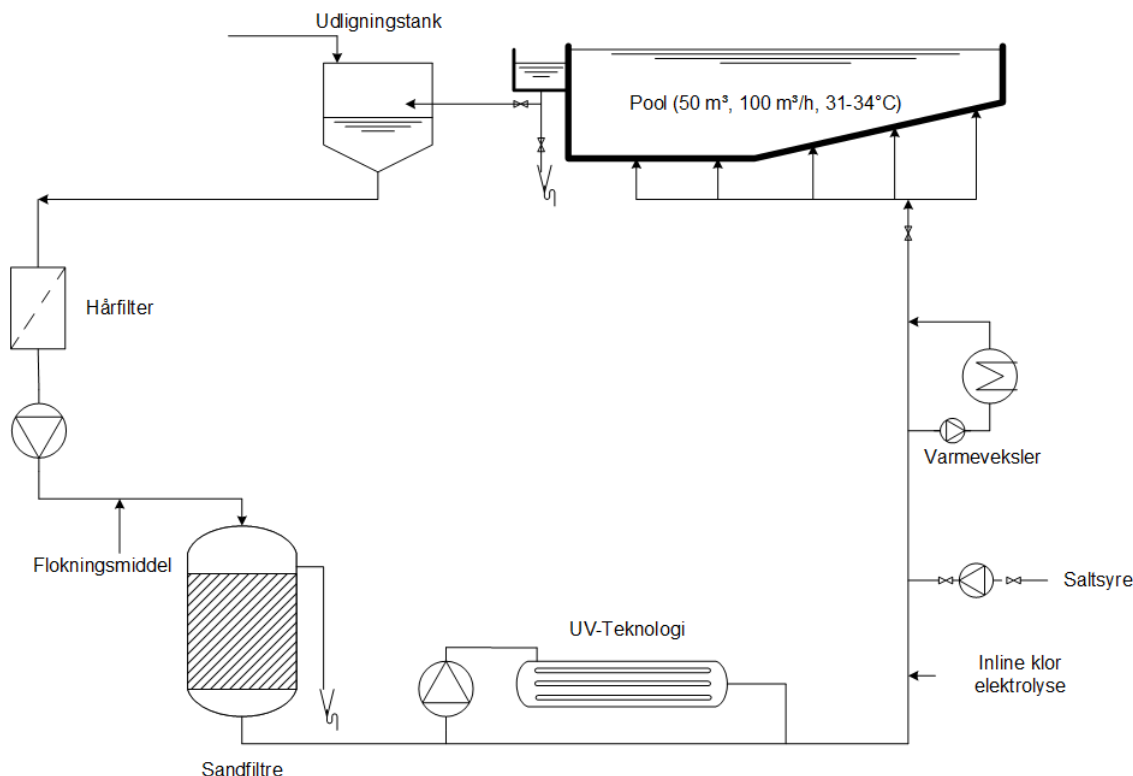


Figur 2.6 Gladsaxe varmtvandsbassin

Det eksisterende vandbehandlingsanlæg for varmtvandsbassinet i Gladsaxe Svømmehal er vist på figur 2.7. Hovedstrømmen er typisk ca. 100 m<sup>3</sup>/h, mens delstrømmen gennem UV-anlægget typisk ligger på 25-30 m<sup>3</sup>/h.

Vandbehandling og monitorering af vandkvaliteten omfatter:

- Grovfilter (1 stk.)
- Sandfilter (6 stk.)
- UV-behandling på delstrøm – kombineret mellemtryk (1200W) og lavtryk (1200W)
- Klorelektrolyse i in-line-anlæg (2 stk.)
- Online-måling af frit klor, pH, redox, og temperatur
- Online-styring af frit klor, pH og temperatur



Figur 2.7 Principdiagram for opbygningen af varmtvandsbassin

### 2.2.1 Drift af måling og styring

Fra bassinet er etableret en målestrøm, der konstant cirkulerer bassinvand til AMI Codes-II CC online-målesystemet, hvor der foretages måling af frit og bundet klor, pH og temperatur. Målingen af frit klor vil afhænge af den målte koncentration i forhold til det valgte set-punkt for bassinet sende et signal til klorelektrolyseanlægget om start/stop af klordoseringen, som beskrevet ovenfor. I forsøgsperioden er der styret efter et indhold af frit klor på 1,0-1,1 mg/l bortset fra perioden med test af lavklorering hvor der blev styret efter et set-punkt på 0,4 mg/l. Signalet fra pH-sensoren anvendes til styring af saltsyre doseringen, og der er i forsøgsperioden styret efter pH på 7,1. Der er gennem hele forsøgsperioden – og konstant over døgnet – fastholdt en recirkuleret vandmængde over sandfiltrene på 100 m<sup>3</sup>/h svarende til en omsætningstid på 30 minutter. Sandfiltrene skylles manuelt med halvdelen af filtrene hver uge, således at skyllefrekvensen på filtrene typisk har været to uger.

## 2.3 Oversigt over teknologiafprøvningsen

AMI Codes-II CC måleren blev af CK Environment installeret på målestrømmen i Gladsaxe Svømmehals varmtvandsbassin, og efter indkøring af online-måleren blev der igangsat et måleprogram for at etablere et

datagrundlag for indledende sammenligning af de manuelle målinger og de automatisk genererede målinger af frit og bundet klor i det sædvanlige driftsområde for frit klor. Herudover var det formålet at opnå erfaringer med kalibrering af Codes-II CC måleren samt belysning af reproducerbarheden og stabiliteten af koncentrationerne fundet ved manuelle målinger såvel som ved Codes-II CC måleren.

I en efterfølgende måleserie blev der fokuseret på anvendelse af måleren i lavklor-området for at undersøge performance i et område, hvortil mange svømmebassiner formentlig vil blive omlagt i den nærmeste fremtid.

På basis af erfaringerne fra de første undersøgelseskampagner blev klorstyringen optimeret, og der blev gennemført et antal intensive måleserier til belysning af målerens evne til at følge dynamiske variationer i koncentrationen af frit og bundet klor – herunder provokerede stigninger i koncentrationen af bundet klor ved tilsætning af ammoniumsalt.

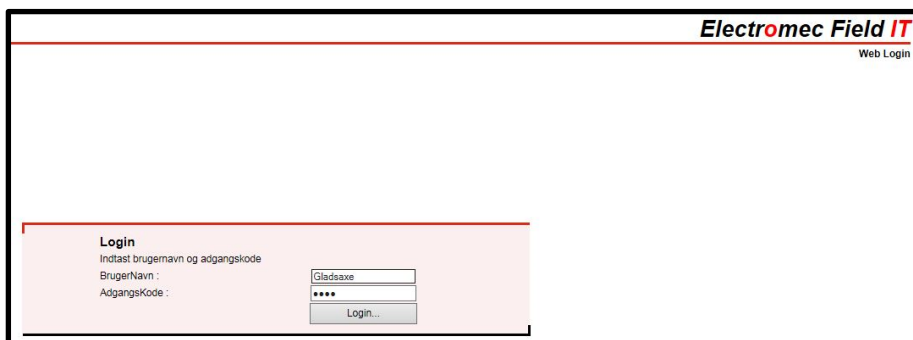
CK Environment udviklede i starten af projektforsøget et WEB-baseret program til datalogning og datapræsentation. Programmet er gennem projektperioden anvendt til logning og præsentation af de genererede data.

# 3. Resultater og diskussion

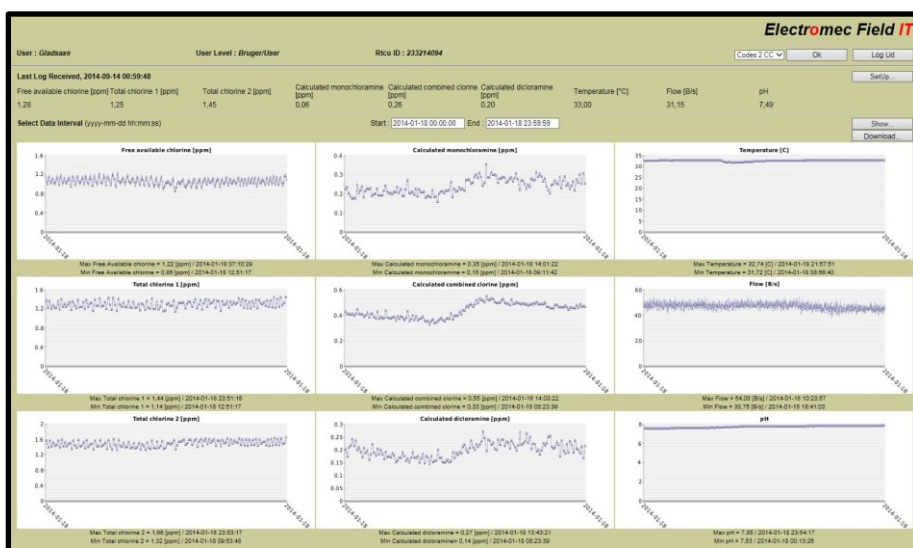
Afprøvningen af Codes-II CC måleren har været inddelt i en række perioder, hvor forskellige forhold omkring målenøjagtighed, kalibrering og overensstemmelse med manuelle målinger er blevet undersøgt. Resultater og observationer fra de enkelte perioder vil blive beskrevet i de følgende afsnit.

## 3.1 Udvikling og afprøvning af WEB baseret datalogning og datapræsentation

Som en del af installationen af AMI Codes-II CC måleren i Gladsaxe blev der udviklet og afprøvet et WEB baseret datalogningssystem. Den tilknyttede logger blev implementeret således, at de loggede data (log frekvens, alarmværdier, måldata etc.) blev sendt via GSM til en databank på nettet. Der blev samtidigt udviklet et WEB-interface, hvorfra data fra databanken blev trukket ud til grafisk repræsentation som tidsserier, og hvorfra der kunne udtrækkes MS Excel filer med rådata til videre bearbejdning. Samtidig blev der etableret ekstern adgang med brugernavn og password til WEB interfacet således, at det blev muligt for svømmehallens personale at tilgå data samt at linke data til eksempelvis svømmehallens hjemmeside. Eksempler på WEB-Login interface, datarepræsentation samt udvalgte tidsserier af frit og bundet klor koncentrationer - målt med AMI Codes-II CC - udtrukket fra det WEB baserede datalogningssystem fremgår af nedenstående figurer. Systemet markedsføres nu af CK Environment.



