



Videreudvikling af innovativ UV-teknologi til sikring af den klorbiproduktfrie svømmehal

MUDP Rapport

Januar 2023

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Morten Møller Klausen,
Peter Vittrup Christensen,
Sebastian Gustafson,
Ultraaqua A/S

ISBN: 978-87-7038-472-8

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Summary	6
1. Indledning	7
2. Baggrund og formål	8
2.1 Dannelse af desinfektionsbiprodukter i svømmebadsvand	8
2.2 Projektets gennemførelse	9
3. Etablering af designgrundlag for UV oxidationsteknologi til TOC fjernelse i svømmebadsvand	10
3.1 Kvantitativ beskrivelse af tilførsel af organisk stof fra badende til bassinvand	10
3.1.1 Initiel forureningstilførsel	11
3.1.2 Kontinuerlig forureningstilførsel	11
3.1.2.1 Dykket kropsareal	15
3.1.3 Tilfældig forureningstilførsel	15
3.1.4 Personnormeret kulstoftilførsel	17
3.2 Reaktioner med klor	17
3.2.1 Reaktioner med organisk kulstof	18
3.2.2 Reaktioner med kvælstof	20
3.2.2.1 Uorganisk kvælstof	20
3.2.2.2 Organisk kvælstof	22
3.2.2.3 Bundet klor	23
3.3 Stoftilførsel fra andre kilder	23
3.3.1 Spædevandstilførsel	23
3.3.2 Klordosering	23
3.3.3 Syredosering	23
3.4 Stofoverførsel fra bassinoverflade til luft	23
3.4.1 Fordampning	23
3.4.2 Afgasning af opløste gasser	24
3.5 Nedbrydning af bundet klor med UV	25
3.6 Matematisk beskrivelse af avanceret oxidations process	26
3.7 Koncentrationsændring i bassin	28
3.8 Kalibrering af systemmodel	29
3.8.1 Kalibrering af CO ₂ masseoverførselskoefficient	29
3.8.2 Kalibrering af THM dannelse	30
3.8.3 Kalibrering af mineralisering af organisk stof med klor	30
3.8.4 Kalibrering af bundet klor dannelse	31
3.8.5 Kalibrering af avancerede oxidationsprocesser	32
4. Eksperimentelle undersøgelser af Vakuum-UV teknologien til nedbrydning af DOC og minimering af THM dannelse i svømmebadsvand	34
4.1 Karakterisering af forsøgsreaktor ved procesintegreret CFD modellering	35
4.2 Resultater af forsøg med Vakuum-UV processen til nedbrydning af DOC i svømmebadsvand samt karakterisering af biproduktdannelsepotential af behandlet vand	37

5.	Fuldskala test af VUV teknologi til behandling af svømmebadsvand	42
5.1	Implementering af VUV-teknologi i svømmebad	42
5.2	Modellering af vandkvalitet	42
5.3	Resultater	42
5.3.1	DOC målinger	42
5.3.2	THM målinger	43
6.	Eksperimentelle undersøgelser af Vakuum-UV teknologien til nedbrydning af THM og trikloramin i svømmebadsluft	45
6.1	Undersøgelser af luftrensning i svømmebad	45
6.1.1	Luftrensningssystem	45
6.1.2	Analysemetoder	46
6.1.2.1	Kvantitativ bestemmelse af trikloramin i luft	46
6.1.2.2	Kvantitativ bestemmelse af kloroform i luft	47
6.1.2.3	Kontinuerte målinger af kloroform og trikloramin	47
6.2	Resultater	47
6.2.1	Ozon	47
6.2.2	Kloroform (THM)	48
6.2.3	Trikloramin	50
7.	Konklusion	52
8.	Referencer	53

Summary

In swimming pools, chlorine is used as a disinfectant to reduce the risk of microbial infections and diseases. Apart from inactivating microorganisms, the added chlorine also reacts with organic and inorganic components in the pool water to form harmful chlorinated by-products such as chloroform and trichloramine. Although formed in the pool water the substances are transported into the air of the pool room, thereby exposing both bathers as well as employees and spectators.

In this project, the use of vacuum UV technology to mitigate the presence of chlorinated by-products is investigated both in air and water.

In order to better understand the complex formation processes and dynamics of the chlorinated by-products a mathematical model of a pool has been developed and calibrated to measured data. It effectively predicts the transformation of compounds introduced by the bathers into chlorinated by-products. The model has been utilized to design a vacuum UV reactor, which has been integrated in a full-scale water treatment system for a pool. Full-scale tests showed the predicted reduction in chlorinated by-product levels in the pool system.

A combined vacuum UV and low-pressure UV reactor was developed for treatment of air in a swimming pool facility. The reactor was installed in a pool facility and the performance monitored over several months. The test showed high removal rates of up to 90% of chlorinated by-products in the air passing the reactor.

The investigations performed on pool water and pool room air both showed substantial reductions in the levels of harmful chlorinated by-products. Thus, it was concluded that vacuum UV technology can be implemented into both water and air treatment systems to improve the quality of both thereby reduce the health issues related to chlorinated by-products in swimming pools.

1. Indledning

I 2012 blev den nye bekendtgørelse om svømmebadsanlæg m.v. og disses vandkvalitet vedtaget med en 5 års overgangsperiode med henblik på at give svømmebadene mulighed for at eksperimentere med nye teknologier til sikring af opfyldelse af de nye krav pr. 1. juli 2017. Særligt de nye vandkvalitetskrav med hensyn til maksimale koncentrationer af klorbiprodukterne bundet klor og trihalomethaner (THM) er blevet væsentligt skærpede i forhold til tidligere krav. Mange ældre og også nyere svømmebade er udfordret i forhold til opfyldelse af kravene og må forventes at skulle gennemføre en gennemgribende renovering for at undgå lukning, idet der ikke vil blive givet dispensationer. Særligt kravene til maksimale koncentrationer af THM, der dannes ved reaktion mellem klor og opløste organiske stoffer bliver en udfordring, idet der i mange nyere undersøgelser er vist, at koncentrationen af THM er særdeles dynamisk. THM koncentrationen følger typisk et variationsmønster, hvor koncentrationen falder fra åbningstid til lukketid på grund af udluftning forårsaget af badeaktiviteten, hvorefter den stiger i løbet af natten til en maksimal koncentration, der ofte overstiger kravværdierne lige før åbning. Nyere internationale forskningsresultater har øget forståelsen for denne dynamik. Sammenfattende viser forskningsresultaterne, at de løbende tilførte opløste organiske stoffer fra den menneskelige krop alene fjernes ved langsomme klorreaktioner, der betyder, at opløst organisk stof akkumulerer i løbet af åbningstiden. Efter bassinlukning fortsætter omdannelsen af det akkumulerede opløste organiske stof under samtidig dannelse af THM og andre flygtige organiske desinfektionsbiprodukter (DBP), der løbende stiger i koncentration i bassinvandet på grund af den reducerede udluftning uden badeaktivitet. Mange anlæg kan således have et reelt - men i dag ukendt behov for supplerende vandbehandling, der enten effektivt fjerner den dannede THM eller de opløste organiske stoffer, der er den direkte kilde til dannelse af THM og andre DBP for at sikre opfyldelse af de nye krav. Dertil kommer, at udluftningen af THM og andre DBP er den direkte kilde til forringet luftkvalitet i de indendørs svømmebade. Luftkvaliteten med hensyn til såvel temperatur, fugtighed og indhold af DBP er i sidste ende afgørende for de badenes oplevelser og personalets arbejdsmiljø og sundhed, men er et område, der endnu ikke er specifikt reguleret i den danske lovgivning. Med den nye forståelse for dynamikken i dannelsen af DBP i svømmebade ligger der imidlertid en teknologisk mulighed for at videreudvikle teknologier baseret på UV-lys, der allerede anvendes i svømmebadsbranchen. Videreudviklingen vil kunne sikre en løbende fjernelse af opløste organiske stoffer fra svømmebadsvand med henblik på at minimere dannelse af THM og andre DBP samt fjernelse af DBP fra den cirkulerende ventilationsluft med et forbedret bade- og arbejdsmiljø til følge. Denne teknologiske mulighed er undersøgt i nærværende projekt.

2. Baggrund og formål

Formålet med det her beskrevne projekt har været, via fokuseret udviklingsarbejde, at udvikle nye drifts- og designbetingelser for UV-teknologi til omsætning af akkumuleret opløst organisk stof og minimering af desinfektionsbiprodukt (DBP) dannelse i svømmebadsvand samt at udvikle ny innovativ UV-teknologi til nedbrydning af desinfektionsbiprodukter i den cirkulerende ventilationsluft. Slutteligt har det været formålet at udvikle et optimeret design for integrering af de udviklede UV-teknologier til samtidig minimering af DBP-dannelse i bassinvand og koncentration i halluft.

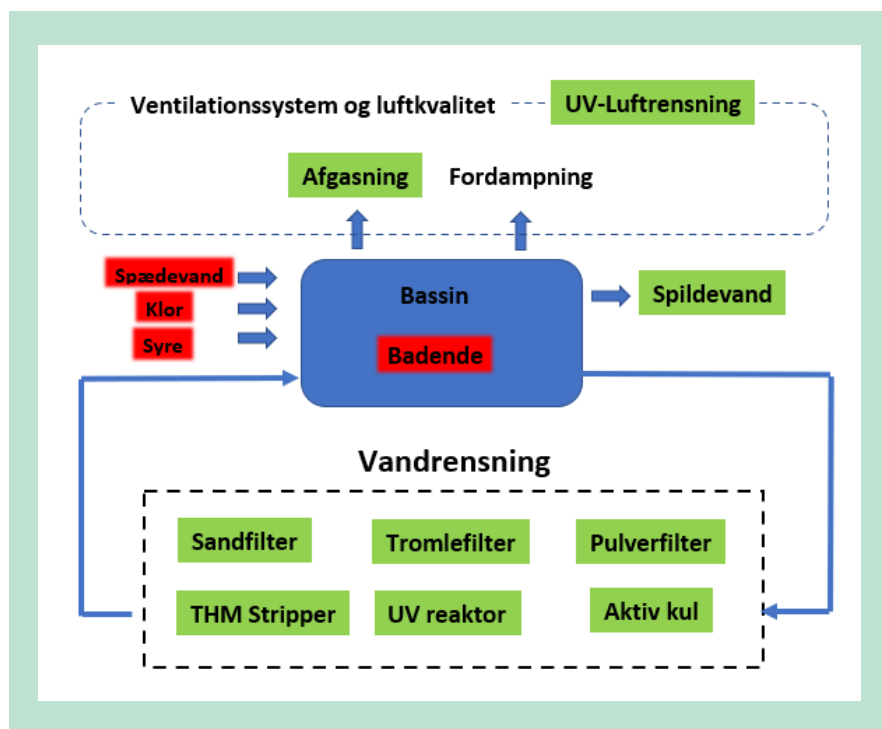
2.1 Dannelse af desinfektionsbiprodukter i svømmebadsvand

Dannelsen af klorerede desinfektionsbiprodukter (DBP) i svømmebade er særdeles kompleks og i dag ikke fuldt ud forstået. Grundlæggende sker biprodukt-dannelsen som følge af kemiske reaktioner mellem klor og de forureninger, der befinder sig direkte på de badendes hud, samt de forureninger, der frigives fra de badende, og som akkumulerer i systemet - i såvel bassin-vandet som i vandbehandlingssystemet. Den biprodukt-dannelse, der sker ved disse reaktioner, kan ikke undgås, og de dannede biprodukter skal således håndteres i vandbehandlingsanlægget, når bassinvandet recirkuleres.

Mange nyere undersøgelser har ligeledes vist, at koncentrationen af THM i svømmebade er særdeles dynamisk. Koncentrationen af THM følger typisk et variationsmønster, hvor koncentrationen falder fra åbningstid til lukketid på grund af afgang til halluften forårsaget af de badendes aktivitet, hvorefter den stiger i løbet af natten, på grund af reduceret afgang, til en maksimal koncentration, der ofte overstiger de gældende kravværdier lige før åbning. Nyere internationale forskningsresultater har øget forståelsen for denne dynamik. Sammenfattende viser forskningsresultaterne, at de løbende tilførte opløste organiske stoffer fra den menneskelige krop alene fjernes ved langsomme klorreaktioner, der betyder, at opløst organisk stof akkumulerer i løbet af åbningstiden. Efter bassinlukning fortsætter omdannelsen af det akkumulerede opløste organiske stof under samtidig dannelse af THM og andre flygtige organiske DBP, der løbende stiger i koncentration i bassinvandet på grund af den reducerede afgang uden badeaktivitet.

Med baggrund i denne forståelse for dynamikken i koncentrationen af opløst organisk stof og dannelsen af DBP i svømmebade ligger der således en teknologisk mulighed for at udvikle UV-baseret oxidationsteknologi til at sikre en løbende hurtig fjernelse af opløste organiske stoffer fra svømmebadsvandet, inden de omdannes til DBP, hvorved dannelsen af THM og andre flygtige DBP kan minimeres. Uagtet, at den UV-baserede oxidationsteknologi vil kunne nedbringe dannelsen af DBP markant, vil der stadig forekomme en dannelse fra eksempelvis reaktioner direkte på de badendes hud. Da de dannede DBP er flygtige, er afgangningen heraf den direkte kilde til forringet luftkvalitet i de indendørs svømmebade. Luftkvaliteten med hensyn til såvel temperatur, fugtighed og indhold af DBP er i sidste ende afgørende for de badendes oplevelser og personalets arbejdsmiljø og sundhed, men er et område, der endnu ikke er specifikt reguleret i den danske lovgivning. Med den nye forståelse for dynamikken i dannelsen af DBP i svømmebade ligger der imidlertid en teknologisk mulighed for at udvikle UV-teknologi til fjernelse af DBP fra den cirkulerende ventilationsluft med et forbedret bade- og ar-

bejdsmiljø til følge. En integrering af disse to UV-teknologier i det samlede svømmebadssystem, vil i sidste ende kunne resultere i et bademiljø, der stort set er fri for klorerede biprodukter.



FIGUR 1. Konceptuel model af et svømmebadsvandssystem med alle individuelle processer, der giver den resulterende vand- og luftkvalitet på et givet tidspunkt.

Systemfiguren illustrerer således alle de enkeltprocesser, der i et svømmebadsvandssystem i samspil, resulterer i en given vand- og luftkvalitet. De rødmarkerede processer indikerer processer, der tilfører stof til systemet, mens de grønmarkerede indikerer processer der kan anvendes til at fjerne stof fra systemet. I dag anvendes typisk et partikelfilter i form af sandfilter, tromlefilter eller pulverfilter, der har til formål at fjerne partikler fra vandet. Derudover anvendes der ofte enten UV eller aktivt kul til at reducere vandets indhold af bundet klor, der er betegnelsen for kvælstofholdige DBP. Ultraaqua anvender tromlefilter i kombination med sandfilter samt UV-reaktor. Endvidere har Ultraaqua udviklet en strippingsteknologi til at reducere THM-indholdet i vandet, hvilket også indgår i Ultraaquas standardkoncept. I det pågældende projekt vil der arbejdes med udvikling af teknologi til at reducere THM dannelsespotentialer i svømmebadsvandet i form af en udvidet UV reaktordesign, samt teknologi til reduktion af DBP i svømmebadsluft i form af UV-teknologi i ventilationssystemet.

2.2 Projektets gennemførelse

Projektet er gennemført af Ultraaqua A/S i perioden januar 2017 til juni 2022. Projektet har i perioden haft en række utilsigtede forsinkelser der dels har været forårsaget af en udtrædelse af Ultraaquas primære underleverandør fra projektet med deraf følgende reorganisering og reetablering af eksperimentelle faciliteter til projektets gennemførelse hos Ultraaqua. Derudover har det eksperimentelle arbejde været markant påvirket af COVID-19 pandemien i 2020-2022, der medførte en nedlukning af alle landets svømmebadsfaciliteter, der umuliggjorde en fortsættelse af det eksperimentelle arbejde med rigtigt svømmebadsvand og luft i en lang periode. I perioden med nedlukningen er der arbejdet mere teoretisk med de pågældende UV oxidationsteknologier, og der er gennemført eksperimentelt arbejde med kunstigt fremstillede vand- og luftmatricer, der har bidraget til en bedre planlægning af forsøg med de rigtige matricer.

3. Etablering af designgrundlag for UV oxidationsteknologi til Opløst Organisk Kulstof (DOC) fjernelse i svømmebadsvand

For at kunne udvikle en oxidationsteknologi til løbende hurtig fjernelse af opløst organisk kulstof og heraf følgende minimeret biproduktdannelse i svømmebadsvand er det afgørende, at der etableres et solidt vidensgrundlag for dynamikken i koncentrationen af opløst organisk kulstof i forskellige svømmebassintyper med forskellige badebelastningsscenarier. Med en solid matematisk systemmodel til beskrivelse af dynamikken i koncentrationen af opløst organisk kulstof og THM kan den nødvendige kapacitet af oxidationsteknologien til givne bassintyper og badebelastningssituationer fastlægges. Denne kapacitetsfastsættelse udgør således grundlaget for den videre udvikling af selve oxidationsprocessen. I de følgende afsnit gennemgås det arbejde, der er udført i forhold til at etablere den matematiske systemmodel samt resultater af det eksperimentelle udviklingsarbejde med selve oxidationsprocessen.

3.1 Kvantitativ beskrivelse af tilførsel af organisk kulstof fra badende til bassinvand

Bassin vandet i svømmehaller tilføres løbende forurenende komponenter fra badegæsterne. Disse komponenter har forskellig oprindelse, men stammer primært fra hud, hår, sved, urin og fæces. Andre svært kvantificerbare kilder vil være kosmetik og cremer mm. som de badende har anvendt. De stoffer, der tilføres via disse kilder, vil primært bestå af opløste organiske og uorganiske stoffer. mens partikler massemæssigt kun udgør en mindre del (mindre end 10 %) af den samlede stofmæssige belastning.

Generelt er der i litteraturen meget sparsom viden omkring forureningsprocesserne fra badende i svømmebade. Der er imidlertid igennem de seneste 5-10 år gennemført en række systematiske studier med fokus på at øge forståelsen af disse processer og herunder at kvantificere størrelsen af den menneskeskabte forureningstilførsel i svømmebassiner. Målet med disse har været at skabe et kvantitativt grundlag for beslutninger omkring tiltag, der kan medvirke til at minimere forureningen, og de afledte effekter denne har, på dannelsen og koncentrationen af klorerede biprodukter. Den viden, der er genereret heri, vil i det følgende blive sammenfattet med et fokus rettet mod en kvantitativ beskrivelse af tilførslen af opløst organisk kulstof fra badende således, at denne kan indgå i opsætning af en matematisk systemmodel til

beskrivelse af dynamikken i koncentrationen af opløst organisk stof og THM samt efterfølgende til kapacitetsfastsættelse af oxidationsteknologien.