Figur 3.1 WEB Login for adgang til loggede måldata for bl.a. frit og bundet klor



Figur 3.2 WEB-Interface med samlet repræsentation af samtlige loggede data fra Codes-II CC Instrumentet

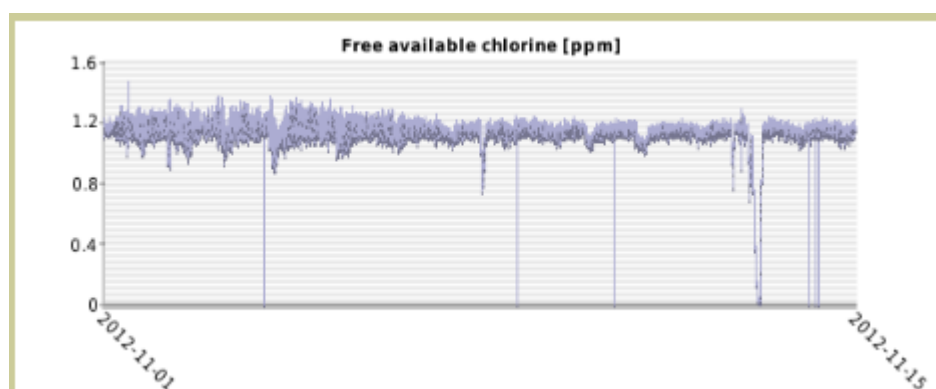
|                                                                                                                                                                                   |                  |            |            |            |            |            |            |          |            |          |     |     |     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|----------|-----|-----|-----|-----|
| Codes 2 CC.csv [Read-Only] - Excel                                                                                                                                                |                  |            |            |            |            |            |            |          |            |          |     |     |     |     |
| FILE HOME INSERT PAGE LAYOUT FORMULAS DATA REVIEW VIEW                                                                                                                            |                  |            |            |            |            |            |            |          |            |          |     |     |     |     |
| <div><div>Clipboard</div><div>Font</div><div>Alignment</div><div>Number</div><div>Conditional Formatting</div><div>Format as Table</div><div>Normal</div><div>Neutral</div></div> |                  |            |            |            |            |            |            |          |            |          |     |     |     |     |
| A1 : [X] [✓] [fx] Timestamp                                                                                                                                                       |                  |            |            |            |            |            |            |          |            |          |     |     |     |     |
|                                                                                                                                                                                   | A                | B          | C          | D          | E          | F          | G          | H        | I          | J        | K   | L   | M   | N   |
| 1                                                                                                                                                                                 | Timestamp        | Free avail | Total chlo | Total chlo | Calculatec | Calculatec | Calculatec | Temperat | Flow [B/s] | ph       | AI1 | AI2 | AI3 | AI4 |
| 2                                                                                                                                                                                 | 18-01-2014 00:00 | 1,155758   | 1,31613    | 1,487282   | 0,258844   | 0,429997   | 0,171153   | 32,65869 | 49,69095   | 7,529773 | *   | *   | *   | *   |
| 3                                                                                                                                                                                 | 18-01-2014 00:01 | 1,146131   | 1,369583   | 1,487282   | 0,223452   | 0,429997   | 0,171153   | 32,65771 | 46,61633   | 7,52971  | *   | *   | *   | *   |
| 4                                                                                                                                                                                 | 18-01-2014 00:02 | 1,146131   | 1,369583   | 1,487282   | 0,223452   | 0,429997   | 0,171153   | 32,65567 | 46,61633   | 7,529801 | *   | *   | *   | *   |
| 5                                                                                                                                                                                 | 18-01-2014 00:03 | 1,146131   | 1,369583   | 1,570619   | 0,223452   | 0,424488   | 0,201036   | 32,6571  | 47,53082   | 7,529449 | *   | *   | *   | *   |
| 6                                                                                                                                                                                 | 18-01-2014 00:04 | 1,146131   | 1,369583   | 1,570619   | 0,223452   | 0,424488   | 0,201036   | 32,66235 | 49,1858    | 7,529487 | *   | *   | *   | *   |
| 7                                                                                                                                                                                 | 18-01-2014 00:05 | 1,146131   | 1,369583   | 1,570619   | 0,223452   | 0,424488   | 0,201036   | 32,66016 | 48,27262   | 7,529284 | *   | *   | *   | *   |
| 8                                                                                                                                                                                 | 18-01-2014 00:06 | 1,061255   | 1,369583   | 1,570619   | 0,223452   | 0,424488   | 0,201036   | 32,65732 | 46,98928   | 7,529288 | *   | *   | *   | *   |
| 9                                                                                                                                                                                 | 18-01-2014 00:07 | 1,054461   | 1,369583   | 1,570619   | 0,223452   | 0,424488   | 0,201036   | 32,65671 | 50,17695   | 7,529119 | *   | *   | *   | *   |
| 10                                                                                                                                                                                | 18-01-2014 00:08 | 1,027011   | 1,369583   | 1,570619   | 0,223452   | 0,424488   | 0,201036   | 32,65451 | 46,15582   | 7,528533 | *   | *   | *   | *   |
| 11                                                                                                                                                                                | 18-01-2014 00:09 | 1,029507   | 1,369583   | 1,570619   | 0,223452   | 0,424488   | 0,201036   | 32,65796 | 49,58184   | 7,528024 | *   | *   | *   | *   |
| 12                                                                                                                                                                                | 18-01-2014 00:10 | 0,987081   | 1,369583   | 1,570619   | 0,223452   | 0,424488   | 0,201036   | 32,66092 | 47,0809    | 7,527226 | *   | *   | *   | *   |
| 13                                                                                                                                                                                | 18-01-2014 00:11 | 0,987081   | 1,221037   | 1,570619   | 0,233956   | 0,424488   | 0,201036   | 32,65845 | 49,54912   | 7,526803 | *   | *   | *   | *   |
| 14                                                                                                                                                                                | 18-01-2014 00:12 | 0,987081   | 1,221037   | 1,570619   | 0,233956   | 0,424488   | 0,201036   | 32,65952 | 49,54912   | 7,526391 | *   | *   | *   | *   |
| 15                                                                                                                                                                                | 18-01-2014 00:13 | 0,987081   | 1,221037   | 1,394393   | 0,233956   | 0,407312   | 0,173356   | 32,66031 | 46,418     | 7,526354 | *   | *   | *   | *   |

Figur 3.3 Eksempel på MS Excel udtræk af loggede data fra Codes-II CC Instrumentet

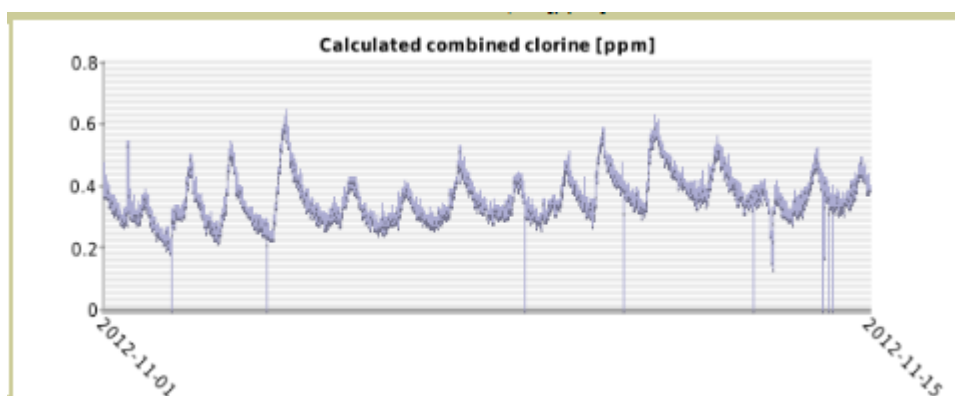
### 3.2 Indledende driftsundersøgelse

Efter opstart af datalogning fra AMI Codes-II CC måleren i juni 2012 blev der gennemført en længere indledende analysefase, hvor langtidsstabiliteten af måleren og datalogningssystemet blev undersøgt, indkørt og justeret og samtidig blev afgørende forhold omkring kalibrering af måleren undersøgt. Den forholdsvis lange indledende analysefase blev vurderet nødvendig for at sikre et tilstrækkeligt godt statistisk datagrundlag for vurdering og eventuelt efterfølgende justering af instrumentdriften og kalibreringsproceduren.

De loggede data fra den indledende analysefase viste at AMI Codes-II CC instrumentet leverede stabile reproducerbare måledata for frit og bundet klor i form af pæne kontinuerte datakurver uden betydelige korttidsfluktuationer i målesignalerne og med tydelig repræsentation af de variationer i frit og bundet klor koncentrationerne der hidrørte fra klorstyringen og dannelse/fjernelse af bundet klor fra badebelastning og UV-anlæg mm. Eksempler på kontinuerte datakurver for frit og bundet klor fra den indledende analysefase fremgår af nedenstående figurer.



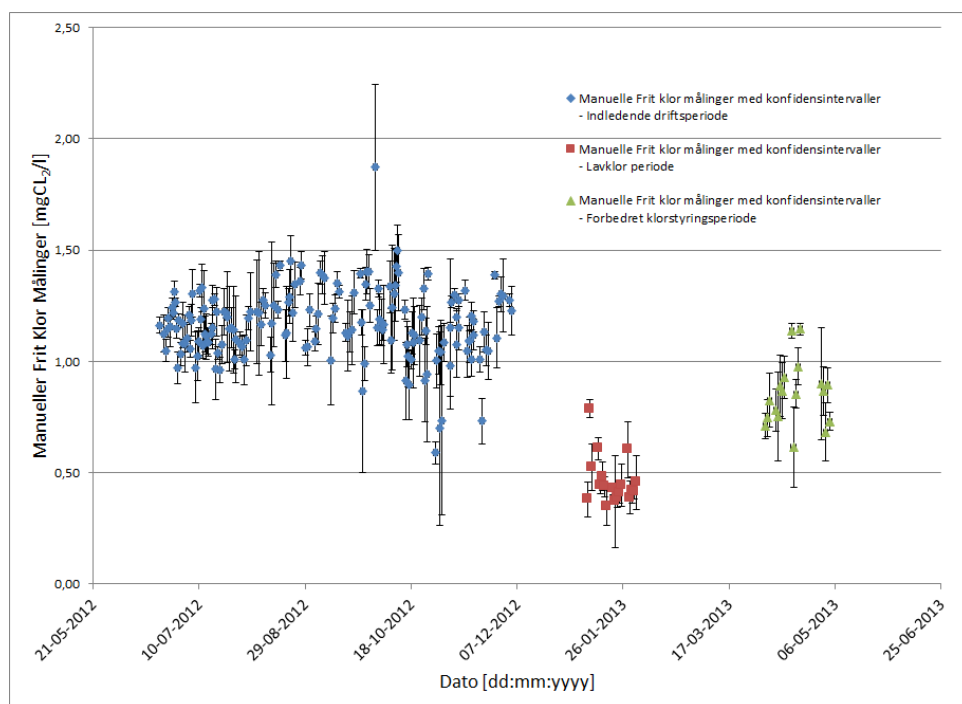
Figur 3.4 Codes-II CC Grafisk repræsentation af loggede Frit klor data primo november 2012