Overordnet kan tilførslen af forurening til bassinvandet fra badegæster opdeles i tre kategorier – initial, kontinuerlig og tilfældig (Keuten et al., Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, 2014). Disse tre kategorier kan beskrives som følger.

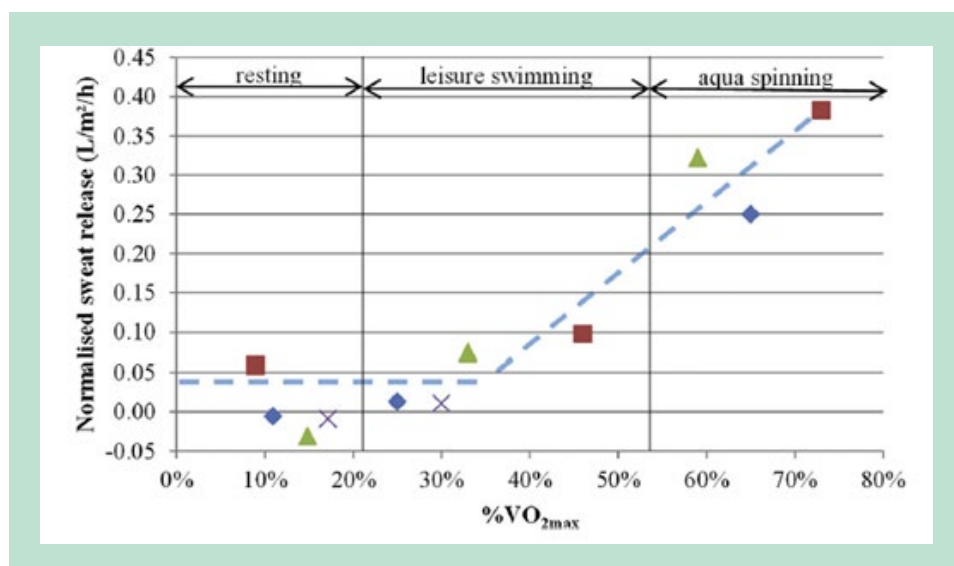
3.1.1 Initiel forureningstilførsel

Keuten et al, 2012 (Keuten et al., Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools, 2012; Keuten et al., Corrigendum to "Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools" [Water Res. 46 (11) (July 2012) 3682–3692], 2014) har på baggrund af standardiserede brusebadsforsøg samt forsøg i bruseafsnittene i tre svømmehaller defineret den initiale forureningstilførsel som svarende til stoffrigivelsen under de første 60 sekunder af et bad. Stoftilførslen inden for de første 60 sekunder er væsentligt hurtigere end i den efterfølgende tid ved længerevarende brusebad. Dette skyldes, at der på huden og i håret er ophobet og aflejret materiale der hurtigt skylles af ved kontakt med vand. Baseret på målinger af opløst organisk kulstof (DOC) er der estimeret en initiel opløst organisk kulstof tilførsel på 0,21 g/badende/minut.

Under antagelse af, at badegæsterne tager bad inden poolen tages i brug, vil dette bidrag ikke påvirke vandkvaliteten, og det udelades derfor i videre arbejde.

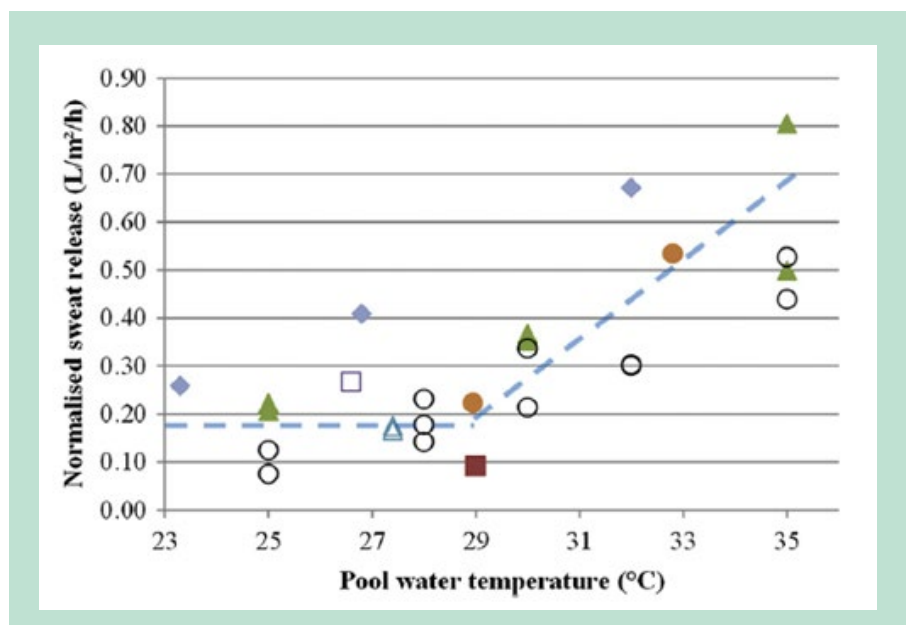
3.1.2 Kontinuerlig forureningstilførsel

Den kontinuerlige forureningstilførsel er defineret som den stoftilførsel, der sker i tiden efter den initielle stoftilførsel, med andre ord efter de første 60 sekunders badetid. Sved er en betydelig kilde til forurening i den kontinuerlige forureningsfase. Mængden af tilført stof vil således være særdeles afhængig af både bassintemperatur og de badendes aktivitetsniveau, da disse er afgørende for hastigheden af varmeoverførslen, der er den grundlæggende årsag til svedtransporten (Keuten et al., Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, 2014). Ved koldere bassintemperatur dæmpes opvarmningen af de badendes krop, og derved falder svedtransporten og dermed forureningstilførslen, mens det omvendte vil være tilfældet i varmere bassiner. Derudover afhænger svedtransporten ligeledes af de badendes aktivitetsniveau. Den kontinuerlige forureningstilførsel i svømmebade er således et kompliceret samspil mellem bassintemperatur og badeaktivitet. Denne sammenhæng er illustreret i de to nedenstående figurer fra (Keuten et al., Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, 2014).



FIGUR 2. Svedrate som funktion af aktivitetsniveau ved en bassintemperatur på 32 °C, gengivet fra (Keuten et al., Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, 2014).

Figur 2 viser den normaliserede svedrate i L/(m²·h) som funktion af aktivitetsniveau defineret som procent af den maksimale iltoptagelseshastighed VO_{2,Max} ved en bassintemperatur på 32 °C. Det ses, at ved et lavt aktivitetsniveau op til omkring 35 % af VO_{2,Max} er svedraten forholdsvis konstant på omkring 0,04 L/(m²·h). Ved et øget aktivitetsniveau over de 35 % af VO_{2,Max} stiger svedraten lineært med aktivitetsniveauet. Ovenstående sammenhæng er således unik for en given bassintemperatur. Sammenhængen mellem svedrate og bassintemperatur for et aktivitetsniveau over 60 % af VO_{2,Max} fremgår således af nedenstående figur fra (Keuten et al., Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, 2014).



FIGUR 3. Svedrate som funktion af bassintemperatur ved et aktivitetsniveau større end 60 % af VO_{2,Max}, gengivet fra (Keuten et al., Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, 2014).

Det ses, at op til en temperatur på omkring 29 °C er svedraten tilnærmelsesvis konstant. Ved øget bassintemperatur stiger svedraten tilnærmelsesvist lineært med bassintemperaturen.

Den relativt identiske sammenhæng mellem svedrate og henholdsvis badeaktivitet og bassin-temperatur betyder, at dataene i de to figurer kan kobles og skaleres og dermed anvendes til at generere et funktionsudtryk for sammenhængen mellem badeaktivitet og bassintemperatur:

$$r_{sweat} = 0.44 \frac{L}{m^2 \cdot h} \left(\begin{cases} 0.4091 & \text{for } T < 29 \text{ } ^\circ\text{C} \\ 0.1908 K^{-1} \cdot T_{pool} - 5.114 & \text{for } T \geq 29 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases} \right) \cdot \begin{cases} 0.0909 & \text{for } VO_{2,max} < 35\% \\ 0.0204 \cdot VO_{2,max} - 0.6285 & \text{for } VO_{2,max} \geq 35\% \end{cases}$$

Ligning 1

Denne funktion vil kunne bruges ingeniørmæssigt til et mere solidt design af vandbehandlingsanlæg til svømmebade, der er tilpasset den aktuelle forurening, når de kobles med koncentrationen af opløste stoffer og partikler i sved samt designdata for badebelastningen i et givet bassin. Med hensyn til den kemiske sammensætning af sved viser data i (Keuten et al., Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, 2014), at svedsammensætningen er tilnærmelsesvist uafhængig af aktivitetsniveauet, og de målte data med hensyn til urea, ammonium og totalt kvælstofindhold er sammenlignelige med tidligere rapporterede sved data med hensyn til total kvælstof. Udover urea og ammonium er kvælstofindholdet i sved også udgjort af en lang række af aminosyrer i større eller mindre koncentrationer, der sammen med urea også bidrager til den opløste organiske kulstofbelastning i svømmebade. I nedenstående tabel er data for de primære stoffer i sved sammenfattet med hensyn til deres koncentration samt bidrag til kvælstof og kulstofbelastningen i svømmebade (Harvey et al., 2010).

TABEL 1. Primære stofkomponenter i sved og deres kulstof- og kvælstofbidrag til svømmebads vand.

Primær stofkomponent i Sved	Koncentration i sved [M]	Kulstofkoncentration [mgC/L]	Kvælstofkoncentration [mgN/L]
Lactic acid	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$5,04 \cdot 10^2$	0
Pyruvic acid	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$6,48 \cdot 10^0$	0
Butyric acid	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	0
Acetic acid	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^0$	0
Hexanoic acid	$9,00 \cdot 10^{-7}$	$6,48 \cdot 10^{-2}$	0
Propionic acid	$3,50 \cdot 10^{-6}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	0
Isobutyric acid	$8,00 \cdot 10^{-7}$	$3,84 \cdot 10^{-2}$	0
Isovaleric acid	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$6,60 \cdot 10^{-2}$	0
Glucose	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^1$	0
Alanine	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^1$	$5,04 \cdot 10^0$
Arginine	$7,80 \cdot 10^{-4}$	$5,62 \cdot 10^1$	$4,37 \cdot 10^1$
Aspartic acid	$3,40 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^1$	$4,76 \cdot 10^0$
Citrulline	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^1$	$1,68 \cdot 10^1$
Glutamic acid	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^1$	$5,18 \cdot 10^0$
Glycine	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$9,36 \cdot 10^0$	$5,46 \cdot 10^0$
Histidine	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \cdot 10^1$	$2,18 \cdot 10^1$
Isoleucine	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^1$	$2,38 \cdot 10^0$
Leucine	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^1$	$2,94 \cdot 10^0$
Lysine	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^1$	$4,20 \cdot 10^0$
Ornithine	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^0$	$4,20 \cdot 10^0$
Phenylalanine	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^1$	$1,82 \cdot 10^0$
Threonine	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^1$	$6,30 \cdot 10^0$

Tryptophan	$5,50 \cdot 10^{-5}$	$7,26 \cdot 10^0$	$1,54 \cdot 10^0$
Tyrosine	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^1$	$2,38 \cdot 10^0$
Valine	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^1$	$3,50 \cdot 10^0$
Ammonia	$5,20 \cdot 10^{-3}$	0	$7,28 \cdot 10^1$
Uric acid	$5,90 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^0$	$3,30 \cdot 10^0$
Urea	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^2$	$2,80 \cdot 10^2$
Creatinine	$8,00 \cdot 10^{-5}$	$3,84 \cdot 10^0$	$3,36 \cdot 10^0$
Creatine	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$7,20 \cdot 10^{-1}$	$6,30 \cdot 10^{-1}$
Bicarbonate	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^2$ ¹	0
Total bidrag svedkomponenter		$9,61 \cdot 10^2$	$4,92 \cdot 10^2$

Udover udskillelse af sved afgiver huden ligeledes hudfedt, også kaldet sebum, under svømmning (Keuten et al., Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, 2014). Når huden affedtes, udskilles der hurtigt nyt sebum fra det såkaldte sebum reservoir i et forsøg på at gendanne fedtlaget på huden. Det nydannede sebum vaskes imidlertid også hurtigt af, og denne proces bevirker således, at sebum, ligesom svedkomponenterne, kontinuerligt afgives til svømmebadsvandet. Den gennemsnitlige afgivelse af sebum blev bestemt af Gardinier et al. (Gardinier, Gue'henneux, Latreille, Guino, & Tschachler, 2009) til at være 236 mg/(m²·h).

Sebum består af triglycerider, voksesterer, squalen og frie fedtsyrer, og sammensætningen fremgår af TABEL 2.

TABEL 2. Sammensætning af sebum.

Sebumkomponent	Andel [wt%]	Kulstofandel af molekyle [%]	Vægtet kulstofindhold [wt% C]
Squalene	10,3	87,6	9,0
Palmityl palmitate	19,4	79,9	15,5
Oleyl oleate	4,9	81,1	4,0
Tristearin	21,4	76,7	16,4
Triolein	10,7	77,3	8,3
Stearic acid	13,8	75,9	10,5
Oleic acid	13,8	76,5	10,5
Cholesteryl oleate	1,9	83,0	1,6
Cholesterol	3,9	83,8	3,3
Sum	100		79,0

Idet kulstof udgør 79 % af sebum (se TABEL 2) er kulstofbidraget fra sebum 186 mgC/(m²·h). Sammenlignes dette bidrag med kulstofbidraget fra sved ved en svedrate på 0.2 L/(m²·h) (svarende til en vandtemperatur på 29 °C og VO_{2,Max} over 60 %) er de to bidrag sammenlignelige, og hudfedt udgør dermed et betydende bidrag til den kontinuerlige tilførsel af DOC til bassinet.

¹ Dette bidrag til kulstoftilførselen er uorganisk og er derfor udeladt i summen af kulstofbidrag således denne udgør den organiske fraktion.

3.1.2.1 Dykket kropsareal

Da svedraten og sebumfrigivelsen er normeret til det dykkede kropsareal, er kendskab hertil nødvendigt for at kunne beregne den absolutte frigivelse. TABEL 3 viser typiske kropsarealer for voksne og børn, og ud fra en antaget fordeling af badegæster (50 % voksne og 50 % børn ligeligt fordel på køn) er et vægtet gennemsnitligt kropsareal bestemt. Denne værdi vil blive anvendt i de videre beregninger.

TABEL 3. Gennemsnitlig dykket kropsareal for grupper af badegæster.

	Mand	Kvinde	Barn på 10 år	Vægtet
Kropsareal [m ²]	1,786	1,504	1,072	1,358
Andel af gruppe [%]	25	25	50	-

3.1.3 Tilfældig forureningstilførsel

Ud over den initiale og kontinuerlige forureningstilførsel til svømmebadsvand kan der under anvendelse af bassinet også opstå pludselig (frivillig eller ufrivillig) frigivelse af forurening i form af urin, fæces, opkast mm. Den tilfældige forurening kan mængdemæssigt potentielt udgøre en stor andel af den samlede forurening, og i (Keuten et al., Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools, 2014) er der estimeret et ekstra kulstofbidrag per person på 659 mg C, hvis en person urinerer under anvendelse af bassinet. Urinerings vurderes at være den væsentligste kilde til tilfældig forureningstilførsel, da frekvensen er højere. Grundet den tilfældige karakter af urinerings er det mere vanskeligt at etablere en frigivelsesrate, end det var tilfældet for sved. Der findes dog en række studier, (Arnaud, 2016; Chowdhury, Alhooshani, & Karanfil, 2014; Judd & Bullock, 2003; Florentin, Hautemanière, & Hartemann, 2011; Cimetiere & De Laat, 2009; Gérardin, Cloteaux, & Midoux, 2015; Afifi & Blatchley III, 2015; De Laat et al., 2011; Weng, Li, & Blatchley III, 2012) der angiver værdier for den gennemsnitlige urineringsrate svarende til, at tilfældige kilder deles ud på alle badegæster. Et gennemsnit af de rapporterede værdier i de pågældende studier er 58 mL/(gæst·h). I et NASA studie (Putnam, 1971) er kompositionen af urin blevet undersøgt, og TABEL 4 opsummerer de komponenter, der er relevante for kulstof- og kvælstoftilførslen til svømmebadsvand.

TABEL 4. Primære stofkomponenter i urin og deres kulstof- og kvælstofbidrag til svømmebadsvand.