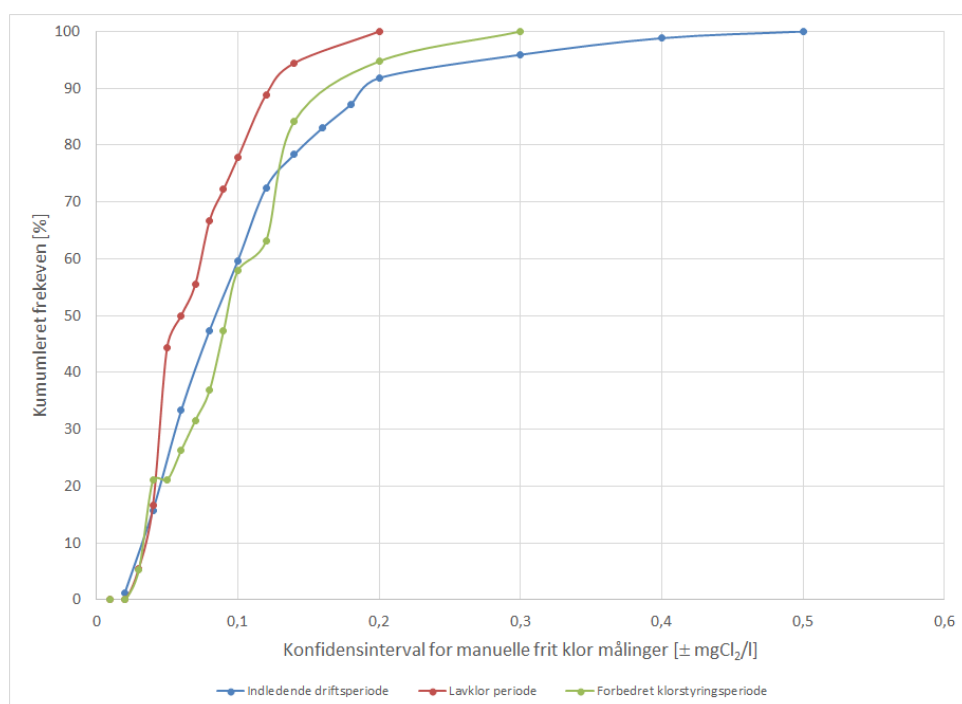
Figur 3.5 Codes-II CC Grafisk repræsentation af loggede Bundet klor data primo november 2012

AMI Codes-II CC instrumentet er fra fabrikken kalibreret med en nul-justering samt en hældning (kalibreringsfaktor) på kalibreringskurven for sammenhængen mellem den målte absorbans af Würster farven og koncentrationen af hhv. frit og bundet klor på en(1). For at vurdere nøjagtigheden af fabrikskalibreringen af AMI Codes-II CC instrumentet og behovet for løbende kalibrering af målesignalet blev der løbende foretaget manuelle målinger af frit og bundet klor. Som det fremgår af de målte online data varierer koncentrationen af frit klor med varierende frekvens inden for et interval på  $\pm 0,1 \text{ mgCl}_2/\text{l}$  på grund af hhv. klordosering og klorforbrug fra belastningen i bassinet. For at sikre en så nøjagtig kalibrering af instrumentet som muligt blev det i løbet af den indledende analysefase fundet afgørende at prøver til manuelle målinger der skal anvendes til kalibrering af instrumentet udtages i tidsrum hvor klorkoncentrationen er relativt stabil. I særdeleshed bør prøveudtagning under klordosering undgås da ændringen i koncentrationen over tid i disse perioder er høj og samtidig påvirket af hydraulikken af bassinet i form af pludselige koncentrationsstigninger forårsaget af ikke-optimal opblanding af den doserede klor i bassinet. Endvidere er det vigtigt ikke at foretage kalibreringer af frit klor i perioder hvor instrumentet foretager måling af koncentrationen af bundet klor idet instrumentet i disse perioder fastholder frit klor koncentration til en konstant værdi over et tidsrum på fem minutter. Den tidlige variation i koncentrationen af bundet klor væsentligt langsommere hvilket gør det mindre kritisk hvornår prøver til kalibrering udtages.

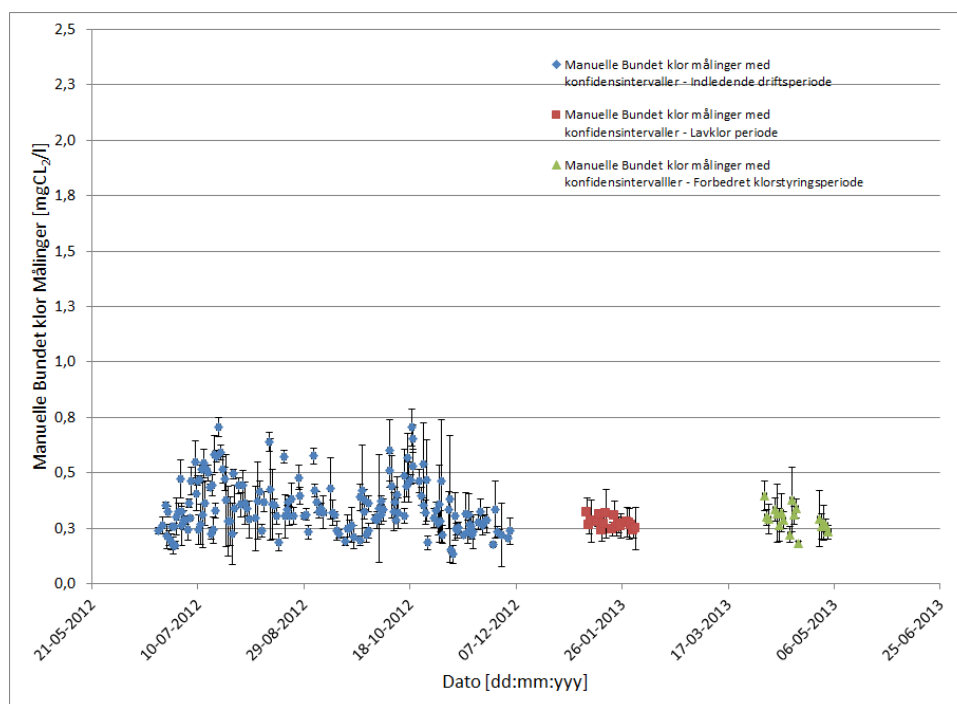
Udover ovennævnte system faktorer med betydning for kalibrering af instrumentet er kvaliteten af de manuelle målinger også afgørende for kalibreringen og dermed nøjagtigheden af målte online data. For at kunne vurdere kvaliteten af manuelle målinger blev de i en periode angivet som et gennemsnit af firedobbelte bestemmelser af frit og bundet klor så der kunne foretages en statistisk analyse af måleusikkerheden. Resultaterne heraf for henholdsvis frit og bundet klor fremgår af nedenstående figurer.



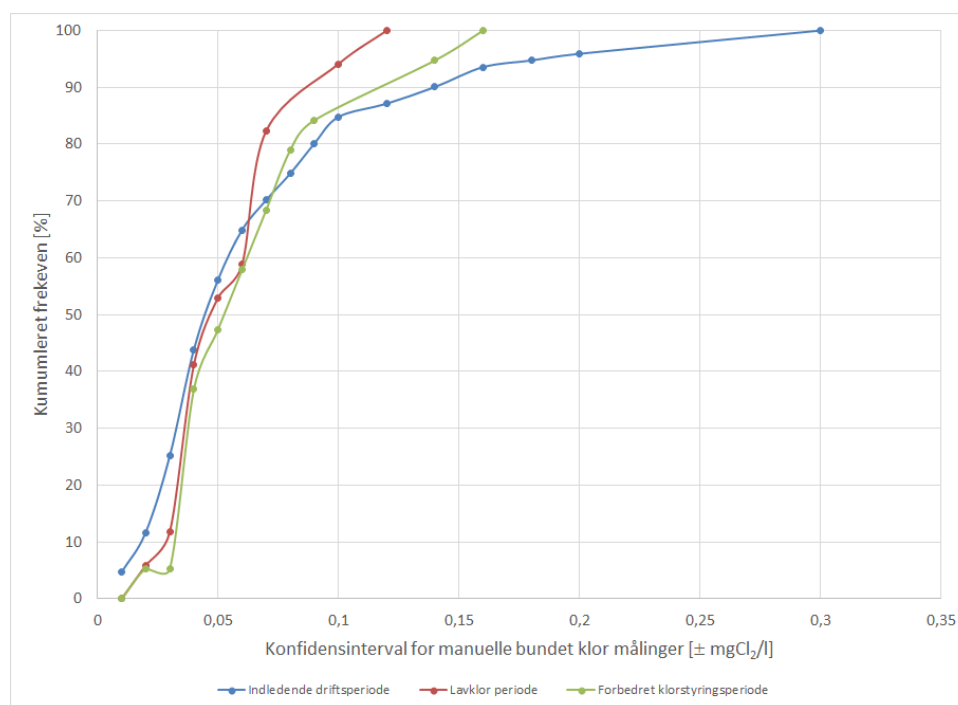
Figur 3.6 Manuelle frit klor målinger med tilhørende 95%-konfidensintervaller for den indledende analysefase



Figur 3.7 Fraktildiagram for variationen i 95%-konfidensintervaller for de manuelle frit klor målinger



Figur 3.8 Manuelle bundet klor målinger med tilhørende 95%-konfidensintervaller for den indledende analysefase



Figur 3.9 Fraktildiagram for variationen i 95%-konfidensintervaller for de manuelle bundet klor målinger

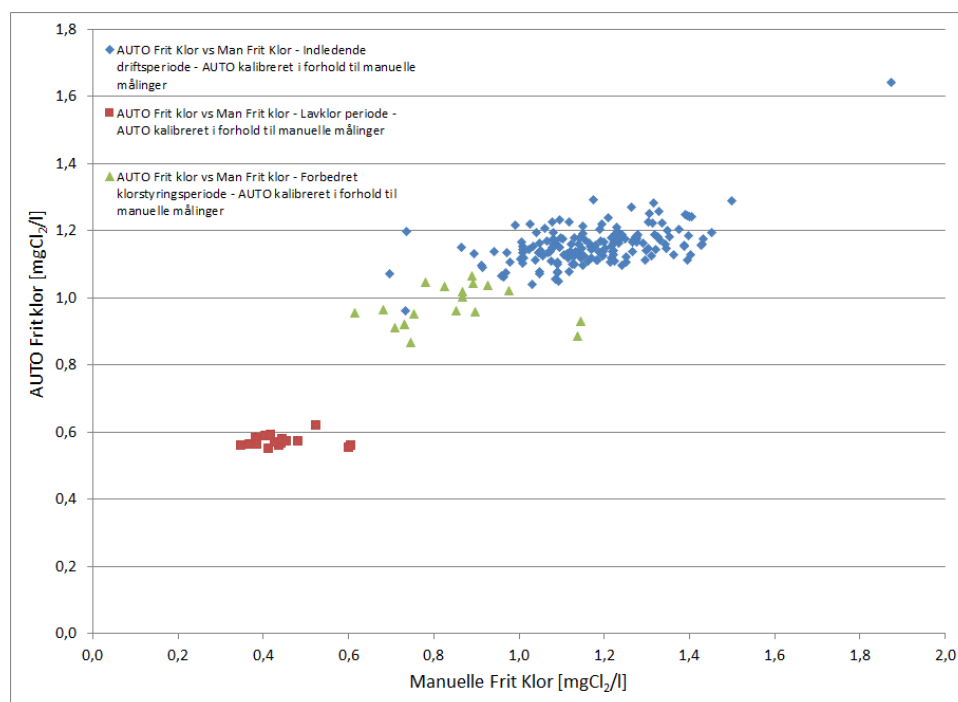
Som det fremgår ligger de gennemsnitligt manuelt målte koncentrationer af frit klor i den første del af den indledende analysefase frem til årsskiftet 2012/2013 inden for et fornuftigt koncentrationsinterval der nogenlunde repræsenterer det interval inden for hvilket klorstyringen kan operere med det givne system-setup. De målte koncentrationer af bundet klor i den samme periode ligger ligeledes inden for et koncentrationsinterval der er repræsentativt for de normalt observerede variationer over og mellem dage med varierende badebelastning.

Imidlertid ses at både frit og bundet klor dataene i perioden er behæftet med særdeles stor usikkerhed med konfidensintervaller der spænder over et for stort interval. Årsagen hertil skyldes dels at indflydelsen af

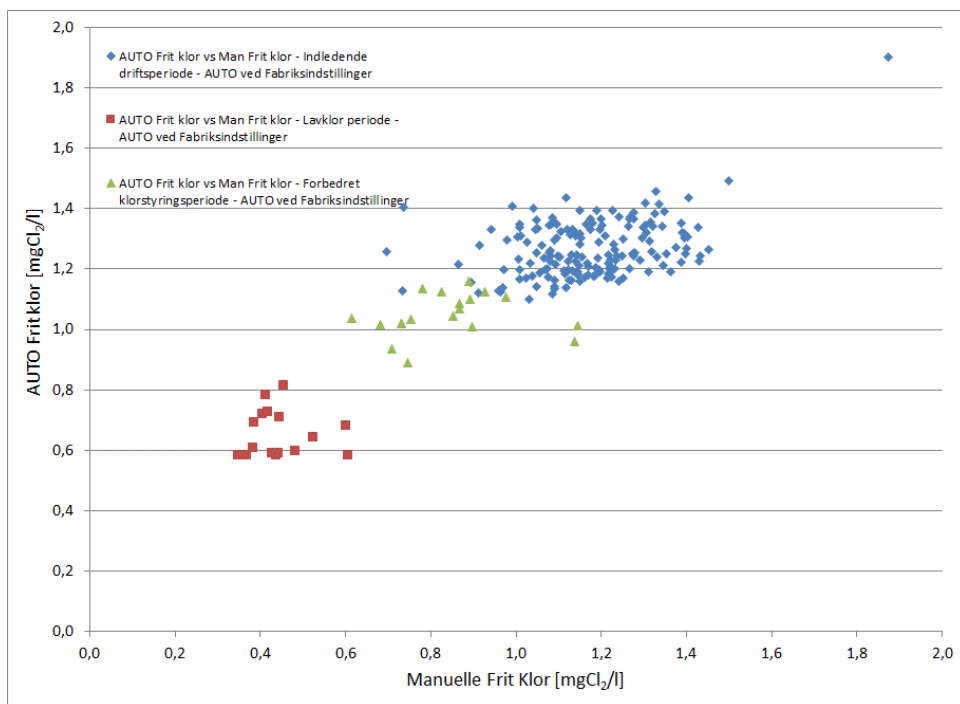
ovenstående systemfaktorer ikke var fuldstændig klarlagt i denne periode og dels at de manuelle målinger af såvel frit og bundet klor i denne periode af den indledende analysefase blev foretaget i samme målekuvette med anvendelse af glasstav til omrøring efter reagenstilsætning. Denne procedure introducerede en risiko for fejl på frit klor målingen idet overslæb af kaliumiodid reagens fra total klor målingen til den næste frit klor måling vil medføre for høje frit klor koncentrationer idet en del af de bundne klor forbindelser vil blive målt som frit klor. En afledt effekt af denne fejl er endvidere at den efterfølgende bundet klor måling vil blive målt for lav.

Den relativt store variation i konfidensintervallerne på de manuelle målinger i denne periode gav således anledning til en ændring i proceduren for de manuelle målinger med en minimering af risikoen for overslæb af kaliumiodid reagens til frit klor målingen. Som det fremgår af måledata for lavklor perioden og perioden med forbedret klorstyring bevirkede den ændrede analyseprocedure en forbedring i usikkerheden på de manuelt målte data med en betydelige mindre variation i de opnåede konfidensintervaller på de gennemsnitligt målte frit og bundet klor koncentrationer. Den opnåede forbedring i måleusikkerheden ved den ændrede analyseprocedure blev imidlertid stadig vurderet til at være for stor i forhold til at de manuelt målte data skulle danne grundlag for nøjagtig kalibrering af AMI Codes-II CC instrumentet. Der blev derfor efter den indledende analysefase foretaget yderligere en justering i den manuelle måleprocedure for resten af projektperioden således at frit og bundet klor efterfølgende blev målt i separate kuvetter så risikoen for overslæb af kaliumiodid reagens helt blev elimineret. Resultatet af denne procedure var en markant reduktion i spredningen på de manuelt målte frit og bundet klor koncentrationer.

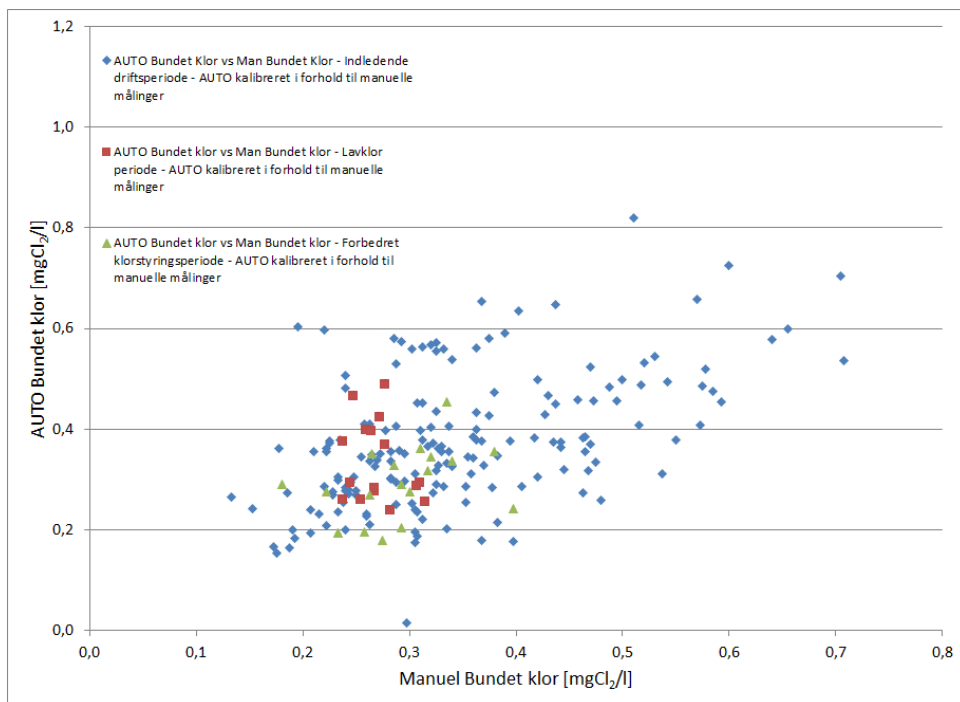
Til trods for usikkerheden på de manuelle målinger i den indledende driftsperiode blev AMI Codes-II CC instrumentet løbende kalibreret hvis differencen mellem de automatiske og manuelt målte værdier var for stor. Dette resulterede i varierende kalibreringsfaktorer for frit og bundet klor i løbet af perioden. Den indledende vurdering af behovet for kalibrering af instrumentet blev herudfra foretaget ved at lave plots af sammenhørende værdier af automatisk og manuelt målte frit og bundet klor koncentrationer samt tilsvarende plots hvor de automatisk målte koncentrationer blev omregnet til målte koncentrationer ved AMI Codes-II CC fabriksindstillinger (Kalibreringsfaktor 1). Plots af de sammenhørende værdier af automatiske og manuelt målte koncentrationer fremgår af nedenstående figurer.



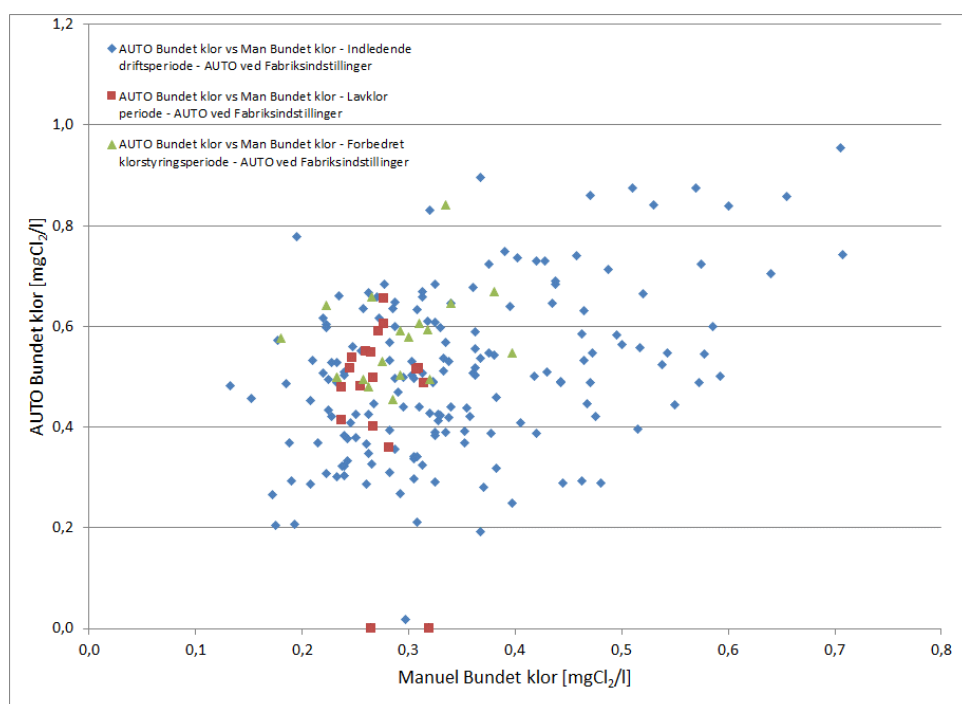
Figur 3.10 Sammenhæng mellem automatiske og manuelt målte frit klor koncentrationer for den indledende analysefase. Automatiske måleværdier ved kalibrering i forhold til manuelle målinger.



Figur 3.11 Sammenhæng mellem automatiske og manuelt målte frit klor koncentrationer for den indledende analysefase. Automatiske måleværdier omregnet til fabriksindstillinger for AMI Codes-II CC.



Figur 3.12 Sammenhæng mellem automatiske og manuelt målte bundet klor koncentrationer for den indledende analysefase. Automatiske måleværdier ved kalibrering i forhold til manuelle målinger.



Figur 3.13 Sammenhæng mellem automatiske og manuelt målte bundet klor koncentrationer for den indledende analysefase. Automatiske måleværdier omregnet til fabriksindstillinger for AMI Codes-II CC.