Primær stofkomponent i Urin	Koncentration i urin [M]	Kulstofkoncentration [mgC/L]	Kvælstofkoncentration [mgN/L]
Urea	$2,71 \cdot 10^{-1}$	$3,25 \cdot 10^3$	$7,59 \cdot 10^3$
Creatinine	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$5,98 \cdot 10^2$	$5,24 \cdot 10^2$
Hippuric Acid	$4,80 \cdot 10^{-3}$	$5,18 \cdot 10^2$	$6,72 \cdot 10^1$
Citric Acid	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^2$	0
Glucuronic Acid	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^2$	0
Uric Acid	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^2$	$1,18 \cdot 10^2$
Tyrosine	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^2$	$2,43 \cdot 10^1$
Creatine	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$8,53 \cdot 10^1$	$7,46 \cdot 10^1$
Glycine	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$8,63 \cdot 10^1$	$5,03 \cdot 10^1$
Phenols	$2,92 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^2$	0
Lactic Acid	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$8,59 \cdot 10^1$	0
Histidine	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$8,58 \cdot 10^1$	$5,01 \cdot 10^1$

Glutamic Acid	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$6,53 \cdot 10^1$	$1,52 \cdot 10^1$
Androsterone	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^2$	0
1-Methylhistidine	$8,57 \cdot 10^{-4}$	$7,20 \cdot 10^1$	$3,60 \cdot 10^1$
Imidazole Derivatives	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$7,67 \cdot 10^1$	$5,96 \cdot 10^1$
Glucose	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$4,24 \cdot 10^1$	0
Taurine	$8,19 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^1$	$1,15 \cdot 10^1$
Aspartic Acid	$6,39 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \cdot 10^1$	$8,94 \cdot 10^0$
Cystine	$2,85 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^1$	$7,98 \cdot 10^0$
Citrulline	$3,71 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^1$	$1,56 \cdot 10^1$
Threonine	$5,46 \cdot 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^1$	$7,64 \cdot 10^0$
Lysine	$3,93 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^1$	$1,10 \cdot 10^1$
Indoxylsulfuric Acid	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^1$	$3,42 \cdot 10^0$
m-Hydroxyhippuric Acid	$2,59 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^1$	$3,62 \cdot 10^0$
p-Hydroxyphenyl-Hydracrylic Acid	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$2,99 \cdot 10^1$	0
Aminoisobutyric Acid	$5,97 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^1$	$8,35 \cdot 10^0$
Inositol	$2,91 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^1$	0
Formic Acid	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^1$	0
Urobilin	$8,24 \cdot 10^{-5}$	$3,26 \cdot 10^1$	$4,61 \cdot 10^0$
Tyrosine	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^1$	$3,09 \cdot 10^0$
Pyruvic Acid	$4,09 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^1$	0
Asparagine	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^1$	$9,54 \cdot 10^0$
Tryptophan	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^1$	$4,46 \cdot 10^0$
Ketones (as Acetone)	$5,16 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^1$	0
Serine	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^1$	$4,66 \cdot 10^0$
Alanine	$3,65 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^1$	$5,11 \cdot 10^0$
Purine Bases	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^1$	$1,17 \cdot 10^1$
Proline	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^1$	$2,43 \cdot 10^0$
Arginine	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$8,27 \cdot 10^0$	$6,43 \cdot 10^0$
Ascorbic Acid	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$8,79 \cdot 10^0$	0
Oxalic Acid	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^0$	0
Bilirubin	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^1$	$1,58 \cdot 10^0$
Valine	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$7,68 \cdot 10^0$	$1,79 \cdot 10^0$
Phenylalanine	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^1$	$1,53 \cdot 10^0$
Allantoin	$8,54 \cdot 10^{-5}$	$4,10 \cdot 10^0$	$4,78 \cdot 10^0$
Oxoglutaric Acid	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$7,80 \cdot 10^0$	0
Leucine	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$9,05 \cdot 10^0$	$1,76 \cdot 10^0$
Guanidinoacetic Acid	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$5,23 \cdot 10^0$	$6,10 \cdot 10^0$
Isoleucine	$9,91 \cdot 10^{-5}$	$7,13 \cdot 10^0$	$1,39 \cdot 10^0$
Urobilinogen	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$5,69 \cdot 10^0$	$8,04 \cdot 10^{-1}$
Ethanolamine	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$3,54 \cdot 10^0$	$2,06 \cdot 10^0$
Guanidine	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$2,03 \cdot 10^0$	$7,11 \cdot 10^0$
Methionine Sulfoxide	$3,93 \cdot 10^{-5}$	$2,36 \cdot 10^0$	$5,51 \cdot 10^{-1}$
Dehydroascorbic Acid	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^0$	0
Ammonia	$2,74 \cdot 10^{-2}$	0	$3,83 \cdot 10^2$

Bicarbonate	$4,75 \cdot 10^{-3}$	$5,70 \cdot 10^{1-2}$	0
Carbonate	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{1-2}$	0
Total bidrag urinkomponenter	-	$6,55 \cdot 10^3$	$9,16 \cdot 10^3$

3.1.4 Personnormeret kulstoftilførsel

På baggrund af de publicerede data for sved- og urineringsrater samt koncentrationer af kulstof og kvælstof heri, kan der gennemføres beregninger af den personnormerede kulstoftilførsel.

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{badende} = r_{sweat} C_{i,sweat} + r_{urin} C_{i,urin} \quad \text{Ligning 2}$$

Eksempler herpå er angivet i nedenstående tabel ved en personbadetid på en time og forventet aktivitetsniveau for forskellige bassintyper.

TABEL 5. Personnormeret kulstofforurening i forskellige bassintyper og varierende badeaktivitet.

Bassintemperatur [°C]	Aktivitetsniveau [% af VO _{2,Max}]	Kulstoftilførsel [mgDOC/person/time]	Kvælstoftilførsel [mgN/person/time]
29	75%	849	642
34	45%	860	648
37	15%	734	583

Det er interessant, at den personnormerede tilførsel af opløst organisk kulstof og kvælstof er ens for et svømmebassin på 29 °C med forventet høj badeaktivitet og et varmtvandsbassin på 34 °C med en forventeligt væsentligt lavere badeaktivitet. Til trods for en høj temperatur på 37 °C i et typisk spa-bassin vil den forventeligt lavere badeaktivitet betyde, at svedhastigheden er reduceret, og den personnormerede tilførsel af opløst organisk stof vil være lavere end for både svømmebassin og varmtvandsbassin.

3.2 Reaktioner med klor

Svømmebadsvand indeholder klor i form af hypoklorit der har til formål at desinficere vandet og undgå vækst af særligt patogene mikroorganismer. Hypoklorit vil være i en pH-afhængig ligevægt som beskrevet af nedenstående reaktioner og således både være til stede i en protoneret og deprotoneret form samt i mindre grad som Cl₂ ved pH-værdier, der er relevante for svømmebade.



Ligevægtskonstanterne (K₁ og K₂) for disse processer beregnes som (Stefan, 2018):

$$pK_1 = \frac{982798}{T^2} - \frac{5485,7}{T} + 10,7484 \quad \text{Ligning 5}$$

² Dette bidrag til kulstoffilledningen er uorganisk og er derfor udeladt i summen af kulstofbidrag således denne udgør den organiske fraktion.

$$pK_2 = \frac{3000}{T} - 10,0686 + 0,0253T \quad \text{Ligning 6}$$

hvor T er den absolutte temperatur.

Klorspecierne i svømmebadsvandet reagerer ikke specifikt med de mikroorganismer de har til formål at ramme, men reagerer derimod med en lang række af de antropogene forureningskomponenter beskrevet i afsnit 2.1. Overordnet vil disse processer blive opdelt i reaktioner med organisk kulstof (afsnit 2.2.1) og kvælstof (afsnit 2.2.2).

3.2.1 Reaktioner med organisk kulstof

Som beskrevet ovenfor er det opløste organiske stof i svømmebade repræsenteret ved en række specifikke stoffer, der hver vil have en unik nedbrydningsreaktionskinetik og støkiometri med det frie klor. Nedbrydningen til CO₂ vil foregå i en række trin, der involverer en række mellemprodukter med hver deres reaktionskinetik og støkiometri med det frie klor. Da nedbrydningen af de enkelte stoffer til CO₂ således er relativt kompliceret, og de specifikke reaktionsveje ukendte, er det ikke muligt at simulere disse i detaljer, og derfor er den kvantitative beskrivelse af nedbrydningen af det opløste organiske stof simplificeret ved at opdele den samlede pulje af opløst organisk stof (DOC) i 4 funktionelle grupper:

DOC1: Langsamt reagerende organiske forbindelser

Denne gruppe består udelukkende af urea. Det er valgt at tilegne denne komponent en separat gruppe, da den dels forekommer i store koncentrationer og dels reagerer markant langsommere end de andre DOC komponenter.

DOC2: Organiske forbindelser med middel reaktionsratekonstant

Denne gruppe består af sebum. Da den kemiske sammensætning af sebum er markant anderledes end urin og sved (se afsnit 2.1), vil ratekonstanterne for reaktionen med klor være forskellige.

DOC3: Organiske forbindelser med høj reaktionsratekonstant, der ikke danner trihalomethan (THM)

Denne gruppe indeholder blandt andet organiske syrer og aminosyrer fra sved og urin. Komponenterne vil ikke direkte danne THM ved reaktioner med klor.

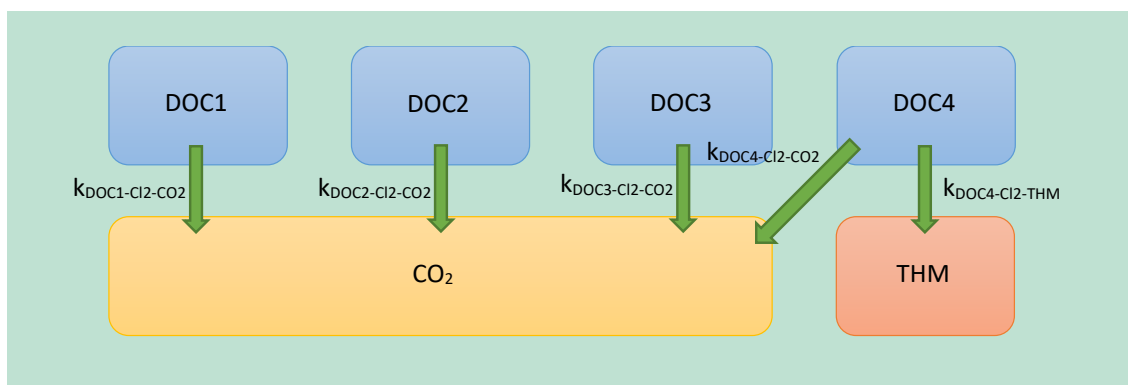
DOC4: Organiske forbindelser med høj reaktionsratekonstant, der kan danne trihalomethan (THM)

Denne gruppe er en undergruppe til gruppe DOC3 og indeholder blandt andet citronsyre og andre komponenter, der har et højt THM dannelsespotential. Komponenterne kan danne THM ved reaktion med klor.

DOC1 og DOC2 mængderne i sved og urin kan direkte identificeres ud fra TABEL 1, TABEL 2 og TABEL 4, hvorved den resterende mængde DOC udgør DOC3 og DOC4. Det er dog ikke muligt på forhånd at fastsætte, hvor stor en fraktion, der tilhører de to puljer, og fraktionen af denne samlede pulje, der tilhører DOC4 (f_{DOC4}) bliver derfor en kalibreringsparameter, der fastsættes i afsnit 2.8.2.

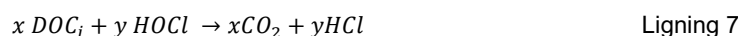
I FIGUR 4 fremgår en skematisk illustration, der viser de fire DOC puljer og deres reaktioner med klor. Det fremgår, at puljerne DOC1-DOC3 vil mineraliseres til CO₂ ved reaktionen med klor. I svømmebadsvandet ville denne omdannelse ske via adskillige delreaktioner med forskellige ratekonstanter, men i modellen er disse delreaktioner slået sammen til én, der beskrives med den effektive ratekonstant for hele processen. Der er dermed tale om en forsimpning, hvilket er nødvendigt for at gøre modellen operationel, da det i praksis ikke vil være muligt at kvantificere ratekonstanter for alle delreaktioner for alle specier.

DOC4 vil i modellen omdannes til THM. Den reelle reaktion med klor vil delvist danne THM og delvist CO₂, og forholdet mellem de to produkter vil afhænge af den kemiske sammensætning af det reagerende molekyle. I modellen simplificeres dette til en fiktiv DOC komponent, der udelukkende danner THM.



FIGUR 4. Skematisk illustration af klor-induceret omsætning af DOC i modellen.

Henfaldet af DOC til CO₂ via reaktionen med frit klor kan beskrives som en 2. ordens reaktion med nedenstående generelle reaktionsskema og hastighedsbeskrivelse, hvor *i* angiver en af de fire DOC undergrupper:



$$\frac{dC_{\text{DOC},i}}{dt} = -k_i \cdot C_{\text{DOC},i}^x \cdot C_{\text{HOCl}}^y \quad \text{Ligning 8}$$

Da koncentrationen af frit klor i svømmebadssystemer desuden er konstant og fastholdt via styringen, kan hastighedsbeskrivelsen yderligere simplificeres til en pseudo 1. ordens proces:

$$\left(\frac{dC_{\text{DOC},i}}{dt} \right)_{\text{reaktion}} = -k'_i C_{\text{DOC},i} \quad \text{Ligning 9}$$

Ved anvendelse af pseudo 1. ordensligningen kan der på baggrund af DOC måledata fra svømmebade beregnes et estimat på den effektive ratekonstant k'_{eff} ved forskellige bassintemperaturer. Denne k'_{eff} værdi vil dog være et udtryk for omsætningen af den samlede DOC pulje og således påvirket af k_1' , k_2' , k_3' og k_4' samt fordelingen mellem DOC puljerne. Den kan derfor ikke direkte anvendes i modellen, men idet det antages, at påvirkningen af temperatur er ens for alle reaktionerne, kan målinger af k'_{eff} ved forskellige temperaturer anvendes til at estimere parametre til at foretage en temperaturkorrigeret af ratekonstanten ved hjælp af Arrhenius ligningen. I de aktuelle måleprogrammer er $k'_{\text{eff}}(29^\circ\text{C})$ og $k'_{\text{eff}}(37^\circ\text{C})$ ved en frit klor koncentration på 0,6 mg/L som Cl₂ estimeret til henholdsvis 0,012 h⁻¹ og 0,021 h⁻¹. Dette er helt i overensstemmelse med kemiske reaktioners temperaturafhængighed, hvor hastighedskonstantens temperaturafhængighed kan beskrives ved Arrhenius ligningen:

$$k'(T) = A \cdot e^{-E_a/(R \cdot T)} \quad \text{Ligning 10}$$

hvor k er hastighedskonstanten [h⁻¹], T er den absolutte temperatur [K], A er en pre-eksponentiel faktor [h⁻¹], E_a er aktiveringsenergien for den kemiske reaktion [J/mol], R er den universelle gas konstant 8,314 J/(mol·K).

Arrhenius ligningen kan omskrives til følgende ved at tage den naturlige logaritme på begge sider:

$$\ln(k') = \frac{-E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(A) \quad \text{Ligning 11}$$

Heraf kan det ses, at et plot af $\ln(k')$ mod $1/T$ giver en ret linje, hvorudfra det er muligt at bestemme hastighedskonstanten ved forskellige temperaturer. I forhold til de ovenfor opnåede hastighedskonstanter for frit klors nedbrydning af opløst organisk stof ved de to temperaturer er der ved hjælp af et Arrhenius plot bestemt værdier af $A = 3,17 \cdot 10^7 \text{ h}^{-1}$ og $E_a = 54,5 \text{ kJ/mol}$. Under antagelse af, at aktiveringsenergien for reaktionen mellem klor og alle DOC fraktionerne er den samme, kan E_a udledt for reaktionen med den samlede pulje anvendes til temperatur-korrigerende af reaktionerne med de enkelte puljer med nedenstående udtryk.

$$\frac{k_T}{k_{T_0}} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad \text{Ligning 12}$$

Ved beregning af nedbrydningskonstanten ved andre frit klor koncentrationer kan de eksperimentelt bestemte nedbrydningskonstanter omregnes og estimeres ud fra et proportionalitetsprincip i forhold til klorkoncentrationen.

På baggrund af de ovenfor beskrevne data for person-specifik tilførsel af opløst organisk stof til svømmebadsvand samt nedbrydningskonstanter for den frie klors mineralisering af det opløste organiske stof er det således muligt matematisk at beskrive tilførslen og omsætningen af DOC i svømmebade i en given bassintype med en given belastning, temperatur og frit klor koncentration.

Ud over mineraliseringen af DOC ved reaktionen med klor, hvor produktet er CO_2 , vil en fraktion af det organiske kulstof (DOC4) ligeledes danne THM. For dannelsen af THM ved denne reaktion antages det, at støkiometrien svarer til dannelse af THM med citronsyre som precursor. Her har studier vist et støkiometrisk DOC:THM molforhold på 6/1 (Schlosser, 2018). Dette kan sammenfattes i nedenstående reaktionsligning:

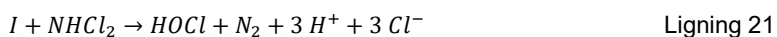


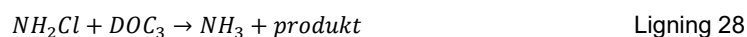
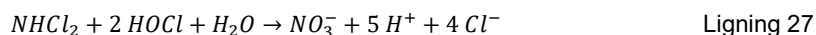
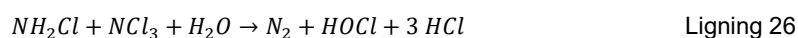
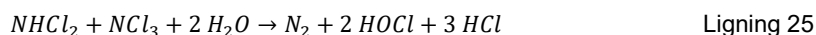
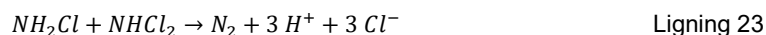
3.2.2 Reaktioner med kvælstof

Ud over reaktionerne med kulstof reagerer klore i vandet ligeledes med kvælstofholdige forbindelser så som ammonium, urea og aminosyrer. Reaktionerne med ammonium er velbeskrevet i litteraturen og vil blive gennemgået i afsnit 3.2.2.1. Reaktionerne med urea, aminosyrer og andre kvælstofholdige organiske forbindelser er mere komplicerede, da denne pulje udgøres af en lang række forbindelser (se TABEL 1 og TABEL 4). Reaktioner mellem klor og organisk kulstof bliver beskrevet i afsnit 3.2.1.

3.2.2.1 Uorganisk kvælstof

I svømmebadsvandet vil ammoniak (NH_3) udskilt fra badegæsterne reagere med hypoklorsyre (HOCl) gennem en række reaktioner som beskrevet nedenfor (Wahman, 2018).





Gennem dette reaktionssystem bliver ammonium omdannet til blandt andet mono-, di-, og tri-kloramin (NH_2Cl , $NHCl_2$ og NCl_3), hvilke udgør den uorganiske pulje af bundet klor (CC_{uorg}). I repræsenterer et uidentificeret monokloramin intermedat. Ligning 28 beskriver oxidationen af organisk stof med monokloramin, og det er her valgt at anvende DOC_3 puljen, da denne vil være lettest oxidérbar. Produktet af denne reaktion er ammonium og et delvist oxideret organisk molekyle, hvilket ved yderligere oxidation vil ende som CO_2 . Reaktionen svarer til Ligning 7 hvor $HOCl$ i stedet for NH_2Cl agerer som oxidant. Da koncentrationen af $HOCl$ vil være betragteligt større end NH_2Cl , og denne også er en stærkere oxidant, vil den effektive oxidation af organisk stof via Ligning 28 være ubetydelig sammenlignet med Ligning 7, og den reelle betydning af Ligning 7 vil derfor være fjernelse af monokloramin og ikke fjernelse af DOC .

I TABEL 6 fremgår ratekonstanter for Ligning 7-Ligning 28.

TABEL 6. Reaktionsrate og ratekonstanter for reaktioner mellem klor og ammonium.