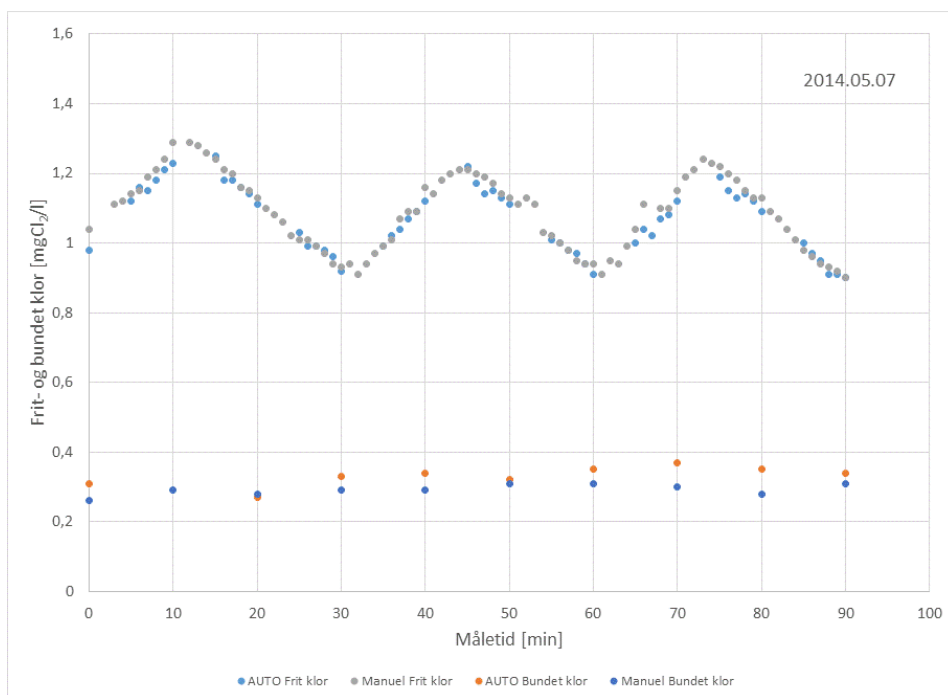
Ved en korrekt og stabil kalibrering af AMI Codes-II CC instrumentet vil et plot af sammenhørende værdier af automatisk og manuelt målte frit og bundet klor koncentrationer ideelt set given ret linje gennem (0,0) med en hældning på en(1). Gennemføres en lineær regression af de ovenstående plots tvunget gennem (0,0) opnås der en hældning tæt på en(1) ved anvendelse af automatiske måledata der er kalibreret i forhold til de manuelle målinger mens de opnåede hældninger ved anvendelse af automatiske måledata der omregnet til instrumentets fabriksindstillinger bliver henholdsvis 1,1 for frit klor og 1,3 for bundet klor.

At hældningerne ved anvendelse af fabriksindstillingerne for AMI Codes-II CC instrumentet divergerer fra den ideelle linje viser at der er et behov for en løbende kalibrering af AMI Codes-II CC instrumentet for at sikre overensstemmelse mellem de automatiske og manuelle målinger over langtidssdrift. Det er imidlertid ikke muligt at afgøre hvorvidt det løbende kalibreringsbehov skyldes drift af online målesignalet fra instrumentet eller om kalibreringsbehovet er styret af usikkerheden på de manuelle målinger eller en kombination. Det skal hertil nævnes at værdierne af de opnåede kalibreringsfaktorer i perioden afveg markant fra fabriksindstillingerne og dette kom især til udtryk for kalibreringsfaktoren for det bundne klor der i en lang periode lå omkring 0,77 hvilket er uden for det variationsinterval for kalibreringsfaktorer der er angivet i manualen for AMI Codes-II CC instrument (0,8-1,2). En kalibreringsfaktor på 0,77 svarer til at de online målte bundet klor koncentrationer bliver beregnet lavere end de ville være blevet ved fabriksindstillingerne og dette kunne være en konsekvens af den risiko for bestemmelse af for lave bundet klor koncentrationer der opstår ved overslæb af kaliumiodid reagens der optrådte i den manuelle analyseprocedure i den indledende analysefase. Efter indførelse af den forbedrede procedure for de manuelle målinger hvor der anvendtes separate kuvetter til frit og bundet klor målingerne blev der konstateret en markant reduktion i kalibreringsfaktorernes afvigelse fra fabriksindstillingerne og samtidig en større stabilitet af de opnåede kalibreringsfaktorer. Det var dog ikke muligt i løbet af forsøgsperioden at komme helt til bunds i de faktorer ved driften af instrumentet og udførelsen af de manuelle målinger, der sikrer den mest optimale løbende kalibrering af instrumentet. Dog kunne det konstateres at følgende faktorer og retningslinjer bør have opmærksomhed idet de synes at have en afgørende betydning for en nøjagtig og stabil kalibrering af instrumentet:

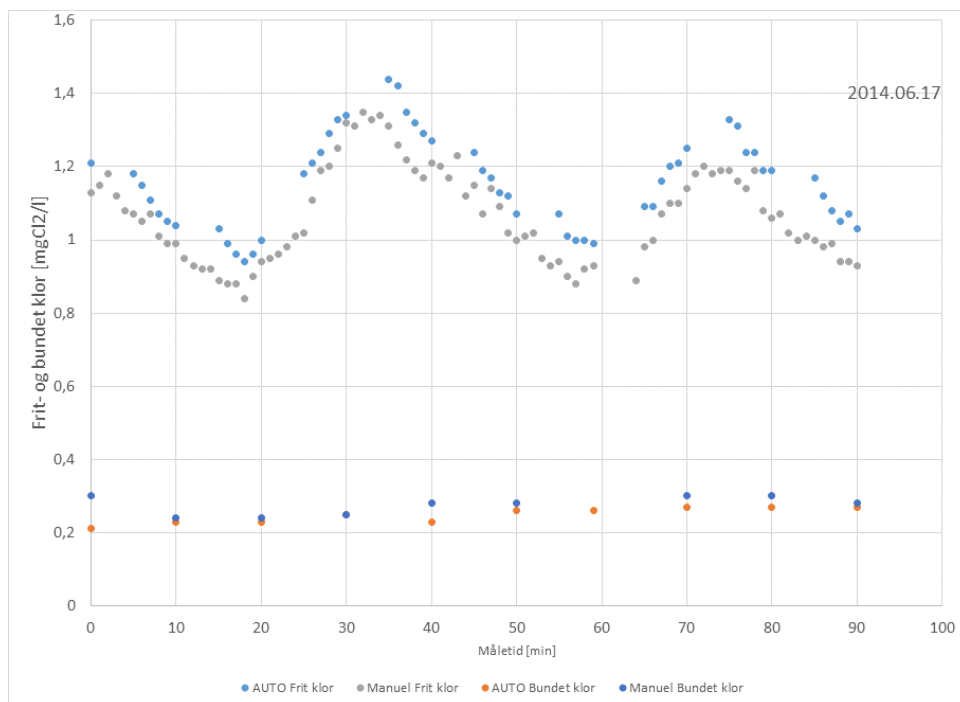
- Kalibrer kun ved markante afvigelser mellem automatiske og manuelle målinger. Herunder skal kvaliteten af de manuelle målinger sikres ved anvendelse af en optimeret måleprocedure
- Anvend som minimum gennemsnit af tredobbelte manuelle bestemmelser af frit og bundet klor målt i separate kuvetter
- Kalibrer kun i tidsrum med stabile koncentrationer af frit og bundet klor i systemet
- Kalibrer **ikke** frit klor koncentrationen mens instrumentet udfører en bundet klor koncentrationsmåling
- Kalibrer **ikke** mens klordoseringen er i drift
- Sørg for at reagenserne til online instrumentet er fuldstændigt og korrekt opblandet
- Optimer målefrekvensen af de automatisk bundet klor målinger i forhold til dynamikken for at sikre en bedre kalibrering og styring af frit klor koncentrationen.

### 3.3 Korttidstest med intensivmålinger

Efter den indledende driftsundersøgelsesperiode blev den optimerede kalibreringsprocedure med forøget opmærksomhed på ovenstående faktorer indført og anvendt i forbindelse med en række korttidstests af AMI Codes-II CC instrumentet. Formålet med korttidsafprøvningerne var at etablere dokumentation for stabiliteten af kalibreringen af AMI Codes-II CC instrumentet via en række intensive samtidige måleserier af automatisk og manuelt målte af frit og bundet klor koncentrationer. Figur 3-14 og 3-15 viser således tidsserier med parallelt udtag af prøver og sammenligning af manuelle og automatiske målinger af frit klor i maj og juni 2014.



Figur 3.14 Resultat af korttidstest af Codes-II CC – sammenligning af frit og bundet klor ved manuelle og on-line målinger 7. maj 2014.



Figur 3.15 Resultat af korttidstest af Codes-II CC – frit og bundet klor ved manuelle og on-line målinger 17. juni 2014.

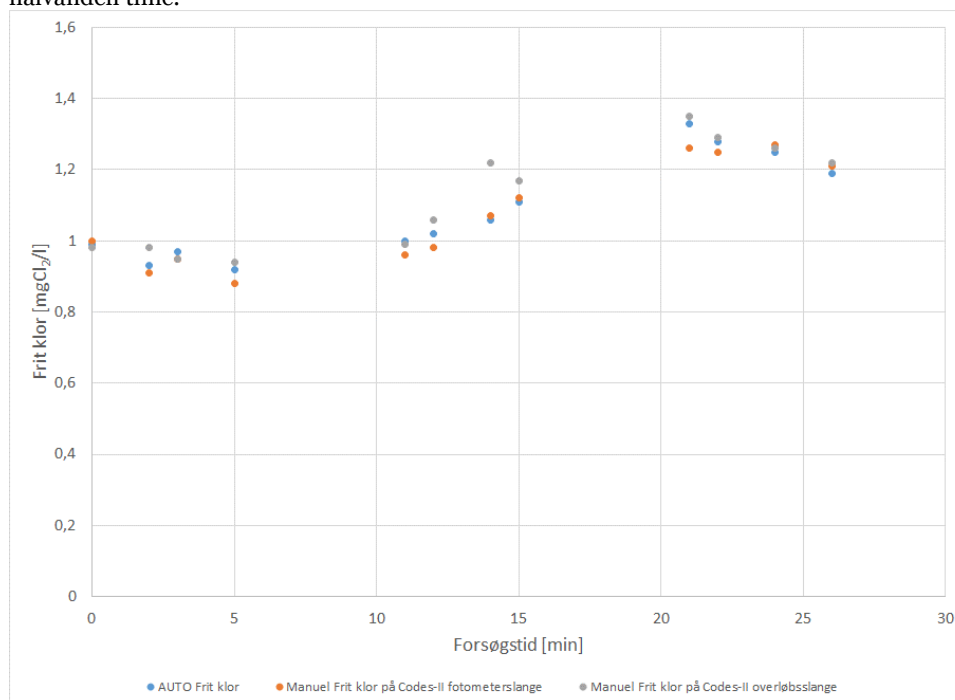
Resultaterne viser at der ved en omhyggelig kalibrering af instrumentet kan opnås en god overensstemmelse mellem automatisk og manuelle målinger. Det ses at kalibreringen foretaget d. 7. maj er mere nøjagtig end kalibreringen foretaget d. 17. juni. Hældningerne på plots af sammenhørende værdier for de to dage er således henholdsvis 1,01 og 0,94 for frit klor og for bundet klor henholdsvis 1,1 og 0,9 hvilket vurderes at være tilfredsstillende.

Med henblik på at belyse, om de manuelle klormålinger, der foretages på overløb fra målerens gennemløbskammer er tidssvarende med målingerne udført af Codes-II CC instrumentet er der gennemført et sporstofforsøg og to måleserier. Sporstofforsøget illustreret i Figur 3.16 indikerer ikke, at der skulle være tale om forsinkelser af betydning grundet opblandingen i tilløbskammeret.

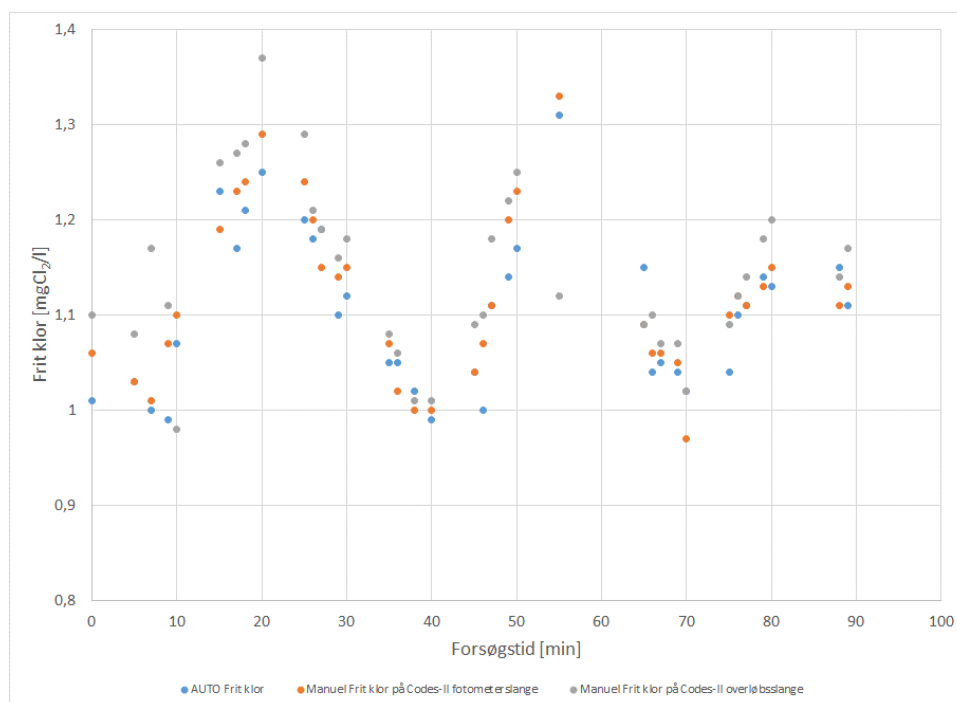


Figur 3.16 Sporstofforsøg til belysning af opblandingen i tilløbskammer til Codes-II CC

Figur 3.17 og Figur 3.18 viser resultater fra to forsøg fra juni 2014 med monitorering af tre samtidige frit klor målinger – dels manuelle målinger på overløbet fra tilløbskammeret henholdsvis udløbet fra fotometerets udløbsslange og dels automatiske målinger fra AMI Codes-II CC måleren. I det ene tilfælde er der foretaget samtidige målinger gennem knap en halv time og i det andet tilfælde havde forsøget en varighed på ca. halvanden time.



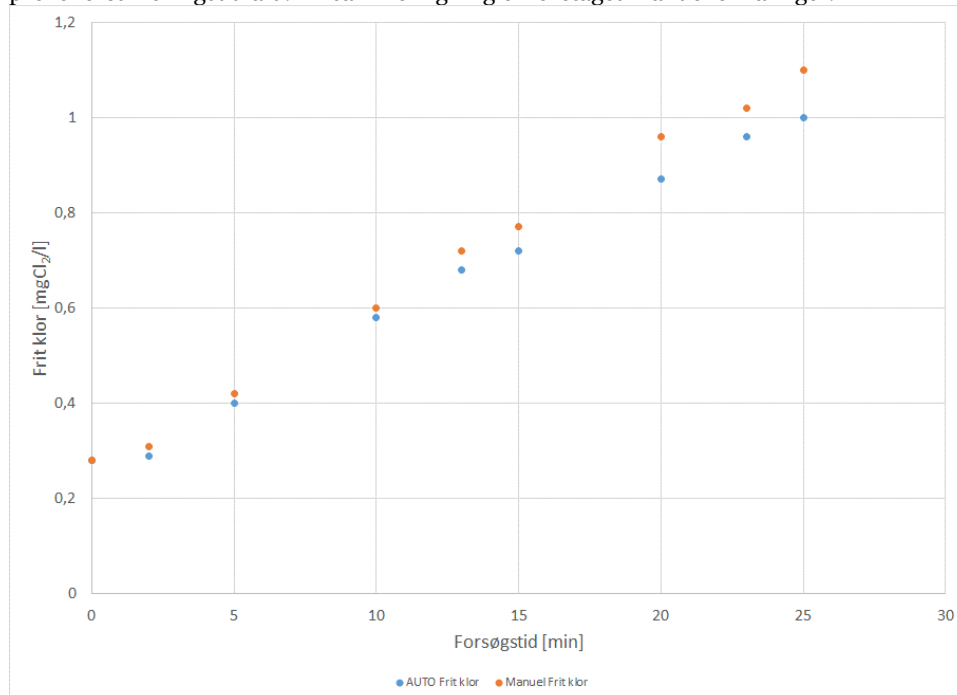
Figur 3.17 Forsøg til belysning af eventuel forskel i frit klor ved samtidige målinger fra henholdsvis Codes-II CC, udløb fotometer slange og overløb indløbskammer - 18. juni 2014.



Figur 3.18 Forsøg til belysning eventuel forskel i frit klor ved samtidige målinger fra henholdsvis Codes-II CC, udløb fotometer slange og overløb indløbskammer - 24. juni 2014.

Af resultaterne fremgår det, at tilløbskammerets udformning synes at give en tilfredsstillende opblanding. I begge tilfælde opnås en hældning på en(1) på plots af sammenhørende værdier af manuelle målinger mod automatiske målinger uafhængigt af hvilken målestrøm vandet til de manuelle målinger udtages fra.

I Figur 3.19 er vist, hvorledes AMI Codes-II CC måleren responderer på opstart af kloring efter et provokeret kloringsudfald. Til sammenligning er foretaget manuelle målinger.

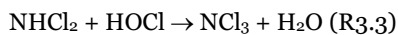
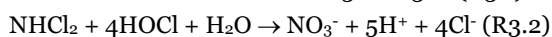
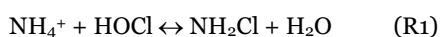


Figur 3.19 Forsøg med sammenlignende målinger af frit klor ved Codes-II måler og manuelle målinger efter kloringsstop.

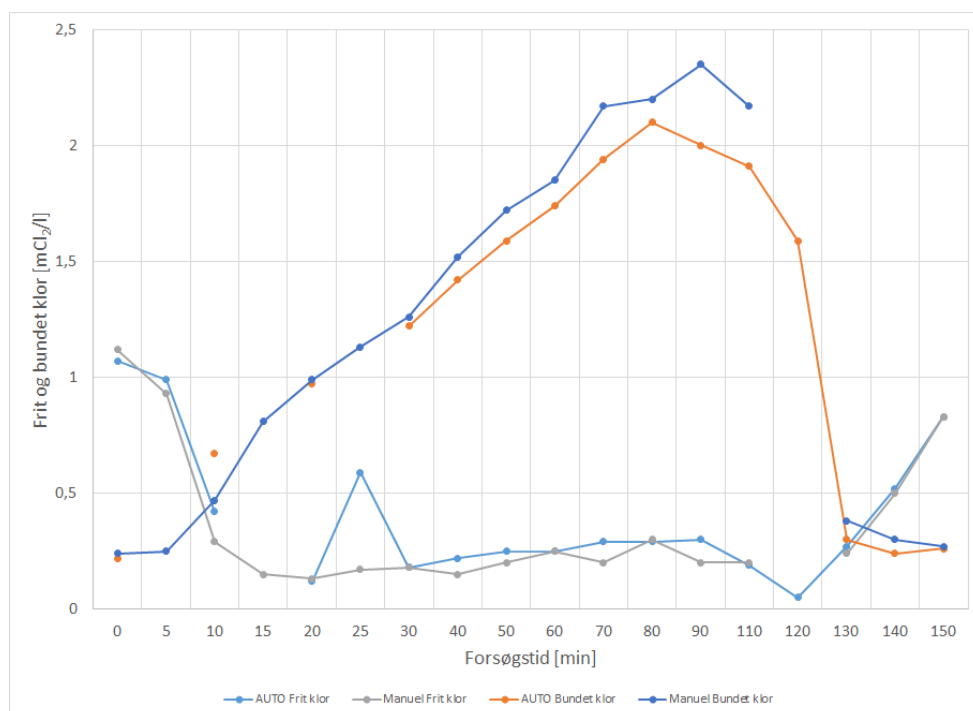
Som det fremgår af figuren, er der rigtig god overensstemmelse mellem den manuelle måling og online-målerens registrering af det frie klorindhold. Dette indikerer at kalibreringen og responsen af instrumentet

er robust i forhold til pludselige udsving i koncentrationerne i bassinet som følge af klordosering og hydraulik hvilket er afgørende for sammenspillet med styringen af klordoseringen.

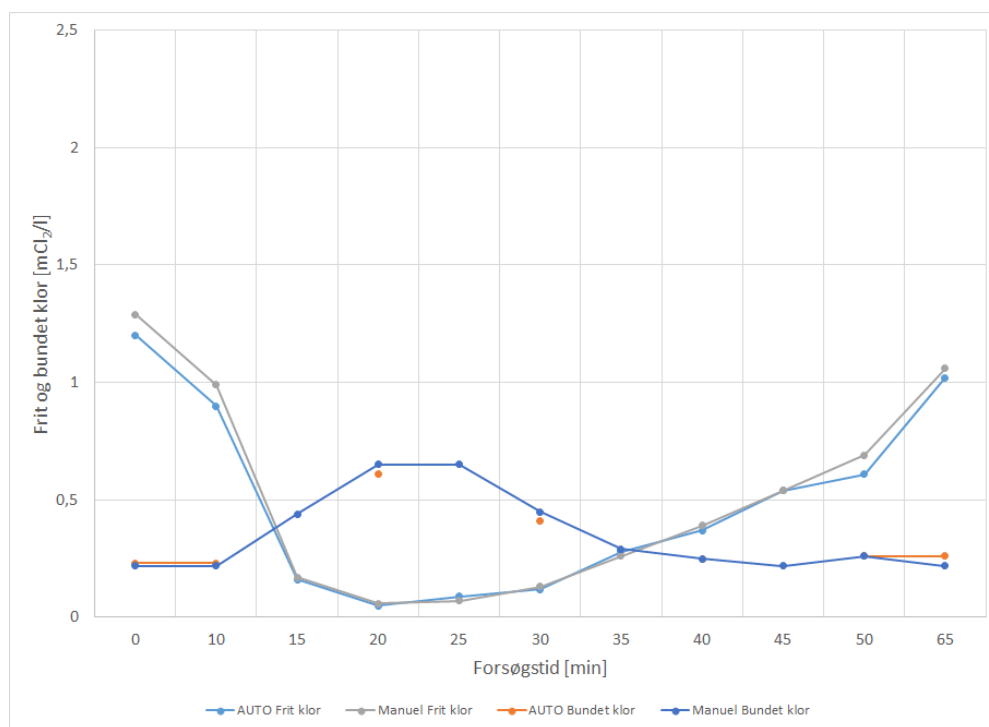
I Figur 3.20 og 3.21 ses AMI Codes-II CC instrumentets respons på pludselige ændringer i bundet klor koncentrationen efter tilsætning af ammoniumsulfat til bassinvandet. Princippet i tilsætning af ammoniumsulfat stammer fra den velkendte "Breakpoint chlorination" kemi som beskriver reaktionen mellem ammonium og klor. Ved "Breakpoint chlorination" sker der en kæde af reaktioner mellem klor og ammonium samt klor og dannede reaktionsprodukter. Processen initieres ved en omdannelse af ammonium til monokloramin (R1) efterfulgt af en videre oxidation til dikloramin (R2). Den videre oxidation af dikloramin kan tage flere veje afhængig af pH og molforholdet mellem klor og kvælstof. Forskellige mulige reaktionsveje for dikloramin er vist nedenfor sammen med de to initielle reaktionsveje (R1, R2):



De forskellige reaktioner er afhængig af den elementære reaktionshastighedskonstant af de enkelte reaktioner samt molforholdene mellem de enkelte specier.