Ligning nr.	Reaktionsrate (R)	Ratekonstant (k)	Enhed
13	$k_{13}[HOCl][NH_3]$	$6,6 \cdot 10^8 \cdot \exp(-1510/T)$	$[s^{-1}]$
14	$k_{14}[NH_2Cl]$	$1,38 \cdot 10^8 \cdot \exp(-8800/T)$	$[s^{-1}]$
15	$k_{15}[HOCl][NH_2Cl]$	$3,0 \cdot 10^5 \cdot \exp(-2010/T)$	$[s^{-1}]$
16	$k_{16}[NHCl_2]$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$[s^{-1}]$
17	$k_{17}[NH_2Cl]^2$	$1,05 \cdot 10^7 \cdot \exp(-2169/T)[H^+] +$ $4,2 \cdot 10^{31} \cdot \exp(-22144/T)[HCO_3^-] +$ $8,19 \cdot 10^6 \cdot \exp(-4026/T)[H_2CO_3^*]$	$[M^{-1}s^{-1}]$
18	$k_{18}[NHCl_2][NH_3][H^+]$	$6,0 \cdot 10^4$	$[M^{-2}s^{-1}]$
19	$k_{19}[NHCl_2][OH^-]$	$1,1 \cdot 10^2$	$[M^{-1}s^{-1}]$
20	$k_{20}[I][NHCl_2]$	$2,8 \cdot 10^4$	$[M^{-1}s^{-1}]$
21	$k_{21}[I][NH_2Cl]$	$8,3 \cdot 10^3$	$[M^{-1}s^{-1}]$
22	$k_{22}[NH_2Cl][NHCl_2]$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$[M^{-1}s^{-1}]$
23	$k_{23}[HOCl][NHCl_2]$	$6,0 \cdot 10^6[CO_3^{2-}] +$ $9,0 \cdot 10^4[OCl^-] +$ $3,28 \cdot 10^9[OH^-]$	$[M^{-1}s^{-1}]$
24	$k_{24}[NHCl_2][NCl_3][OH^-]$	$5,56 \cdot 10^{10}$	$[M^{-2}s^{-1}]$
25	$k_{25}[NH_2Cl][NCl_3][OH^-]$	$1,39 \cdot 10^9$	$[M^{-2}s^{-1}]$
26	$k_{26}[NHCl_2][OCl^-]$	$2,31 \cdot 10^2$	$[M^{-1}s^{-1}]$
27	$k_{27}[NH_2Cl][DOC_3]$	5,4	$[M^{-1}s^{-1}]$

Koncentrationsændringer af specie i forårsaget af reaktion n (i Ligning 14 - Ligning 28) beregnes som:

$$\left(\frac{dC_{i,n}}{dt}\right)_{reaktion} = -\alpha_{i,n}R_n \quad \text{Ligning 29}$$

hvor R er reaktionsraten, og α er en støkiometrikoefficient.

I ovenstående ligningssystem indgår flere pH-afhængige specier (NH_3 , HOCl , H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ og OH^-) og reaktionernes kinetik vil således være en funktion af bassinvandets pH, idet disse specier indgår i nedenstående ligevægtsreaktioner (ligevægte med HOCl er beskrevet i Ligning 3 - Ligning 6). H_2CO_3^* anvendes som summen af opløst CO_2 og H_2CO_3 .



Ligevægtskonstanter for reaktionerne i Ligning 30 - Ligning 33.

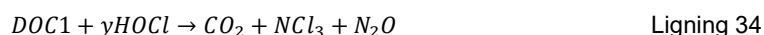
TABEL 7. Ligevægtskonstanter for Ligning 30 - Ligning 33.

Ligning nr.	Parameter	Udtryk	Enhed
27	pK_{27}	$1,03 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-2} - 9,21 \cdot 10^{-2} \cdot T + 27,6$	[M]
28	pK_{28}	$1,48 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-2} - 9,39 \cdot 10^{-2} \cdot T + 21,2$	[M]
29	pK_{29}	$1,19 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-2} - 7,99 \cdot 10^{-2} \cdot T + 23,6$	[M]
30	pK_{30}	$1,5 \cdot 10^{-4} \cdot T^{-2} - 1,23 \cdot 10^{-1} \cdot T + 37,3$	[M ²]

3.2.2.2 Organisk kvælstof

Ud over de hurtige reaktioner mellem klor og ammonium i vandet, vil der ligeledes forekomme langsommere reaktioner mellem klor og organiske kvælstofforbindelser (så som urea og aminosyrer).

Urea udgør per definition DOC1 puljen, og reaktionen med klor vil udover CO_2 (se Ligning 7) ligeledes producere klorede kvælstofforbindelser.



Det dannede lattergas vil ikke blive betragtet som specie i modellen. Under antagelse af en anden ordens reaktion kan ratekonstanten (k_{34}) baseret på middelværdier udledt fra (Wojtowicz, 2001; Blatchley III & Cheng, 2010) beregnes til $1040 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

De resterende organiske kvælstofholdige molekyler udgør en delmængde af DOC3 og vil bestå af en lang række forskellige molekyler, hvorfor en specifik beskrivelse af reaktionen med hver enkelt ikke er realistisk. I stedet betragtes de kvælstofholdige aminogrupeer på molekylerne som en samlet stofgruppe (N_{org}), der reagerer ens med klor under dannelse af en organisk kloreret kvælstofforbindelse kaldet CC_{org} (organisk bundet klor). Tilførslen af N_{org} fra bade-gæster udgøres af den samlede N tilførsel beskrevet i afsnit 2.1 fratrasket urea og ammonium for hvilke reaktionen er beskrevet ovenfor.



Ratekonstanten k_{28} vil blive fastlagt gennem kalibrering i afsnit 3.8.4.

3.2.2.3 Bundet klor

Bundet klor – betegnet CC (combined chlorine) – udgøres af en uorganisk fraktion (CC_{uorg}) bestående af mono-, di- og trikloramin samt en organisk fraktion (CC_{org}). Ved yderligere reaktion med klor vil den organiske fraktion omdannes til trikloramin og dermed overgå til den uorganiske fraktion:



Ratekonstanten k_{29} vil blive fastlagt gennem kalibrering i afsnit 3.8.4.

3.3 Stoftilførsel fra andre kilder

3.3.1 Spædevandstilførsel

Der fjernes løbende vand fra bassinet grundet overslæb, fordampning og anvendelse af bassinvand til skyl af filtre. For at opretholde en konstant vandmængde i systemet tilsættes spædevand fra drikkevandsforsyningen. Overslæb kan betragtes som en konstant fjernelse i åbningstiden, mens filterskyl kun forekommer periodevis. Fordampning behandles separat i afsnit 3.4.1. Det mistede vand indeholder de komponenter, der findes i bassinvandet, mens spædevandet indeholder de komponenter, der findes i drikkevandet. Dette medfører således en koncentrationsændring i bassinet, som kan beskrives med nedenstående ligning:

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{spædevand} = \frac{Q_{overslæb} + Q_{filterskyl}}{V_{bassin}} \cdot (C_{spædevand} - C_i) \quad \text{Ligning 37}$$

3.3.2 Klordosering

For at opretholde en konstant klorkoncentrationen i bassinvandet, tilsættes der løbende klor for at modvirke klorforbruget (se afsnit 2.2). Klor tilsættes typisk på en af følgende måder:

- Dosering af NaOCl opløsning
- Dosering af NaOCl fremstillet på stedet ved klorelektrolyse i membranadskilt celle
- Dosering af NaOCl fremstillet på stedet ved klorelektrolyse uden membranadskilt celle

Da der i de tilsatte klorprodukter forefindes klorid, vil dette ligeledes blive tilsat bassinvandet. Indvirkningen på bassinvandets sammensætning kan beskrives som følger:

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{klor} = \frac{Q_{klor}}{V_{bassin}} \cdot (C_{i,klor} - C_i) \quad \text{Ligning 38}$$

3.3.3 Syredosering

Doseringen af klor til bassinvandet giver anledning til en pH-stigning, da klorprodukterne i større eller mindre grad er basiske. For at holde konstant pH i bassinvandet tilsættes en syre – ofte HCl eller H_2SO_4 . Indvirkningen på bassinvandets sammensætning kan beskrives som følger:

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{syre} = \frac{Q_{syre}}{V_{bassin}} \cdot (C_{i,syre} - C_i) \quad \text{Ligning 39}$$

3.4 Stofoverførsel fra bassinoverflade til luft

Da en række stoffer, der forefindes i svømmebadsvandet er flygtige, er det relevant at inkludere masseoverførsel fra vand til luft i modellen.

3.4.1 Fordampning

Fordampning af vand til luft i et svømmebad er af betydning for bassinvandets sammensætning, da der som følge af fordampningen tilsættes spædevand fra drikkevandsforsyningen. I

modsatning til beskrivelsen af spædevandtilførsel i forbindelse med overslæb og skyllevand, fjernes der ved fordampning ingen stoffer sammen med det mistede vand. Indvirkningen på bassinvandets sammensætning kan derfor beskrives således:

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{fordampning} = \frac{Q_{fordampning}}{V_{bassin}} \cdot C_{i,spædevand} \quad \text{Ligning 40}$$

Fordampningsraten (E) kan bestemmes ud fra Shah ligningerne (Shah, 2014). For et ubenyttet bassin er fordampningsraten E_0 den største af E_{01} og E_{02} , der repræsenterer henholdsvis naturlig konvektion og fordampning drevet af luftflow:

$$E_{01} = 9,72 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s} \rho_w (\rho_r - \rho_w)^{1/3} (W_w - W_r) \quad \text{Ligning 41}$$

$$E_{02} = 1,389 \cdot 10^{-8} \frac{s}{m} (p_w - p_r) \quad \text{Ligning 42}$$

hvor ρ_w er densiteten af luft mættet med vanddamp ved bassin temperatur, ρ_r er densiteten af luft ved halluftens fugtighed og temperatur, W_w er den specifikke fugtighed af luft mættet med vanddamp ved bassin temperatur, W_r er den specifikke fugtighed af luft ved halluftens fugtighed og temperatur, p_w er partialtrykket af vanddamp i luft mættet med vanddamp ved bassin temperatur og p_r er partialtrykket af vanddamp i luft ved halluftens fugtighed og temperatur.

Når bassinets overflade forstyrres af badende, øges fordampningen med en faktor som beskrevet i Ligning 43.

$$\frac{E_{occ}}{E_0} = 1,9 - 21 \frac{m^3}{kg} (\rho_r - \rho_w) + 5,3 m^2 N^* \quad \text{Ligning 43}$$

hvor E_{occ} er fordampningsraten i bassinet med badende og N^* er badende per bassinareal.

Fordampningsflowet $Q_{fordampning}$ kan bestemmes som:

$$Q_{fordampning} = E_{occ} A_{bassin} \quad \text{Ligning 44}$$

3.4.2 Afgasning af opløste gasser

Masseoverførselshastigheden af en gas fra vand til luft kan matematisk beskrives ved Ficks 1. diffusionslov:

$$J = -\frac{D}{dx} \cdot dC \quad \text{Ligning 45}$$

Hvor J er gas fluxen [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$], D er den molekylære diffusionskoefficient for gassen [m^2/s], dx er tykkelsen af det laminare grænselag i kontaktfladen mellem gas og væske, hvorover gastransporten finder sted [m], og dC er koncentrationsforskellen mellem vandet og ligevægtskoncentrationen i vandet ved det aktuelle gas partialtryk i luften. I alle praktiske anvendelser af Ficks 1. lov betegnes D/dx ofte som overførselskoefficienten k [m/s], da dobbeltlagstykkelsen i praksis er meget vanskelig at måle. I mange sammenhænge er det ligeledes ikke muligt at bestemme k , og Ficks 1. lov omskrives ofte i forhold til det givne systems grænsefladeareal til volumen forhold, hvorved fluxen J omskrives til den resulterende koncentrationsændring:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dC_{i,water}}{dt}\right)_{afgasning} &= -k_i \cdot \frac{A_{pool}}{V_{pool}} \cdot (C_{i,water} - K_{H,i} C_{i,Air}) \\ &= K_{L,i} a_i \cdot (C_{i,water} - K_{H,i} C_{i,Air}) \end{aligned} \quad \text{Ligning 46}$$

Her betegnes $K_{L,i}$ som den samlede masseoverførselskoefficient [s^{-1}].

Kendes k eller $K_{L,i}$ for et givet stof i systemet kan der på baggrund af stoffernes diffusionskoefficienter estimeres værdier for andre stoffer i samme system.

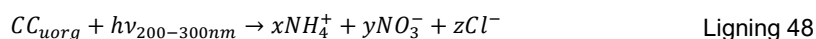
$$\frac{k_{stof1}}{k_{stof2}} = \frac{K_L a_{stof1}}{K_L a_{stof2}} = \left(\frac{D_{stof1}}{D_{stof2}} \right)^n \wedge 0,5 \leq n \leq 1 \quad \text{Ligning 47}$$

n er en koefficient, der kan antage værdier mellem 0,5 og 1 afhængig af den model, der anvendes til at beskrive gas-væske masseoverførslen. En værdi på 0,5 er gældende for den såkaldte penetrationsmodel, og 1 er gældende for film-diffusionsmodellen. I langt de fleste praktiske situationer vil film-diffusionsmodellen beskrive observerede data tilfredsstillende, og denne er således anvendt i den matematiske systemmodel.

Ved benyttelse af bassinet forstyrres overfladen, og som var tilfældet for fordampning øges ligeledes masseoverførslen af opløste gasser. Forstærkningsfaktoren beskrevet i Ligning 43 kan anvendes til at beregne den øgede masseoverførsel.

3.5 Nedbrydning af bundet klor med UV

UV-lys i bølglængdeområdet 200-300 nm kan anvendes til at nedbryde bundet klor ved fotolyse. For den uorganiske fraktion (CC_{uorg}) er følgende kvælstofprodukter af fotolysen identificeret (Li & Blatchley III, 2009): NH_4^+ , N_2O , NO_2^- og NO_3^- . Da modellen ikke inkluderer N_2O som specie ses der bort fra dette produkt. Endvidere vil NO_2^- hurtigt oxideres til NO_3^- af klor og dette bidrag regnes derfor med som NO_3^- . En del af den fraspaltede klor vil ende som klorid, mens en mindre del danner klorradikaler, der hurtigt vil reagere videre. Da skæbnen af disse radikaler er ukendt, antages at alt klor ender som klorid. Reaktionen fremgår af Ligning 48.



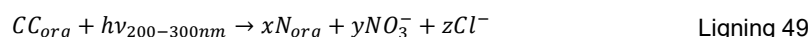
Fordelingen mellem disse produkter er afhængig af den fotolyserede specie og bassinvandets pH og fremgår af TABEL 8 (Li & Blatchley III, 2009).

TABEL 8. Fordeling af fotolyseprodukter fra uorganisk bundet klor.

CC_{uorg} specie	pH	x	y	z
NH_2Cl	6,5	0,168	0,490	1
	7,5	0,055	0,541	1
	8,5	0,147	0,651	1
$NHCl_2$	6,5	0	0,154	2
	7,5	0	0,042	2
NCl_3	6,5	0	0,960	3
	7,5	0	0,650	3
	8,5	0	0,700	3

Typisk vil bassinvandets pH-værdi være i intervallet 6,5-8,5 hvorved x og y kan interpoleres for pH-værdier, der ikke er sammenfaldende med værdier fra TABEL 8.

Der findes ingen tilsvarende studier for den organiske fraktion af bundet klor, men det antages, at der her eksisterer en tilsvarende fordeling således, at følgende gælder:



x, y og z værdier antages at svare til monokloramin.

Ved hjælp af fundamental fotokemisk teori kan det vises, at fotolysehastighedskonstanten k_{uv} [s^{-1}] for monokromatisk lys ved bølglængden λ kan beskrives ved følgende udtryk:

$$k_{UV,i} = \Phi_i E_{p,\lambda,avg} \varepsilon_{\lambda,i} \ln(10) = \Phi_i \frac{E_{\lambda,avg}}{U_{\lambda}} \varepsilon_{\lambda,i} \ln(10) \quad \text{Ligning 50}$$

hvor Φ er kvanteudbyttet for fotolyseprocessen [mol/einstein], $E_{p,\lambda,avg}$ er den volumen gennemsnitlige fotonbaserede lysintensitet i UV-reaktoren ved bølglængden λ [einstein/(s·m²)], $\varepsilon_{\lambda,i}$ er den moleære absorptionskoefficient for den givne lysabsorberende specie ved bølglængden λ [m²/mol], $E_{\lambda,avg}$ er den volumen gennemsnitlige energibaserede lysintensitet i UV-reaktoren ved bølglængden λ [W/m²] og U_{λ} er energien i en foton ved bølglængden λ [J/einstein]. Faktoren $\ln(10)$ anvendes for at omregne absorptionskoefficienten fra dekadisk til naturlig-eksponentielt aftagende lysintensitet med afstand fra UV-lyskilden.

I TABEL 9 fremgår værdier af relevante fotokemiske værdier til beregning af fotolyseratekonstanten for uorganiske bundet klorforbindelser (Li & Blatchley III, 2009).

TABEL 9. Fotolyse parametre for uorganiske bundet klor forbindelser.

CC _{uorg} specie	λ [nm]	ε_{λ} [m ² /mol]	Φ [mol/einstein]
NH ₂ Cl	222	22,1	3,46
	254	38,8	0,62
	282	7,8	0,21
NHCl ₂	222	112,6	2,26
	254	14,2	1,8
	282	22,1	2,25
NCl ₃	222	493,8	0,58
	254	36,7	1,85
	282	5,4	9,5

Med udgangspunkt i Ligning 50 og TABEL 9 kan fotolyseratekonstanten beregnes for en given reaktor med kendt volumen gennemsnitlig lysintensitet. Da der anvendes mellemtryks UV-lamper, der udsender et bredt spektrum i UV-området, inddeles den anvendte lysintensitet i intervallerne [200nm;237nm], [237nm;260nm] og [260nm;300nm].

Da den organiske fraktion af bundet klor består af en lang række forskellige og ofte ikke-identificerede forbindelser er det ikke muligt at anvende den samme fundamentale tilgang til bestemmelse af fotolyseratekonstant som anvendes til den uorganiske fraktion. Derfor er udført en række forsøg i en 3 kW UV-reaktor på en lang række kunstigt fremstillede organiske bundet klor forbindelser, hvilket har resulteret i en gennemsnitlig ratekonstant for denne pulje svarende til 0,2198 s⁻¹. For UV-reaktorer med anden effekt skales fotolyseratekonstanten med en faktor svarende til den relative effekt.

Fotolyseratekonstanten beskriver fotolyseprocessen i UV reaktoren og ikke bassinet, hvorfor der i nedenstående omsætningsudtryk tages højde for opholdstid i UV reaktoren ($t_{res,UV}$ samt flowet herigennem (Q_{UV}).

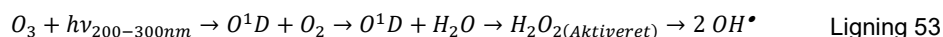
$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{UV} = \frac{Q_{UV}}{V_{pool}} C_i (e^{(-k_{UV,i} t_{res,UV})} - 1) \quad \text{Ligning 51}$$

3.6 Matematisk beskrivelse af avanceret oxidations process

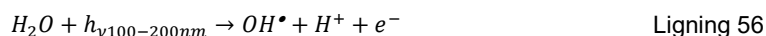
En såkaldt Avanceret Oxidations Proces (AOP) er karakteriseret ved en dannelse af OH-radikaler (OH•), der er en af de mest reaktive oxidanter, der teknisk set kan dannes til fjernelse af organiske forureninger i vand. OH-radikaler reagerer uselektivt med meget høje reaktionshastigheder med langt de fleste organiske stoffer, hvilket gør processerne velegnet til vandbe-

handling, hvor der ofte er en kompleks sammensætning af organiske molekyler. Hydroxylradikalerne virker som initiator for en kæderække af radikalreaktioner, der ultimativt kan føre til en fuldstændig mineralisering af de organiske stoffer til CO₂, vand og salte. På grund af hydroxylradikalets uselektivitet vil der opstå konkurrence fra den øvrige vandmatrix om reaktion med radikalerne, og det er velkendt, at en række forbindelser, under ét kaldet radikal scavengers, er i stand til at hæmme de ønskede processer, der finder sted i AOP, idet de forbruger en vis fraktion af de genererede hydroxylradikaler.

Dannelse af OH-radikaler ved UV baserede fotolyse processer kan ske ved anvendelse af en række forskellige hjælpestoffer kaldet initiatorer hvoraf de mest kendte er ozon, brintoverilte og klor. Dannelse af OH-radikaler ud fra disse sker, fordi disse stoffer absorberer lys i hele UV-C bølgelængde-intervallet fra 200-300 nm og fotolyses under dannelse af OH-radikaler. Simple reaktionsskemaer for disse processer er vist nedenfor:



Imidlertid findes der et kemikaliefrit alternativ med anvendelse af særlige UV-lamper der emitterer en betydelig del af deres UV-lys ved bølgelængder under 200nm – såkaldt Vakuump-UV lys (VUV). Lys med bølgelængder under 200nm har et tilstrækkeligt højt energiindhold til, at det er i stand til at fotolysere vandmolekyler under dannelse af OH-radikaler - hvorved vand fungerer som initiator - jf. nedenstående forsimplede reaktionsskema:



De dannede OH-radikalers initiale reaktion med organiske stoffer er typisk karakteriseret ved en 2. ordens hydrogenabstraktions-reaktion som vist via nedenstående generelle reaktionsligning:



2. ordens reaktionskinetikken for denne reaktion med hensyn til henfaldet af RH til R[•] er givet ved nedenstående udtryk:

$$\frac{d[RH]}{dt} = -k_{OH,RH} \cdot [RH] \cdot [OH^{\bullet}] \quad \text{Ligning 58}$$

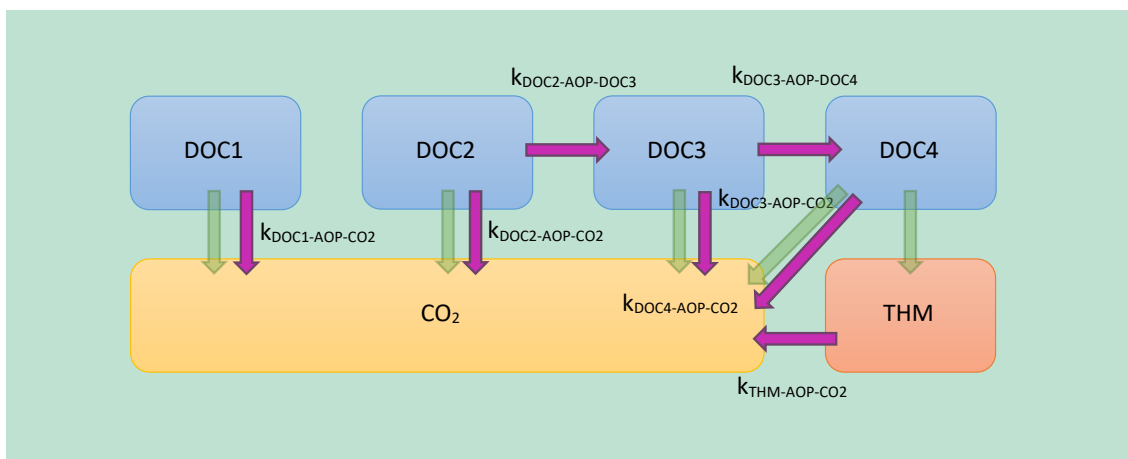
hvor k_{OH,RH} er den elementære 2. ordens reaktionshastighedskonstant for reaktionen mellem OH[•] og RH i [M⁻¹s⁻¹]. 2. ordens reaktionshastighedskonstanten for reaktionen mellem OH[•] og de fleste organiske stoffer ligger i størrelsesordenen 10⁸-10¹⁰ [M⁻¹s⁻¹], hvilket er særdeles hurtigt og tæt på diffusionsbegrænset. Grundet de meget høje 2. ordens reaktionshastighedskonstanter for OH-radikalets reaktioner vil koncentrationen af OH-radikaler i væsken være tæt på konstant og særdeles lav – typisk i intervallet 10⁻⁸-10⁻¹² [M] og omdannelsen af RH til R[•] i en AOP proces kan dermed simplificeres til en pseudo 1. ordens nedbrydning:

$$\frac{d[RH]}{dt} = -k'_{OH,RH} \cdot [RH] \quad \text{Ligning 59}$$

hvor

$$-k'_{OH,RH} = -k_{OH,RH} \cdot [OH^{\bullet}] \quad \text{Ligning 60}$$

Reaktionen mellem OH radikal og organisk stof vil ultimativt resultere i en mineralisering af det organiske stof som tidligere beskrevet for reaktionen med klor (Ligning 7). Dog vil der ligeledes kunne forekomme delvis nedbrydning og oxidation af organisk stof, hvorved det omdannes fra en pulje til en anden. Disse reaktioner er skitseret i FIGUR 5.



FIGUR 5. Skematisk illustration af AOP induceret omsætning af DOC i modellen. De lilla pile viser AOP drevne processer hvorimod de grønne viser de klor drevne processer (se FIGUR 4).

I UV-AOP reaktoren vil dannelsen af OH radikaler være afhængige af fotolyseraten af den initiator, der danner radikalerne (se Ligning 52 - Ligning 56). Her gælder at:

$$\beta \frac{d[OH^\bullet]}{dt} = -\frac{dC_{ini}}{dt} = k_{UV-AOP,ini} C_{ini} = \Phi_{ini} \frac{E_{\lambda,avg}}{U_\lambda} \epsilon_{\lambda,ini} \ln(10) C_{ini} \quad \text{Ligning 61}$$

hvor β er en støkiometrisk koefficient, Φ_{ini} er kvanteudbyttet af radikaler for fotolyseprocessen [mol/einstein], $\epsilon_{\lambda,ini}$ er den moleære absorptionskoefficient for den givne initiator ved bølgelængden λ [m²/mol], $E_{\lambda,avg}$ er den volumen gennemsnitlige energibaserede lysintensitet i UV-reaktoren ved bølgelængden λ [W/m²] og U_λ er energien i en foton ved bølgelængden λ [J/einstein]. Faktoren $\ln(10)$ anvendes for at omregne absorptionskoefficienten fra dekadisk til naturlig-eksponentielt aftagende lysintensitet med afstand fra UV-lyskilden.

Da pseudo 1.ordens ratekonstanten for reaktionen med organisk stof er afhængig af OH radikale koncentrationen (se Ligning 60), vil denne ligeledes være afhængig af produktionen heraf (se Ligning 61). Hermed bliver ratekonstanten ligeledes en funktion af reaktorstørrelse samt type og koncentration af initiator.

Raten for radikal induceret mineralisering og omdannelse af opløst organisk stof i en given UV-AOP reaktor beskrives ved henholdsvis:

$$\left(\frac{dC_{DOC,i}}{dt}\right)_{AOP,1} = \frac{Q_{AOP}}{V_{pool}} C_{DOC,i} (e^{(-k_{DOC,i,AOP,CO_2} t_{res,AOP})} - 1) \quad \text{Ligning 62}$$

$$\left(\frac{dC_{DOC,i}}{dt}\right)_{AOP,2} = \frac{Q_{AOP}}{V_{pool}} C_{DOC,i} (e^{(-k_{DOC,i,AOP,DOC,i+1} t_{res,AOP})} - 1) \quad \text{Ligning 63}$$

$$\frac{dC_{THM}}{dt} = \frac{Q_{AOP}}{V_{pool}} C_{THM} (e^{(-k_{THM,AOP,CO_2} t_{res,AOP})} - 1) \quad \text{Ligning 64}$$

3.7 Koncentrationsændring i bassin

Foregående afsnit har beskrevet indflydelsen af reaktioner og processer på koncentrationen af specier i bassin vandet. Den samlede koncentrationsændring kan på baggrund heraf beskrives som:

$$\frac{dC_i}{dt} = \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{badende} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{reaktion} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{spædevand} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{klor} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{syre} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{fordampning} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{afgasning} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{UV} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{AOP} \quad \text{Ligning 65}$$

3.8 Kalibrering af systemmodel

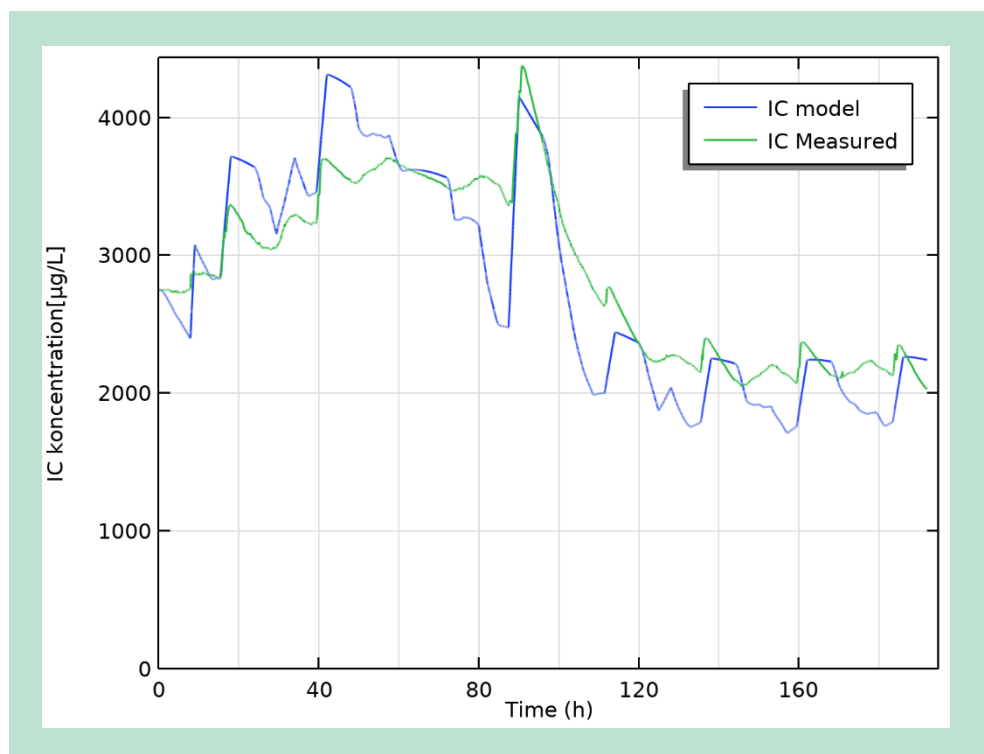
For at bringe den opstillede systemmodel for et svømmebassin i anvendelse er det nødvendigt at fastsætte værdier for modellens parametre. I det omfang den videnskabelige litteratur har kunnet bidrage er værdier herfra anvendt, men for en række parametre er det nødvendigt at foretage en kalibrering ved at justere disse således modellens resultater stemmer overens med data målt i en svømmehal. I kalibreringen vil der anvendes måleserier, hvor en lang række vandkvalitetsparametre er målt sammen med data for drift af bassinet så som badebelastning, spædevandsforbrug osv. Disse kalibreringsprocedurer er beskrevet i det nedenstående.

3.8.1 Kalibrering af CO₂ masseoverførselskoefficient

I bølgebassinet på The Reef i Frederikshavn er indholdet af uorganisk kulstof (IC) målt over en periode på 10 dage.

IC består af CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ og CO₃²⁻ (se Ligning 30 og Ligning 31), og vil således være påvirket af tilførslen af disse specier fra spædevand, tilførsel fra oxidation af organisk stof og afgasningen til halluften. På data ses tydeligt tilbagevendende stigninger i IC som konsekvens af spædevandstilførsel initieret af sandfilterskyl samt efterfølgende fald forårsaget af afgasning til halluften i takt med, at den tilført IC primært i form af HCO₃⁻ omdannes til CO₂ grundet bassinets lavere pH sammenlignet med spædevandet. Om natten er bassinoverfladen uforstyrret, og der tilføres ikke spædevand. Endvidere er oxidationsraten af organisk stof lavest her, da DOC koncentrationen er lavest grundet den manglende tilførsel fra badende. Antages det, at tilførslen af IC fra oxidation her er lav i forhold til fjernelse på grund af afgasning kan masseoverførselskoefficienten for CO₂ overførslen til halluften hermed bestemmes. Den gennemsnitlige værdi findes således til $4,22 \cdot 10^{-5}$ m/s.

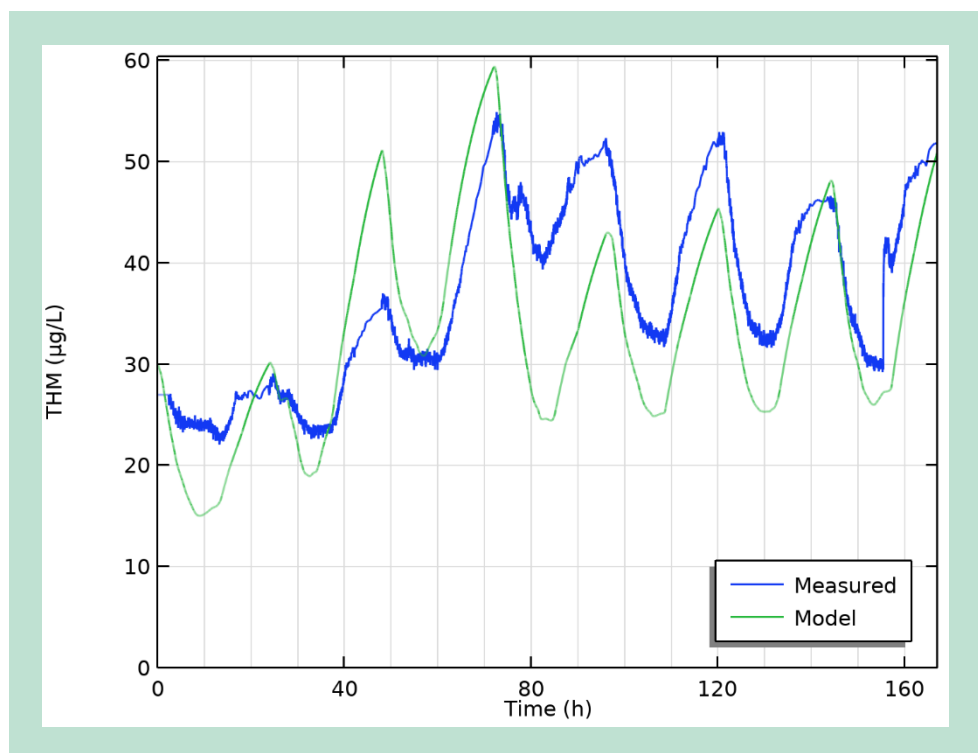
Anvendes denne værdi i modellen opsat for det pågældende bassin opnås modellerede IC-data som ses af FIGUR 6, hvor måledata ligeledes fremgår. Der observeres, at modellen formår at fange tendenserne i de målte data, og at de modellerede niveauer er tilfredsstillende.



FIGUR 6. Sammenligning af målte og modellerede IC forløb i bølgebassin på The Reef.

3.8.2 Kalibrering af THM dannelse

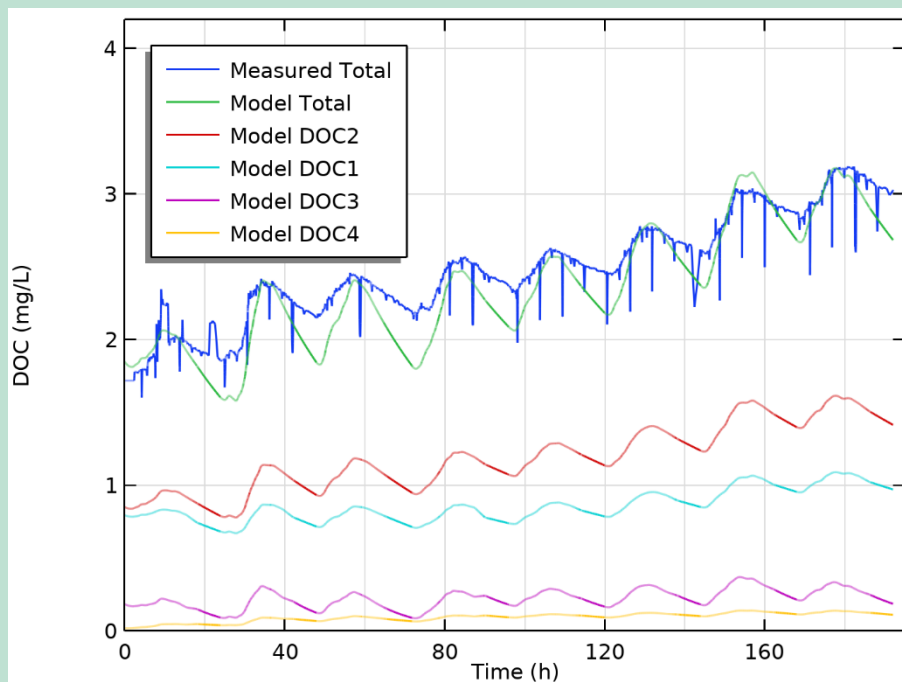
Baseret på den kalibrerede masseoverførselskoefficient for CO_2 kan tilsvarende for THM bestemmes med Ligning 46 - Ligning 47. Hermed kan THM fjernelse til bassinluften beskrives, og ratekonstanten samt DOC4 fraktionen af den samlede DOC tilførsel fra de badende bestemmes gennem kalibrering. Der anvendes samme måleperiode og lokation som beskrevet i afsnit 2.8.1, hvor THM koncentrationen ligeledes er målt. Resultatet af kalibreringsproceduren med $k_{\text{DOC4-Cl}_2\text{-THM}} = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ og $f_{\text{DOC4}}=3$ fremgår af FIGUR 7, hvor de modellerede THM koncentrationer sammenlignes med de målte. Der observeres en god sammenhæng mellem de to dataserier.