Figur 3.20 Forsøg med tilsætning af ammoniumsulfat for provokeret høj dynamik i frit og bundet klor i bassinet – sammenlignende AMI Codes-II CC-målinger og manuelle målinger; 17. juni 2014.

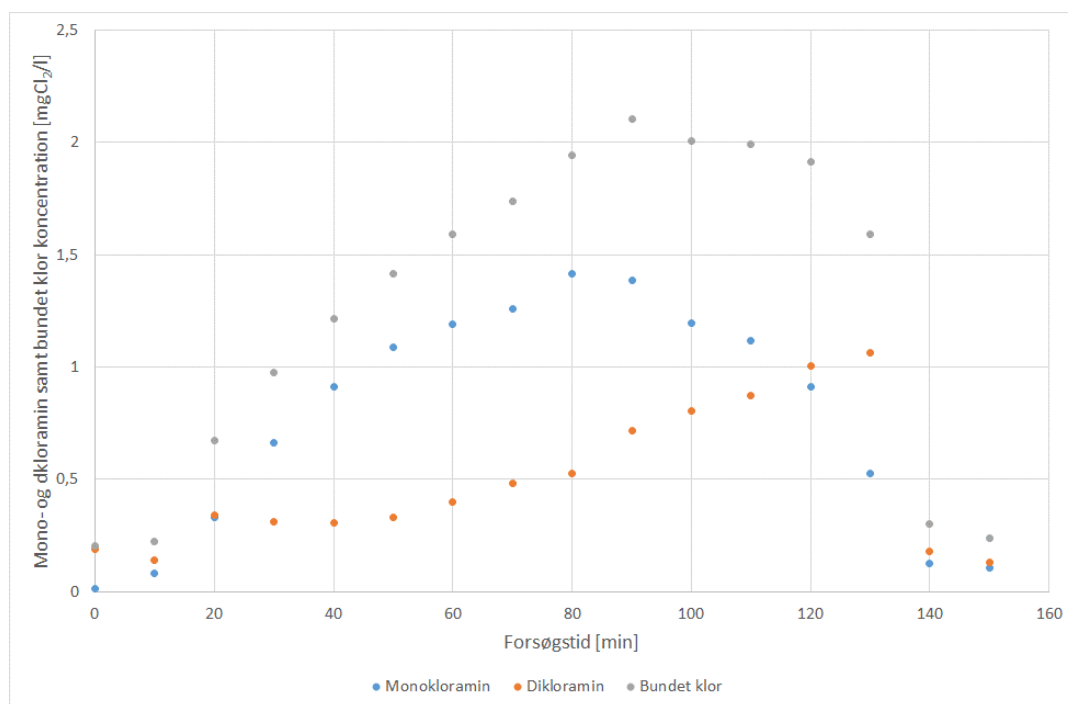


Figur 3.21 Forsøg med tilsætning af ammoniumsulfat for provokeret høj dynamik i frit og bundet klor i bassinet – sammenlignende AMI-Codes-II CC-målinger og manuelle målinger; 27. juni 2014.

Ved de to forsøg med tilsætning af ammoniumsulfat er der tilsat henholdsvis ca. 150 g (Figur 3.21) og ca. 250 g (Figur 3.20) hvilket svarer til et initielt molforhold mellem klor og ammonium-N ( $\text{HOCl}/\text{N}$ ) på henholdsvis 0,33 (150 g) og 0,19 (250 g). Ifølge "Breakpoint chlorination" kemien vil alt klor momentant omdannes til monokloramin ved disse lave molforhold og dannelsen af monokloramin vil således ske løbende frem til et molforhold på 0,9 hvorefter omdannelsen til dikloramin vil dominere frem til et molforhold mellem klor og kvælstof på omkring 1,4. Indenfor et molforhold mellem 0-1,4 vil der således forventes en løbende stigning i koncentrationen af bundet klor hvilket også fremgår af de gennemførte forsøg hvor der umiddelbart efter tilsætningen af ammoniumsulfat ses et markant fald i koncentrationen af frit klor til omkring nul under en samtidig stigning i bundet klor. Varigheden samt størrelsen af tilvæksten i koncentrationen af bundet klor ses at være afhængig af den tilsatte mængde ammoniumsulfat.

Ifølge "Breakpoint chlorination" kemien vil yderligere tilførsel af klor til molforhold over 1,4 medføre at reaktion 3.1-3.3 vil blive dominerende og især ved de pH forhold der er gældende i bassinvand vil reaktion 3.1 og 3.2 dominere og disse vil medføre et fald i koncentrationen af bundet klor. I forhold til de gennemførte forsøg ses også som forventet et markant fald i koncentrationen af bundet klor over kort tid der må tilskrives en omdannelse af dikloramin til enten frit kvælstof eller nitrat. Igen ses varigheden af faldet i koncentrationen af bundet klor at være afhængig af den tilsatte mængde ammoniumsulfat og ved begge forsøg ses koncentrationen af bundet klor at slutte på niveauet før tilsætningen af ammoniumsulfat.

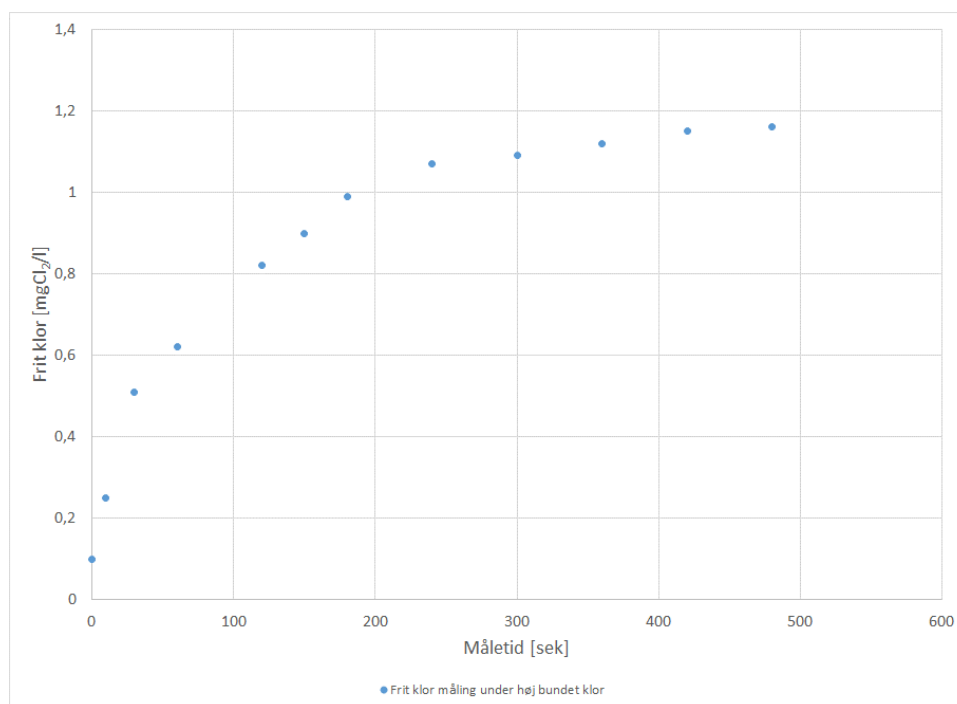
Ved begge forsøg ses en rigtig god overensstemmelse mellem de manuelle og automatiske målinger af både frit og bundet klor hvilket igen bekræfter at kalibreringen og responsen af AMI Codes-II CC instrumentet er robust i forhold til pludselige udsving i koncentrationerne af frit og bundet klor i bassinet ved pludselige ændringer i badebelastningen som her er simuleret ved tilsætning af ammonium sulfat. Som beskrevet i kapitel 2 beregner AMI Codes-II CC instrumentet ikke alene koncentrationen af bundet klor men også koncentrationen af mono- og dikloramin ud fra den tidlige udvikling i absorbans signalet under målingen af bundet klor. Ved at plote den tidlige udvikling af disse beregnede koncentrationer under forsøget med den høje tilsatte mængde ammoniumklorid bekræftes forløbet for fjernelse af bundet klor via "Breakpoint chlorination" kemien hvilket fremgår af Figur 3.22.



Figur 3.22 Udviklingen i beregnede fraktioner af bundet klor under forsøg med tilsætning af ammoniumsulfat for provokeret høj dynamik i frit og bundet klor i bassinet

Af resultaterne fremgår det at det bundne klor i bassinet før ammoniumsulfat tilsætningen primært udgøres af stoffer der har lignende reaktionshastighed med iodid og DPD reagenset som den beregningsmæssigt definerede dikloramin fraktion. Koncentrationen af denne fraktion ses at forblive tilnærmelsesvist konstant efter tilsætningen af ammoniumsulfat mens koncentrationen af den beregningsmæssigt definerede monokloramin fraktion ses at stige lineært med tiden indtil omkring 80 minutters reaktions tid hvorefter monokloramin koncentrationen ses at falde under samtidig forøgelse i dikloramin koncentrationen. Den samlede bundne klor koncentration ses at stige sammenfaldende med monokloramin koncentrationen frem til 80 minutters reaktionstid hvorefter koncentrationen forbliver tilnærmelsesvist konstant frem til 120 minutters reaktionstid forårsaget af den stadigt stigende dikloramin koncentration. Efter 120 minutters reaktionstid ses den samlede bundne klor koncentration at falde markant over kort tid og dette er korresponderende med et markant fald i dikloramin koncentrationen svarende til at reaktion 3.1 og 3.2 er blevet dominerede i bassinet. AMI Codes-II CC instrumentet synes med baggrund i dette forsøg at kunne anvendes til at bekræfte det forventede forløb af "Breakpoint chlorination" processen som beskrevet ovenfor og kan evt. også ved yderligere tilpasning og udvikling anvendes i forbindelse studier af bundet klor kemien i svømmebadsvand med henblik på at opnå en bedre forståelse for bassinprocesserne og herunder muligheder for optimering af vandkvaliteten.

I forbindelse med ammoniumsulfat forsøget er der tilsat en så stor stofmængde af ammonium at det momentant vil forbruge al det fri klor der er i bassinet og ligeledes vil forbruge al den frie klor der efterfølgende vil tilføres bassinet frem til at al ammonium, monokloramin og dikloramin er blevet omsat. Til trods for dette, ses at AMI Codes-II CC instrumentet bestemmer en målbar om end noget ustabil koncentration af frit klor under hele forsøget. Årsagen til at der måles frit klor under forsøget skyldes at monokloramin ved koncentrationer over 0,5 mgCl<sub>2</sub>/l interferere med frit klor målingen idet monokloramin er i stand til direkte at reagere med DPD reagenset. For at dokumentere dette under ammoniumsulfat forsøget blev der ved en bundet klor koncentration på 1,5 mgCl<sub>2</sub>/l (monokloramin koncentration på 1,2 mgCl<sub>2</sub>/l) udtaget en prøve til manuel måling af frit klor som funktion af tid i den samme prøve/kuvette. Resultaterne heraf fremgår af Figur 3.23.



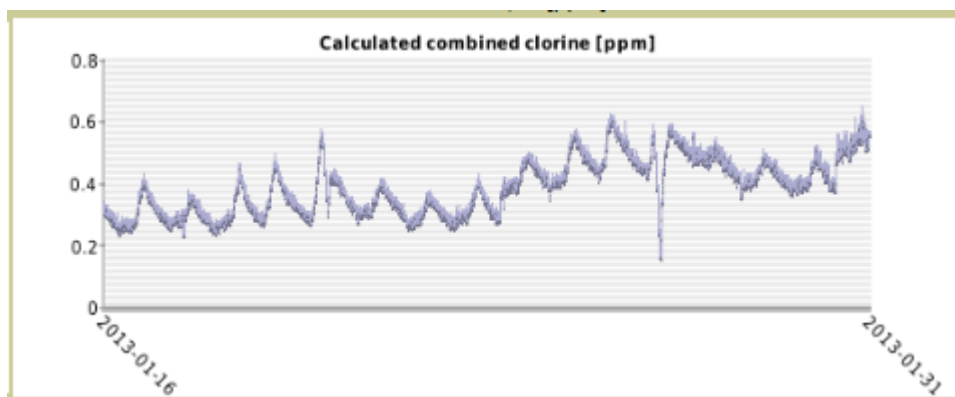
Figur 3.23 Frit klor målingens afhængighed af tiden ved lavt frit klor - tæt på 0 mg/l - og højt bundet klor (ca. 1,5 mg/l)

Som det fremgår er koncentrationen af frit klor tæt på nul(0) umiddelbart efter udtagning af prøven hvorefter der observeres en gradvis stigning i koncentrationen under henstand af kuvetten i måleinstrumentet. Koncentrationen af det falsk målte frit klor ses at ende omkring 1,2 mgCl<sub>2</sub>/l svarende til den målte monokloramin koncentration på samme tidspunkt. Dette indikerer således at monokloramin ved høje koncentrationer interfererer med frit klor målingen. Af online måledata for de forskellige bundet klor fraktioner ses koncentrationen af monokloramin under normal drift af varmtvandsbassinet imidlertid at være lav og der vil således ikke normalt forventes en interferens herfra.

### 3.4 Anvendelse af AMI Codes-II CC måleren til styring af teknologier til fjernelse af bundet klor

Oprindeligt var det tanken at der i projektet skulle gennemføres en afprøvning af AMI Codes-II CC instrumentet i forhold til styring af driften af den i Gladsaxe Svømmehal installerede UV-teknologi til fjernelse af bundet klor med henblik på energibesparelser. De målte daglige variationer i koncentrationen af bundet klor under drift af vandbehandlingsanlægget med UV-teknologien viste imidlertid at det installerede UV-anlæg ikke havde tilstrækkeligt med bundet klor fjernelseskapacitet i forhold til at tillade periodevis udkoblinger af anlægget for at spare strøm uden at det ville resultere i overskridelser af grænseværdien for bundet klor. Den helt grundlæggende forudsætning for periodevis at kunne udkoble teknologier til fjernelse af bundet klor er at de installerede teknologier er designet med hvis overkapacitet i forhold til den daglige dannelse af bundet klor i systemet.

I stedet for at gennemføre en egentlig afprøvning af AMI Codes-II CC til styring af teknologier til fjernelse af bundet klor vil princippet for denne anvendelse blive beskrevet i det følgende. Som det fremgår af nedenstående måledata for den daglige variation i bundet klor over en 14 dages periode fra januar 2013 observeres der typisk en stigning i bundet klor koncentrationen i løbet af dagen hvor bassinet er åbent for gæster og et fald i koncentrationen uden for åbningstid.



Figur 3.24 Loggede Bundet klor data januar 2013

Hvis et givet anlæg til reduktion af bundet klor havde tilstrækkelig overkapacitet til at håndtere den daglige produktion vil princippet i styringen bestå i fastholde koncentration af bundet klor inden for et defineret koncentrationsinterval omkring et set-punkt ved at ud- og tilkoble anlægget hvis koncentrationen af bundet klor bevæger sig ud over de definerede intervalgrænser. Ved anvendelse af UV-teknologi vil det således være muligt at anvende de automatisk målte bundet klor data til i perioder at slukke for UV-anlægget og udkoble den tilhørende cirkulationspumpe og derigennem spare strøm. Ved anvendelse af aktiv kul filtrering vil det tilsvarende være muligt at anvende de automatisk målte bundet klor data til at by-passe anlægget og udkoble cirkulationspumpen for strømbesparelse og den reducerede driftstid vil ligeledes øge levetiden af det aktive kul.

På et standard svømmebadsanlæg med sandfiltrering vurderes det umiddelbart at være muligt at reducere driftstiden for et UV-anlæg med en tilstrækkelig fjernelseskapacitet (3kW Mellemptryk) med omkring 50% ved anvendelse af online monitoring til styring af koncentrationen af bundet klor og sikring af opfyldelse af kravet på maksimalt 0,5 mg/l bundet klor som anført i Bekendtgørelse om svømmebadsanlæg m.v. og disses vandkvalitet. Dette vil svare til en estimeret årlig besparelse på 13.000 kWh eller omkring 16.000 DKK/år eksklusiv besparet pumpeudgift.

## 4. Konklusioner

Nærværende projekt har omhandlet afprøvning af en nyudviklet online måler til monitorering af frit- og bundet klor – AMI Codes-II CC fra SWAN Analytical Instruments - samt udvikling og demonstration af et WEB baseret datalognings- og datapræsentationssystem. Målet med projektet har været at etablere et solidt datagrundlag for vurdering af nøjagtighed, stabilitet og reproducerbarhed af målerens data i forhold til samtidige manuelle målinger og herunder vurdering af behovet for løbende kalibrering. Endvidere har det været målet at belyse målerens evne til at følge dynamiske variationer i koncentrationen af frit og bundet klor – herunder provokerede stigninger i koncentrationen af bundet klor ved tilsætning af ammoniumsalt – for at vurdere mulighederne for at anvende måleren til styring af såvel frit og bundet klor. På baggrund af projektets resultater kan det således konkludere at:

- Der er udviklet et WEB baseret datalogningssystem der via en kobling af logger til GSM og databank på nettet kan anvendes til grafisk datarepræsentation af de målte data fra AMI Codes-II CC instrumentet via et WEB-interface samt udtræk af rådata. Systemet markedsføres nu af CK Environment.
- AMI Codes-II CC instrumentet kan levere stabile reproducerbare måledata for frit og bundet klor under både lavklor og normal-klor niveauer i form af pæne kontinuerede datakurver uden betydelige korttidsfluktuationer i målesignalerne og med tydelig repræsentation af de variationer i frit og bundet klor koncentrationerne der hidrører fra klorstyring samt dannelse/fjernelse af bundet klor fra badebelastning og UV-anlæg mm.
- Manuelle frit og bundet klor målinger kan være behæftet med særdeles stor måleusikkerhed med konfidensintervaller der spænder over et stort interval hvis der ikke anvendes en stringent måleprocedure der omfatter at frit og bundet klor måles i separate kuvetter og at der anvendes de samme kuvetter til hhv. frit og bundet klor hver gang. Derudover bør manuelle målinger altid angives som et gennemsnit af tre separate målinger.
- Til trods for svingende kvalitet af manuelle målinger, vil overensstemmelsen mellem de automatiske og manuelle målinger være markant bedre, når AMI Codes-II CC instrumentet kalibreres løbende.
- En række faktorer relateret til driften af AMI Codes-II CC instrumentet blev identificeret som havende betydning for at sikre den mest optimale løbende kalibrering af instrumentet. Det var dog ikke muligt i løbet af projektperioden at komme helt til bunds i betydningen af de enkelte parametre, men der foreløbigt er opstillet følgende vejledning til sikring af en nøjagtig og stabil kalibrering af instrumentet:

- Kalibrer kun ved markante afvigelser mellem automatiske og manuelle målinger. Herunder skal kvaliteten af de manuelle målinger sikres ved anvendelse af en optimeret måleprocedure
- Anvend som minimum gennemsnit af tredobbelte manuelle bestemmelser af frit og bundet klor målt i separate kuvetter
- Kalibrer kun i tidsrum med stabile koncentrationer af frit og bundet klor i systemet
- Kalibrer **ikke** frit klor koncentrationen mens instrumentet udfører en bundet klor koncentrationsmåling
- Kalibrer **ikke** mens klordoseringen er i drift
- Sørg for at reagenserne til online instrumentet er fuldstændigt og korrekt opblandet
- Optimer målefrekvensen af de automatisk bundet klor målinger i forhold til dynamikken for at sikre en bedre kalibrering og styring af frit klor koncentrationen.

- Korttidstest med intensive målekampagner viser at der ved en omhyggelig kalibrering af instrumentet og udførelse af manuelle målinger kan opnås en særdeles god overensstemmelse mellem automatisk og manuelle målinger.
- Korttidstests med provokerede variationer i frit og bundet klor viste god overensstemmelse mellem manuelle og automatiske målinger og AMI Codes-II CC instrumentet var fuldt ud i stand til at opfange dynamikken i vandkvaliteten hvilket er afgørende for sammenspillet mellem instrumentet, bassinhydraulikken og styringen af klordoseringen.
- AMI Codes-II CC instrumentets evne til at opfange dynamikken i koncentrationen af bundet klor muliggør en styring af teknologier til fjernelse af bundet klor. Dette kan implementeres ved at foretage en styret ud- og tilkobling af anlægget på baggrund af de målte koncentrationer af bundet klor samt et defineret koncentrationsinterval omkring et set-punkt der afgør ud- og tilkoblingen af anlægget. En forudsætning for implementering af denne styring er at den installerede teknologi til fjernelse af bundet klor er designet med en hvis overkapacitet i forhold til den daglige dannelse af bundet klor i det givne svømmebadssystem.

# Litteratur

- /1/ SWAN Analytical Instruments: AMI Codes II CC; Version 4.50 and higher – Operators manual.
- /2/ Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Franson, M. A. H., American Public Health Association., American Water Works Association., & Water Environment Federation. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American Public Health Association.
- /3/ Shang, C. & Blatchley, E.R. (1999), Differentiation and Quantification of Free Chlorine and Inorganic Chloramines in Aqueous Solution by MIMS, Environ. Sci. Technol., 33, pp. 2218-2223
- /4/ Deborde, M. & von Gunten, U. (2008), Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review, Water Research, 42, pp. 13-51
- /5/ Li, J. & Blatchley, E.R. (2007), Volatile Disinfection Byproduct Formation Resulting from Chlorination of Organic-Nitrogen Precursors in Swimming Pools, Environ. Sci. Technol., 41, pp. 6732-6739
- /6/ Li, J. & Blatchley, E.R. (2009), UV Photodegradation of Inorganic Chloramines, Environ. Sci. Technol., 43, pp. 60–65
- /7/ Blatchley, E.R. & Cheng, M. (2010), Reaction Mechanism for Chlorination of Urea, Environ. Sci. Technol., 44, pp. 8529–8534
- /8/ Huang, Xin (Cindy), "Reactions between aqueous chlorine and ammonia : a predictive model" (2008). Civil Engineering Dissertations. Paper 4. <http://hdl.handle.net/2047/d10017227>







Naturstyrelsen  
Haraldsgade 53  
DK - 2100 København Ø  
Tlf.: (+45) 72 54 30 00

**[www.nst.dk](http://www.nst.dk)**