FIGUR 7. Sammenligning af målte og modellerede THM forløb i bølgebassin på The Reef.

3.8.3 Kalibrering af mineralisering af organisk stof med klor

For mineraliseringen af organisk stof med klor kendes fra litteraturen ratekonstanten for reaktionen med DOC1 (se afsnit 2.2.2.2), mens ratekonstanten for DOC4 er bestemt ved kalibrering i afsnit 2.8.2. Ratekonstanterne for DOC2 og DOC3 er derimod ukendte og bestemmes ved kalibrering mod målte DOC koncentrationer i bølgebassin på The Reef (se FIGUR 8). Da flere kombinationer af de to ratekonstanter vil kunne resultere i lignende fit til data, er der yderligere anvendt det kriterie, at ingen af de to DOC specier relativt til den samlede DOC må akkumuleres ukontrolleret. De kalibrerede værdier af de to ratekonstanter er $k_{\text{DOC2-Cl}_2\text{-CO}_2} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ og $k_{\text{DOC3-Cl}_2\text{-CO}_2} = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

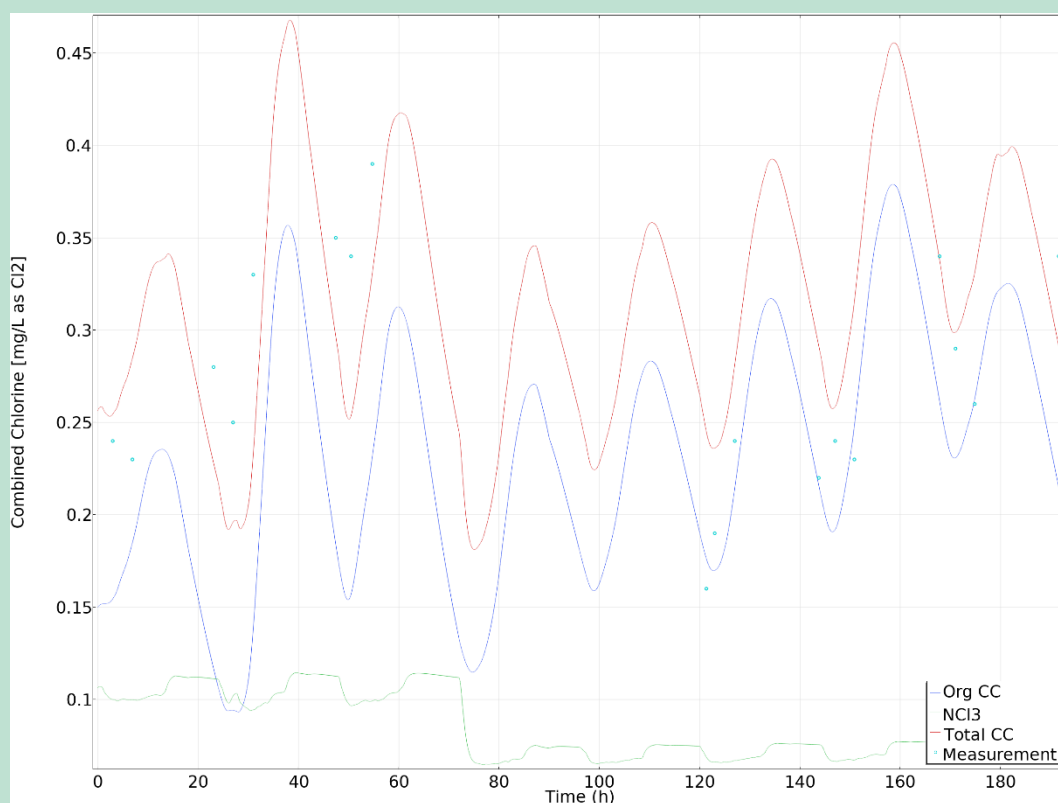


FIGUR 8. Sammenligning af målte og modellerede DOC forløb i bølgebassin på The Reef.

3.8.4 Kalibrering af bundet klor dannelse

Baseret på målinger af bundet klor dannelse i tidligere projekter vides det, at en badende i gennemsnit bidrager med 0.136 g/h bundet klor i et system uden UV til at nedbryde det. Endvidere vil der om natten, hvor der ikke er gæster i bassinet, fjernes bundet klor med en ratekonstant på $6.38 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Da der er målt på ændringer i bassinkoncentrationen er det målte den nettotilførsel der opstår ved en dannelse og fjernelse beskrevet i afsnit 2.2.2. Her er alle ratekonstanter kendte fra litteraturen med undtagelse af k_{28} og k_{29} . Disse fastlægges ved at kalibrere netto dannelsesraten per badende op mod den målte rate. Idet de to processer, for hvilke ratekonstanterne ønskes fastlagt, henholdsvis danner og fjerner bundet klor, vil en lang række kombinationer af disse to ratekonstanter kunne resultere i den ønskede nettodannelse. Den korrekte kombination fastlægges ved at tilføje en ekstra proces til modellen, der fjerner bundet klor med en kendt rate og sammenligne model resultater med måledata. En kombination af de to ratekonstanter med for lave værdier vil betyde, at den ekstra proces vil dominere, og at de modellerede værdier bliver for lave og vice versa. Da fotolyseraten af bundet klor med UV kendes (se afsnit 2.5), kan UV fotolyse anvendes som denne ekstra proces.

Af FIGUR 9 fremgår målte og simulerede bundet klor koncentrationer for den kalibrerede model ($k_{28} = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ og $k_{29} = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Da der kun indgår ganske få målinger af bundet klor i den målte dataserie, er det vanskeligt at verificere modellens variationer, men det observeres, at niveauerne passer.



FIGUR 9. Sammenligning af målte og modellerede bundet klor forløb i bølgebassin på The Reef.

3.8.5 Kalibrering af avancerede oxidationsprocesser

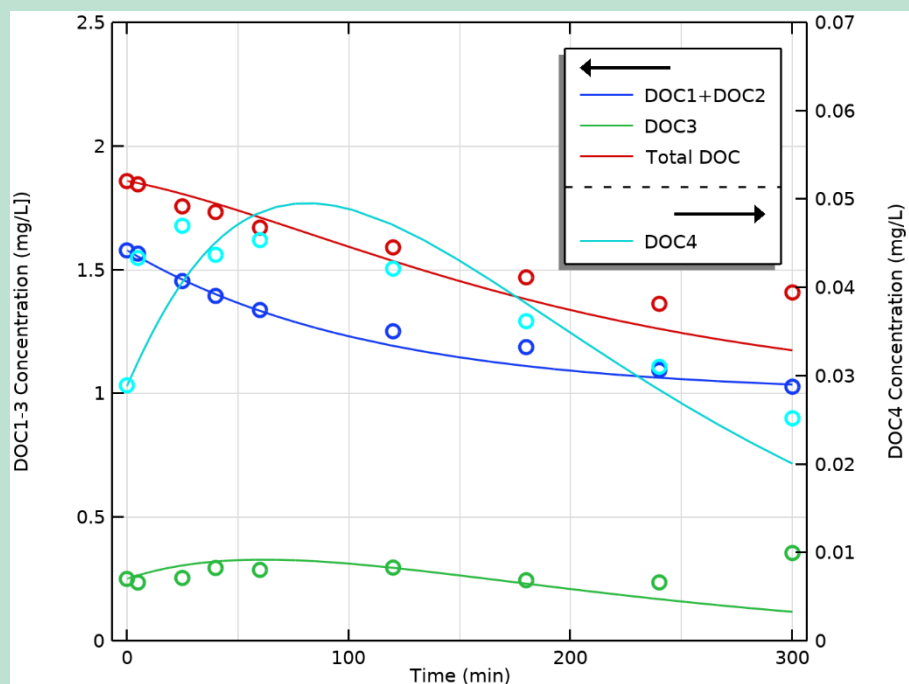
I afsnit 4.2 er udførte forsøg med VUV behandling af svømmebadsvand beskrevet. Her recirkuleres 24 L svømmebadsvand i en tank over en VUV-reaktor, og udviklingen af en række komponenter overvåges. Denne opstilling svarer til implementeringen af en VUV i et svømmebad, hvor vandet fra bassinet ligeledes vil recirkuleres over VUV-reaktoren. Svømmehalsmodellen (i en forsimplet form) er opstillet for laboratorieopstillingen, og ratekonstanterne $k_{\text{DOC1-AOP-CO2}}$, $k_{\text{DOC2-AOP-CO2}}$, $k_{\text{DOC3-AOP-CO2}}$, $k_{\text{DOC4-AOP-CO2}}$, $k_{\text{DOC2-AOP-DOC3}}$, $k_{\text{DOC3-AOP-DOC4}}$ og $k_{\text{THM-AOP-CO2}}$ (se afsnit 3.6) er fundet ved kalibrering til de målte data.

I FIGUR 10 og FIGUR 11 vises målte og modellerede DOC- og THM-koncentrationer ved anvendelse af de kalibrerede værdier af ratekonstanter, der ses af TABEL 10. Det fremgår, at der for flere ratekonstanter er fastlagt en værdi på 0, hvilket er et udtryk for at der, inden for den tidsskala forsøget er udført med, ikke blev observeret nogen følsomhed overfor justering af disse ratekonstanter. Da disse reaktioner dermed ikke synes at være essentielle for beskrivelsen af effekten af VUV-reaktoren er disse for simplicitetens skyld helt udeladt.

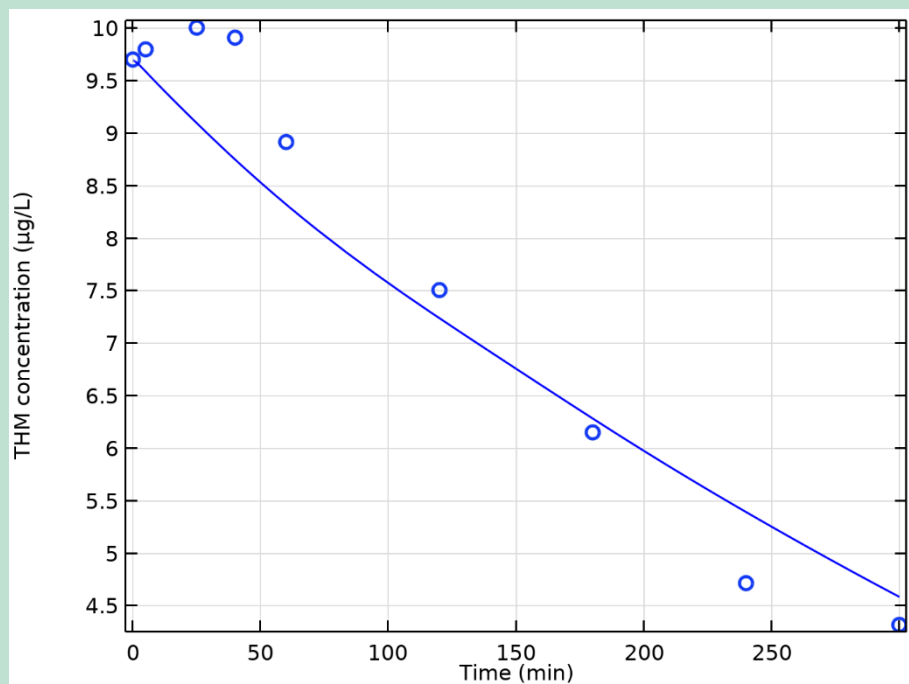
TABEL 10. Ratekonstanter for AOP.

Ratekonstant	Værdi	Enhed
$k_{\text{DOC1-AOP-CO2}}$	0	s^{-1}
$k_{\text{DOC2-AOP-CO2}}$	0	s^{-1}
$k_{\text{DOC3-AOP-CO2}}$	0	s^{-1}
$k_{\text{DOC4-AOP-CO2}}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	s^{-1}

$k_{\text{DOC2-AOP-DOC3}}$	$2,59 \cdot 10^{-3}$	s^{-1}
$k_{\text{DOC3-AOP-DOC4}}$	$2,59 \cdot 10^{-3}$	s^{-1}
$k_{\text{THM-AOP-CO2}}$	$9,42 \cdot 10^{-4}$	s^{-1}



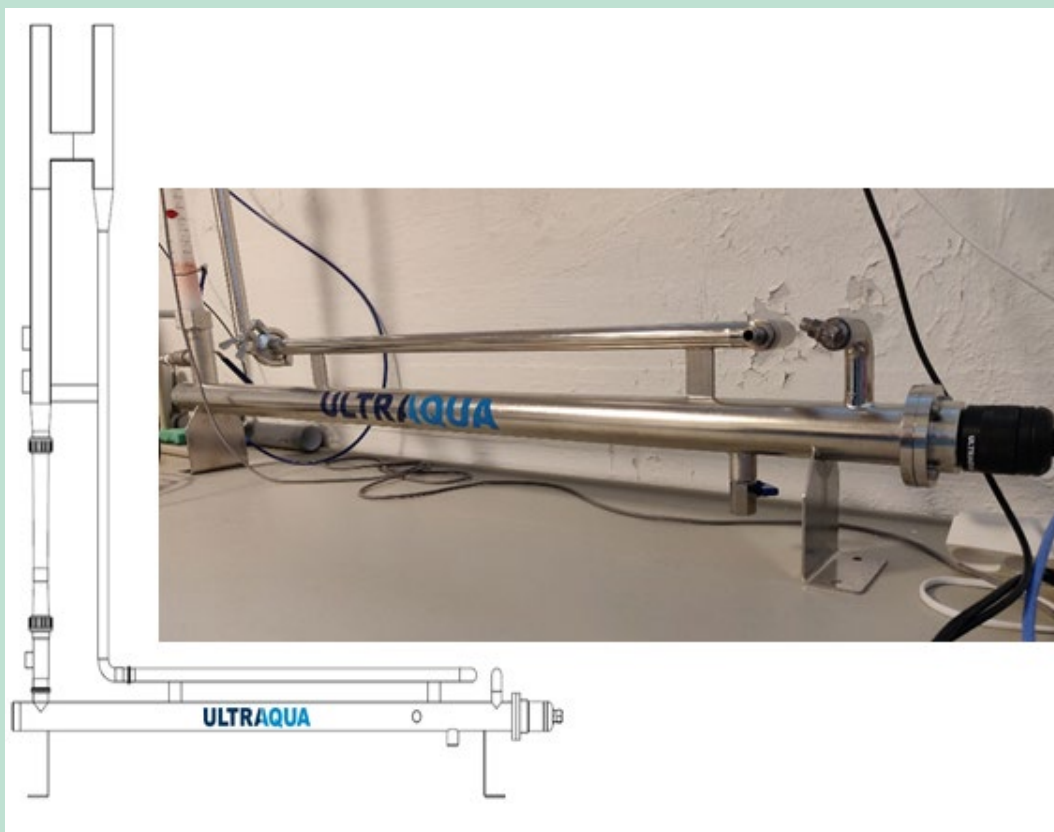
FIGUR 10. Sammenligning af målte og modellerede koncentrationer af DOC specier i laboratorietest med VUV-behandling af svømmebadsvand.



FIGUR 11. Sammenligning af målte og modellerede koncentrationer af THM i laboratorietest med VUV-behandling af svømmebadsvand.

4. Eksperimentelle undersøgelser af Vakuum-UV teknologien til nedbrydning af DOC og minimering af THM dannelse i svømmebadsvand

Til brug for de eksperimentelle undersøgelser blev der konstrueret en specialdesignet Vakuum-UV-reaktor rettet mod gennemførelse af DOC nedbrydningsforsøg i svømmebadsvand. Tegninger og billede af reaktoren fremgår nedenfor.



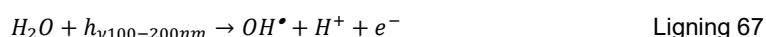
FIGUR 12. Specialdesignet Vakuum-UV reaktor til gennemførelse af DOC nedbrydningsforsøg.

Testreaktoren er bestykket med en af Ultraaqua's kommercielle 200 W LP Vakuum-UV-lamper. Ved reaktorvæggen er der monteret en UV-intensitet sensor for kontinuerligt at overvåge

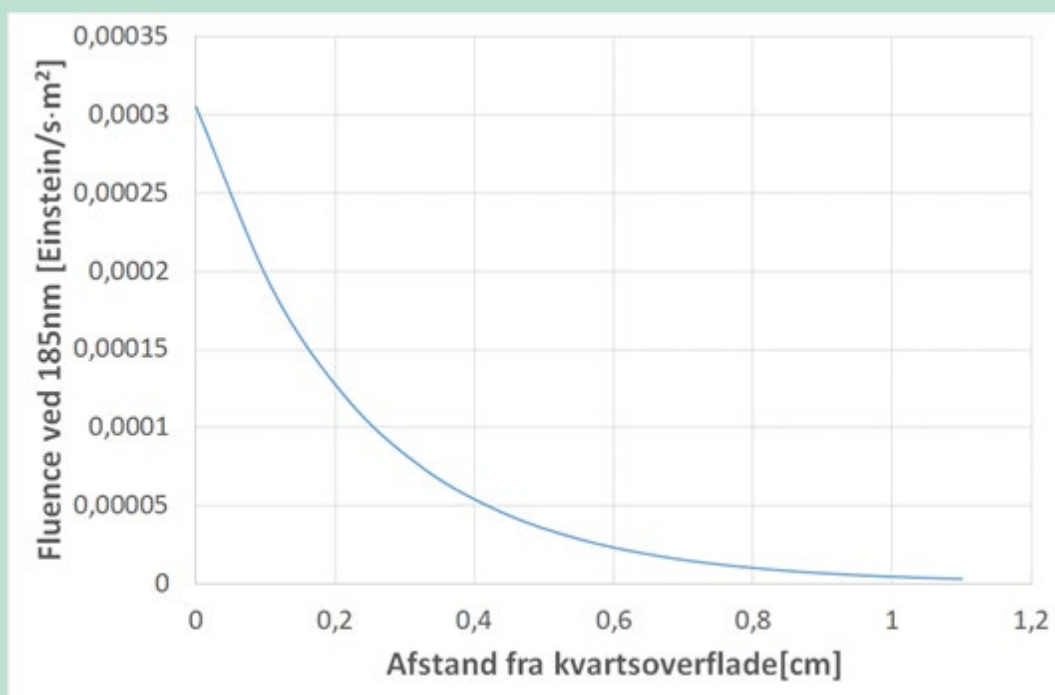
254nm outputtet. Vand cirkuleres over opstillingen med et flow på 500 L/h ved anvendelse af en Iwaki Teflon-coated centrifugalpumpe, og flowet blev overvåget ved hjælp af et GF Teflon-rotameter. Temperaturen blev holdt konstant ved at cirkulere vandet gennem en kølespiral anbragt i et vandbad udstyret med en kølekompresor. Derudover blev sensorer til overvågning af temperatur, pH og iltindhold anbragt i reaktoropstillingen. For yderligere at styrke skaleringen af forsøgsresultaterne fra den lille reaktor til en større kommercielt relevant reaktor er der gennemført en dybdegående karakterisering heraf.

4.1 Karakterisering af forsøgsreaktor ved procesintegreret Computational Fluid Dynamics (CFD) modellering

Som nævnt i afsnit 3.5 har lys med bølgelængder under 200nm et tilstrækkeligt højt energiindhold til, at det er i stand til at fotolysere vandmolekyler under dannelse af OH-radikaler jf. nedenstående forsimplede reaktionsskema:

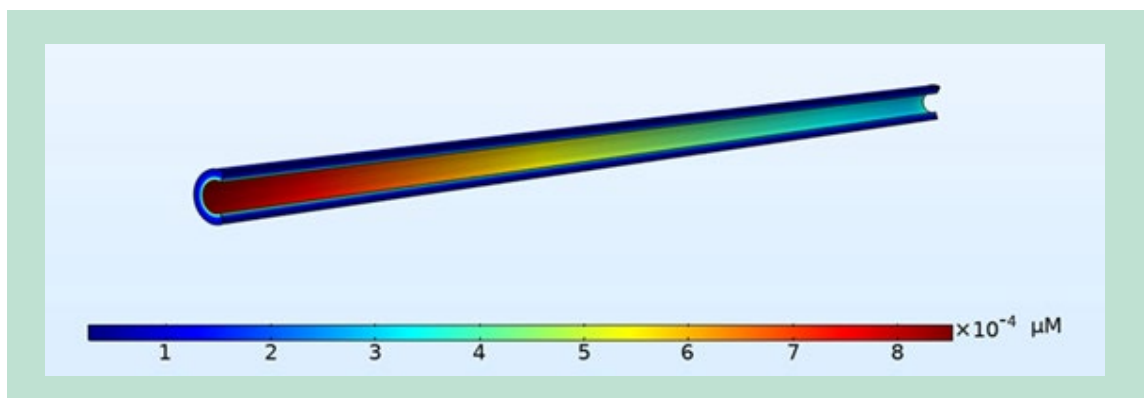


Disse reaktionsskemaer beskriver imidlertid kun de initierende reaktioner for Vakuumb-UV processen, idet de dannede specier indgår i et omfattende reaktionssystem med mere end 100 koblede reaktioner (Crapulli, Santoro, Sasges, & Ray, 2014). Da det kortbølgede UV-lys absorberes af vandmolekyler er det ligeledes klart, at dette lys ikke trænger langt ind i vandet. De OH-radikaldannende processer og dermed omsætningen af DOC vil derfor kun foregå i tyndt vandlag omkring kvartsglasset, der omslutter Vakuumb-UV lampen. Ved modellering af UV lysfeltet for forsøgsreaktoren, ved brug af det specialiserede modelværktøj COMSOL Multiphysics, kan udbredelsen af 185 nm lyset fra Vakuumb-UV lampen beskrives som vist i nedenstående figur.



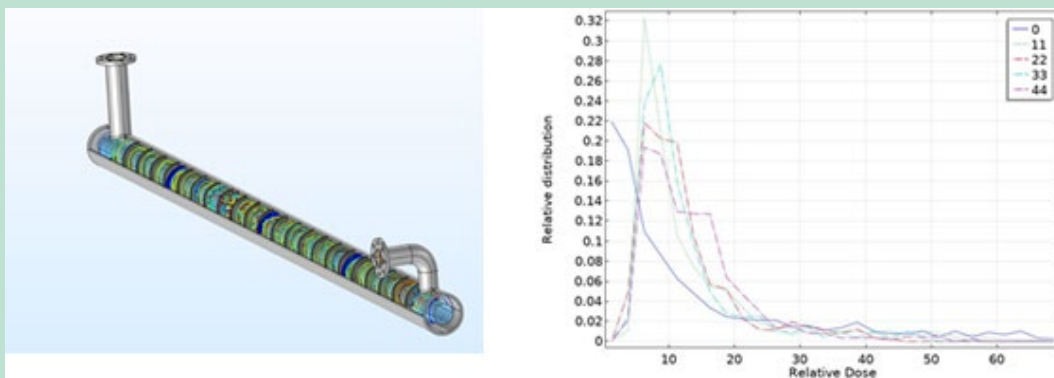
FIGUR 13. Udbredelsen af 185 nm lys med afstanden fra kvartsoverfladen. Lysintensiteten er angivet i Einstein, der udtrykker mol fotoner, der er nødvendige for at gennemføre kvantekemiske beregninger af stofomsætning og speciedannelse mm.

Ved at koble lysfeltmodellen med det omfattende kemiske og fotokemiske reaktionssystem for Vakuump-UV processen kan der etableres en beskrivelse af OH-radikalkoncentrationsfordelingen i det tynde vandlag omkring kvartsglasset i både dybden og på langs af reaktoren. Resultaterne heraf er vist i nedenstående 2D-aksesymetriske plot af OH-radikalkoncentrationsfordelingen:



FIGUR 14. OH-radikalkoncentrationsfordeling omkring kvartsglasset.

Det ses, at koncentrationen af OH-radikaler lige ved kvartsoverfladen stiger på langs af reaktoren, fra indløb til udløb, fra et niveau omkring 3×10^{-10} M til omkring 9×10^{-10} M. I tværsnittet i udløbet af reaktoren ses koncentrationen ligeledes at falde fra et niveau omkring 9×10^{-10} M til omkring $1-2 \times 10^{-10}$ M i en afstand på 0,5 cm fra kvartsoverfladen. Det er således tydeligt, at der er en stor rummelig fordeling i koncentrationen af OH-radikaler i Vakuump-UV reaktoren, og for at processen kan være effektiv, er det afgørende at skabe hydrauliske forhold, der medfører, at alt vandet passerer laget med den højeste koncentration af OH radikaler i løbet af en reaktorpassage. For at optimere de hydrauliske forhold er lysfeltmodellen yderligere koblet til en CFD model for reaktoren. Denne koblede model er anvendt til at modellere betydningen af et antal hvirvelindsatser til reaktoren som Ultraaqua har udviklet for at optimere den relative UV-dosisfordeling ved 185 nm. Årsagen til, at dosisfordelingen er valgt som optimeringsparameter og ikke OH-radikalkoncentrationen er, at den numeriske løsning af de mere end 100 koblede kemiske og fotokemiske reaktioner i et 3D CFD felt bliver beregningsmæssigt meget tung. Da den leverede UV-dosis ved 185 nm ligeledes er direkte relateret til dannelsen og koncentrationen af OH-radikaler bliver en optimeret dosisfordeling ved 185 nm direkte relateret til en optimeret OH-radikal eksponering af vandet. Nedenfor ses en grafisk afbildning af CFD resultaterne samt resultaterne af 185 nm dosisfordelingen ved en reaktor uden hvirvel indsats (0) samt med 4 forskellige hvirvelindsatser benævnt 11, 22, 33 og 44.



FIGUR 15. Til Venstre: CFD modelresultater for reaktor med Ultraaqua VUV SwirlFlow technology. Til Højre: 185 nm dosis fordeling for reaktor uden hvirvelindsats samt med 4 forskellige hvirvelindsatser.

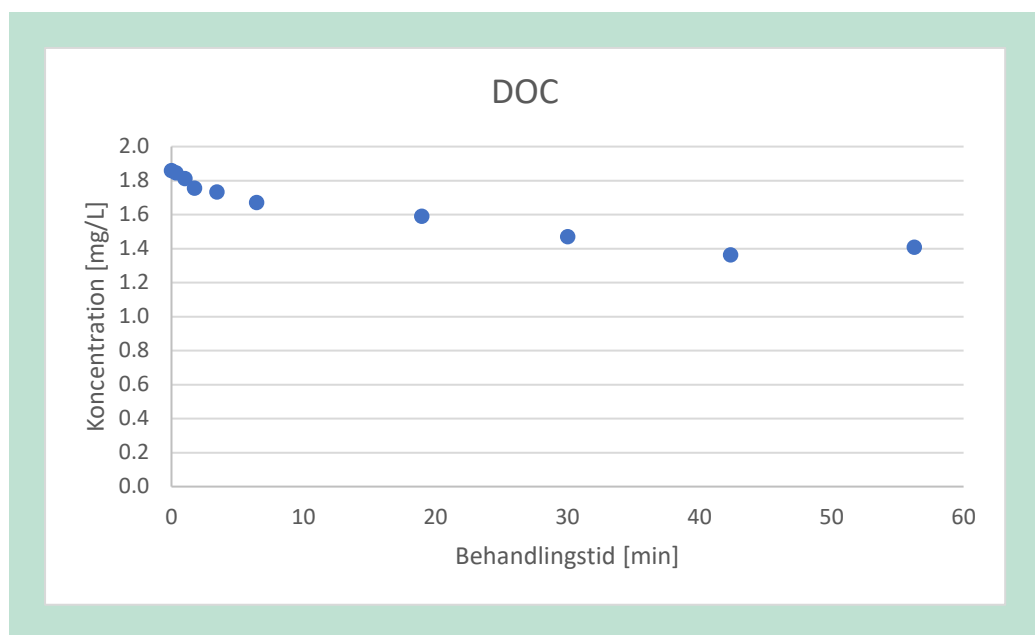
Af kurven for den relative dosisfordeling ses, at der ved anvendelse af de forskellige hvirvelindsatser opnås en væsentligt forbedret dosisfordeling sammenholdt med reaktoren uden indsats, og det er således tydeligt, at der kan opnås en betydeligt mere effektiv proces med en optimeret hydraulik. Som et kompromis mellem proceseffektivitet og forøget tryktab blev hvirvelindsats 33 anvendt til brug ved nedbrydningsforsøgene. Med den dybdegående karakterisering af reaktoren er det muligt at gennemføre DOC nedbrydningsforsøg med svømmebadsvand og opnå nedbrydningsdata, der er nemt skalerbare til de kommercielt relevante reaktorer.

4.2 Resultater af forsøg med Vakuum-UV processen til nedbrydning af DOC i svømmebadsvand samt karakterisering af biproduktdannelsepotentiale af behandlet vand

Der blev lavet en lang række forsøg med nedbrydning af DOC i svømmehalsvand hentet ved et varmtvandsbassin i en lokalt beliggende svømmehal. Forsøgene blev gennemført ved recirkulering af 24 L svømmebadsvand over forsøgsopstillingen med Vakuum-UV lampen tændt, og der blev løbende udtaget prøver til forskellige tider, svarende til forskellige UV-doser, med henblik på gennemførelse af vandkemiske analyser samt karakterisering af biproduktdannelsepotentiale af det tilbageværende organiske stof.

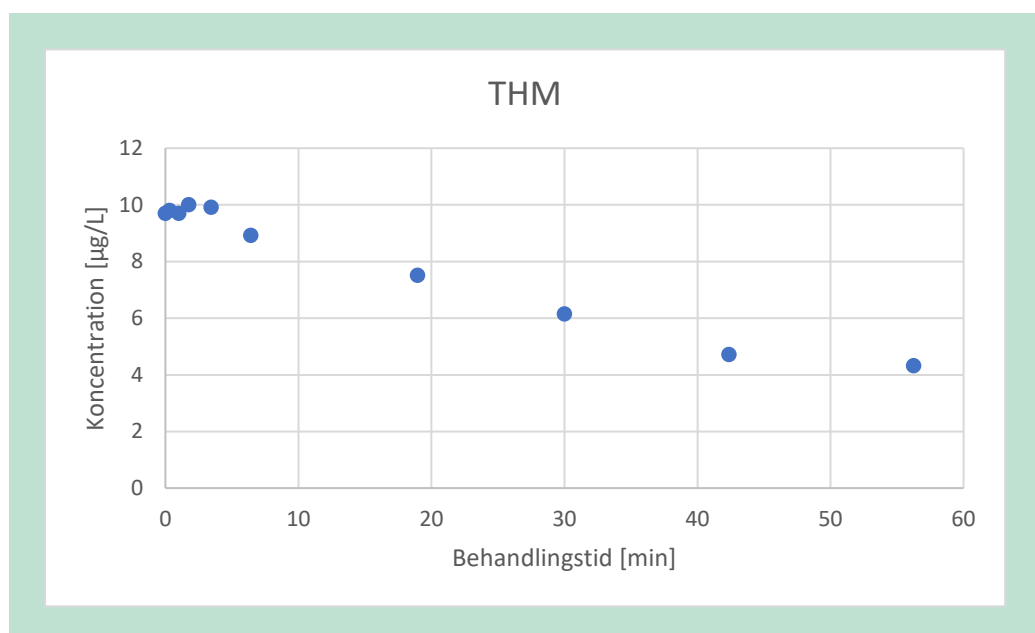
De vandkemiske analyser omfattede målinger af kloroform (THM) vha. Membran Inlet Massepektrometri (MIMS), DOC, Total-N, Nitrat-N, Nitrit-N, Frit-klor og bundet klor. Klorbiproduktdannelsepotentialet af det resterende DOC indhold efter VUV-behandlingen blev målt med udgangspunkt Standard Methods 5710B. I metoden inkuberes en vandprøve i 7 dage ved en temperatur på 25 ± 2 °C og pH kontrolleret ved $7,0 \pm 0,2$ med fosfatbuffer efter tilsætning af klor til en startkoncentration på 25 mg/L Cl_2 . Efter 7-dages inkubation blev alle de førnævnte vandkemiske analyser gennemført på de klorerede prøver med henblik på estimering af biproduktdannelsepotentialet samt vurdering af reaktiviteten af det opløste organiske stof.

Resultater fra et af de udførte forsøg fremgår af FIGUR 16-FIGUR 19.



FIGUR 16. Ændring af DOC under VUV behandling af svømmebadsvand i laboratorie setup.

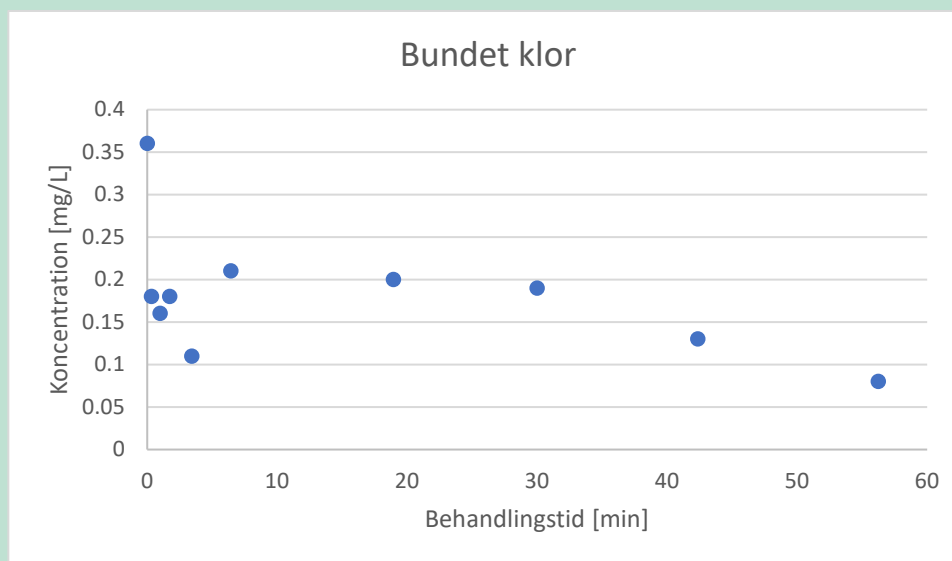
Det fremgår af FIGUR 16, at behandlingen af svømmebadsvand med VUV nedbryder DOC. Dette skyldes reaktionen af de dannede OH-radikaler med det organiske stof i sidste ende resulterer i en mineralisering. Det ses endvidere, at DOC koncentrationen når et plateau, hvor omdannelse går langsommere, end det initielt var tilfældet. Dette skyldes, at den organiske pulje består af flere typer organisk stof, hvor nogle komponenter er let oxidérbare, mens andre (f.eks. urea) er væsentligt sværere at oxidere.



FIGUR 17. Ændring af THM under VUV behandling af svømmebadsvand i laboratorie setup.

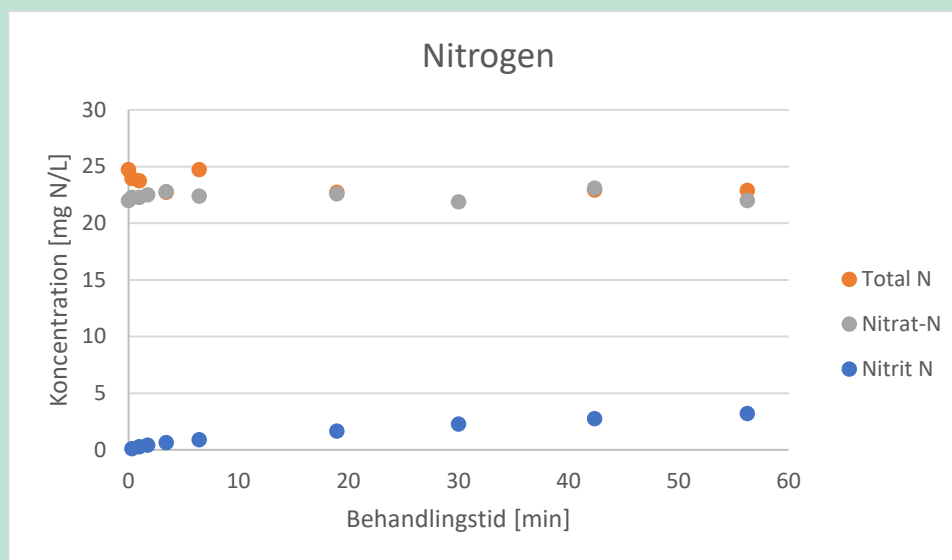
FIGUR 17 viser nedbrydningen af THM i svømmebadsvandet under behandling med UV. På trods af, at det primære formål med at anvende VUV teknologien er at fjerne de organiske stoffer, der danner THM ved klorering, fremgår det, at der også er en direkte omsætning af THM. Teknologien kan således både reducere dannelsespotentialet og koncentrationen af

THM. Disse data er anvendt til at kalibrere VUV processens omsætning af THM (se afsnit 2.8.5).



FIGUR 18. Ændring af bundet klor under VUV behandling af svømmebadsvand i laboratorie setup.

FIGUR 18 viser fotolysen af bundet klor i svømmebadsvandet under behandling med VUV. Her fremgår det, at UV-lyset nedbryder den bundne klor, hvilket allerede i dag anvendes i form af UV mellemtryksreaktorer til reduktion af bundet klor i svømmebadsvand.

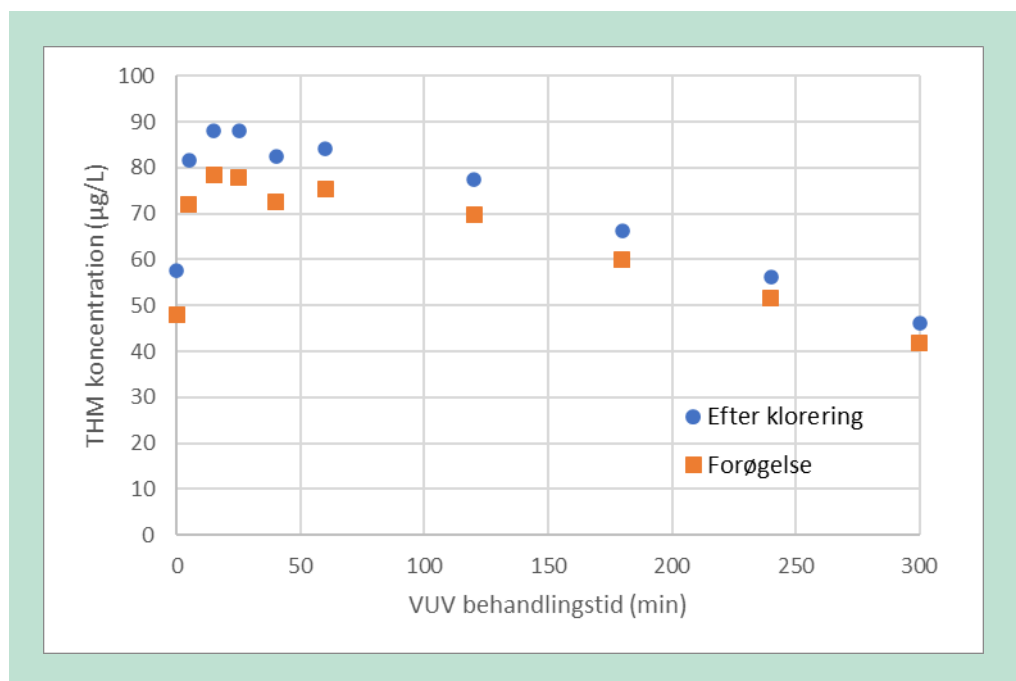


FIGUR 19. Ændring af kvælstofforbindelser under VUV behandling af svømmebadsvand i laboratorie setup.

FIGUR 19 viser udviklingen af kvælstofforbindelser i svømmebadsvand under VUV behandling. Total N og nitrat er tilnærmelsesvis uændrede under hele forløbet, hvorimod der observe-

res en svag stigning i nitrit. Dette skyldes, at der ved fotolysen af vand kan dannes frie elektroner, der vil reducere nitrat til nitrit. Dette vil dog ikke forekomme i en svømmehal, da vandets klor hurtigt vil oxidere nitrit tilbage til nitrat. I dette forsøg er klorkoncentrationen lav, da kloren fotolyses af UV-lyset. Det observeres ligeledes, at summen af nitrat og nitrit i nogle tilfælde overskrider total N. Dette tilskrives måleusikkerheder.

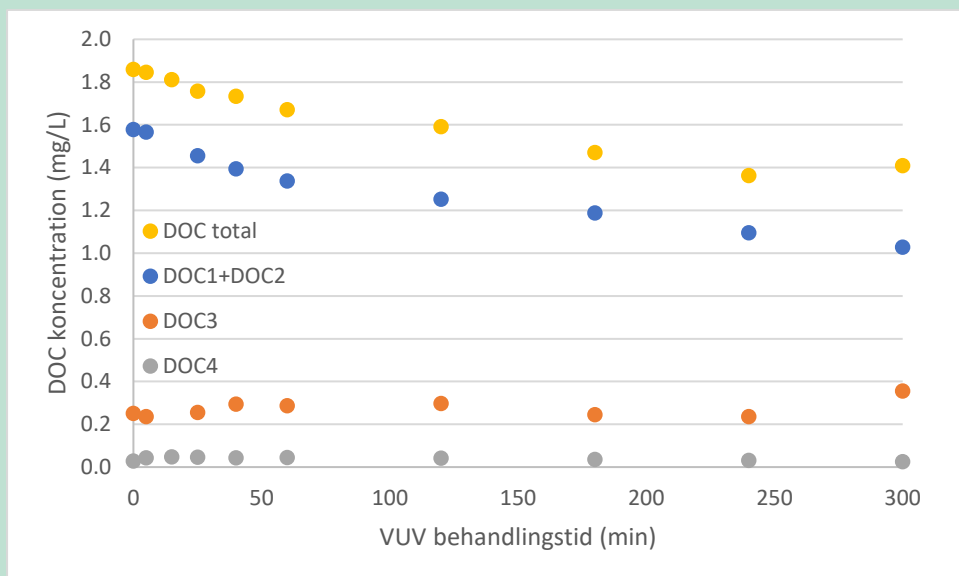
Efter behandlingen af svømmebadsvandet med VUV er vandet blevet kloreret med henblik på at evaluere biproduktdannelsepotentialet. Prøver er udtaget af VUV reaktoren til forskellige tidspunkter og kloreret som beskrevet ovenfor. I FIGUR 20 - FIGUR 21 fremgår resultaterne af kloreringsforsøgene.



FIGUR 20. THM dannelse efter kloring af VUV behandlet af svømmebadsvand i laboratorie setup samt forøgelse i forhold til ikke-klorerede prøver. X-aksen angiver VUV behandlingstid inden klorering.

Målinger af THM efter klorering på det VUV behandlede svømmebadsvand ses af FIGUR 20 sammen med forøgelsen i THM koncentration sammenlignet med prøven inden klorering. Der observeres generelt en betragtelig forøgelse i THM koncentrationen efter klorering, hvilket viser, at der i svømmebadsvandet forefindes stoffer der ved reaktion med klor kan danne THM. Denne pulje af organisk stof svarer til den DOC pulje, der i modellen blev kaldt DOC4. Da støkiometrien på molbasis mellem DOC og THM er 6:1 (se Ligning 13), kan THM forøgelsen omregnes til en ækvivalent stofmængde DOC4 under antagelse af, at reaktionen er forløbet fuldstændig (se også FIGUR 21). Det fremgår, at denne pulje initielt stiger ved behandling med VUV, men at der efterfølgende forekommer et fald. Dette tolkes som en omsætning af DOC3 til DOC4 der fra start overstiger omdannelsen af DOC4 til CO₂. I takt med, at DOC3 puljen reduceres vil dannelsen af DOC4 fra denne pulje også falde, hvorved der vil opstå en nettofjernelse af DOC4.

Idet både urea (DOC1) og sebum (DOC2) reagerer langsomt med klor antages det, at den DOC mængde, der er tilbage efter kloreringen udgøres af disse to puljer. Udviklingen heraf som funktion af VUV behandlingstid fremgår af FIGUR 21. Endvidere ses forløbet af DOC3 puljen, der er beregnet som differencen mellem den samlede målte mængde DOC og summen af DOC1, DOC2 og DOC4. Forløbet af de fire DOC puljer er anvendt som kalibreringsgrundlag for VUV processen omdannelse af DOC (se afsnit 3.8.5).



FIGUR 21. Udvikling af DOC fraktioner efter kloring af VUV behandlet af svømmebadsvand i laboratorie setup.

5. Fuldskala test af VUV teknologi til behandling af svømmebadsvand

I dette kapitel undersøges effekten af implementering af VUV i fuldskala i et svømmebad. Formålet er at undersøge effekten af behandlingen på sammensætning af svømmebadsvandet og i særdeleshed koncentrationen af THM. Måledata er sammenlignet med modelleringer for de observerede ændringer.

5.1 Implementering af VUV-teknologi i svømmebad

I et svømmebad med en eksisterende mellemtryk UV lampe, der anvendes til fotolyse af bundet klor blev lamperne og kvartsglas udskiftet med nye lamper og kvartsglas, der tillader udsendelse og passage af UV i vakuum-UV området.

I en indledende periode blev vandkvaliteten i svømmebadet monitoreret mens de oprindelige UV lamper var i drift. Formålet hermed var at etablere en baseline for de målte vandkvalitetsparametre (THM (MIMS) og DOC (TOC analyser)). Efter ca. 12,5 dage blev lamper og kvartsglas udskiftet, hvorefter monitoreringen fortsatte yderligere 15,5 dage.

5.2 Modellering af vandkvalitet

For den pågældende periode, hvor monitoreringen foregik, er svømmebadsmodellen (se kapitel 3) opstillet for svømmebadet. I modellen anvendes de kalibrerede parameterværdier. Relevante input til modellen er oplyst af svømmebadets personale.

Modellen er anvendt til at simulere to scenarier, 1) Under hele perioden anvendes der kun de mellemtrykslamper, der normalt anvendes i svømmebadet, 2) I de første 12,5 dage anvendes der de normale mellemtrykslamper, hvorefter der i den resterende periode anvendes VUV lamper. Resultaterne for disse to modelscenarier vil hjælpe med at tolke de målte data, idet udviklingen af de målte vandkvalitetsparametre derigennem kan relateres til de effekter, der prædikteres af modellen.

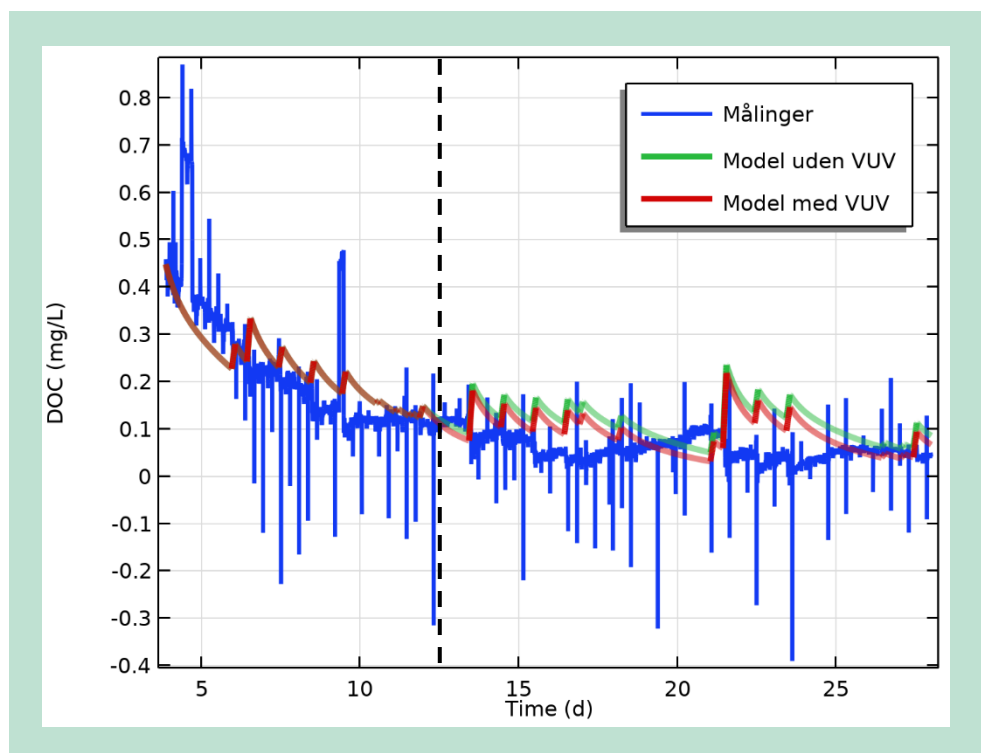
5.3 Resultater

5.3.1 DOC målinger

De målte niveauer af DOC ses generelt at være lave i hele periode (FIGUR 22), da badebelastning har været lav. Det betyder også, at de målefejl der opstår undervejs i onlinemålingen – forårsaget af f.eks. små luftbobler i slangerne – giver anledning til fejl, der er relativt store. Dette er årsagen til de pludselige fluktuationer i målingerne der til tider viser negative DOC koncentrationer. Dog er det muligt at se den underliggende tendens af målingerne i perioden.

Sammenlignes de målte data med de modellerede data observeres der en fornuftig overensstemmelse i den første del af perioden inden VUV lamperne monteres, mens der herefter er en tendens til, at modelbeskrivelserne ligger højere end de målte data. Dette er mest udtalt for modellen uden VUV. Sammenlignes de to modelbeskrivelser fremgår det, at VUV lamperne reducerer DOC koncentrationen grundet mineralisering, men at den modellerede effekt er mindre end hvad der målt. Dette indikerer, at modellen undervurderer mineraliseringen af DOC ved implementering af VUV-teknologi. En forklaring herpå kan være den lave belastning i

svømmebadet under forsøgsperioden hvorved en større andel af DOC inputtet kommer fra spædevand og ikke badegæster. Dette kan potentielt forskyde fordelingen af de organiske puljer og derved den effektive ratekonstant for mineraliseringen.



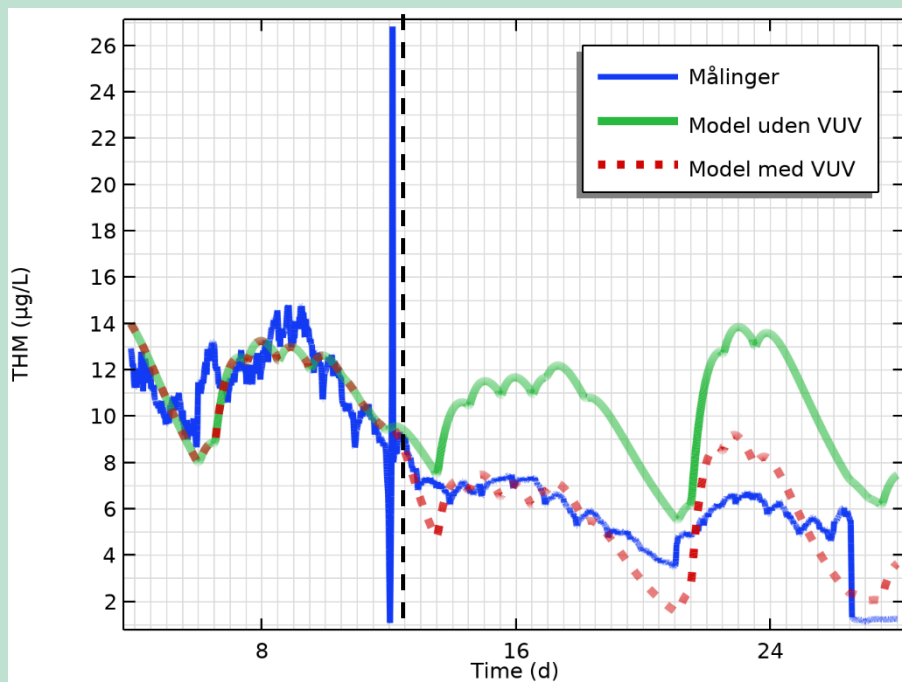
FIGUR 22. Forløb af DOC koncentration gennem måleperiode. Grafen viser de målte data (blå) samt model prædiktioner uden VUV (grøn) og med VUV (rød). Den lodrette stiplede linie viser overgangen til VUV lamper.

5.3.2 THM målinger

Af FIGUR 23 fremgår THM målinger foretaget i testperioden. På 12. dagen opstår der kortvarigt et problem med MIMS, der måler koncentrationen af THM, hvilket forklarer det pludselige udsving. Derudover observeres THM koncentrationen at variere omkring 10 µg/L inden VUV lamper implementeres, hvorefter der forekommer et fald.

For yderligere at sandsynliggøre, at dette fald i THM koncentration kan relateres til implementering af VUV-teknologien viser FIGUR 23 ligeledes modellerede forløb med og uden VUV. Den fremgår af modelresultaterne uden VUV, at THM koncentration fortsætter variationerne omkring samme værdi som før skiftet til VUV lamper, og der således ikke forudses en effekt på THM koncentrationen grundet andre forhold i driften af svømmebadet (f.eks. vandudskift eller badebelastning). Modelresultaterne med VUV derimod forudser et fald i THM koncentrationen efter implementering af VUV lamperne, der omtrent matcher de målte koncentrationer. Hermed sandsynliggøres det, at det observerede fald i THM skyldes skiftet til VUV lamper og ikke en utilsigtet ændring i svømmebadsdriften.

Det er således påvist i fuldskalatest, at VUV-teknologi kan anvendes til at reducere koncentrationen af opløste organiske stoffer (DOC) og i særdeles sundhedsskadelige klorerede biprodukter (THM) fra svømmebadsvand. Endvidere er det vist, at den udviklede model kan anvendes til semi-kvantitativt at prædiktere effekten af VUV-teknologi på vandkvaliteten.



FIGUR 23. Forløb af THM koncentration gennem måleperiode. Grafen viser de målte data (blå) samt model prædiktioner uden VUV (grøn) og med VUV (rød). Den lodrette stiplede linie viser overgangen til VUV lamper.

6. Eksperimentelle undersøgelser af Vakuum-UV teknologien til nedbrydning af THM og trikloramin i svømmebadsluft

I dette kapitel beskrives forsøg udført med anvendelse af VUV-teknologi til behandling af svømmehalsluft. Formålet med undersøgelserne har været at påvise effekten af behandlingen på koncentrationen af sundhedsskadelige klorerede biprodukter, med henblik på at vurdere potentialet for at anvende teknologien til luftrensning i en svømmehal.

6.1 Undersøgelser af luftrensning i svømmebad

6.1.1 Luftrensningssystem

For at undersøge UV-teknologi til luftrensning af svømmebadsluft, blev der ført 2.5 m³/h luft fra ventilationsanlægget gennem en vakuum-UV reaktor og dernæst til en lavtryks-UV reaktor (FIGUR 24). Formålet med lavtryksreaktoren er at fotolysere en del af den ozon, der bliver dannet fotokemisk ud fra ilt i VUV reaktoren. Afkast fra UV-systemet føres til et kulfilter for at sikre, at residual ozon fjernes. Luftrensningsystemet blev driftet i 4 måneder med to perioder (1 uges og 3 ugers varighed) med målinger af ind- og udløbskoncentrationer.



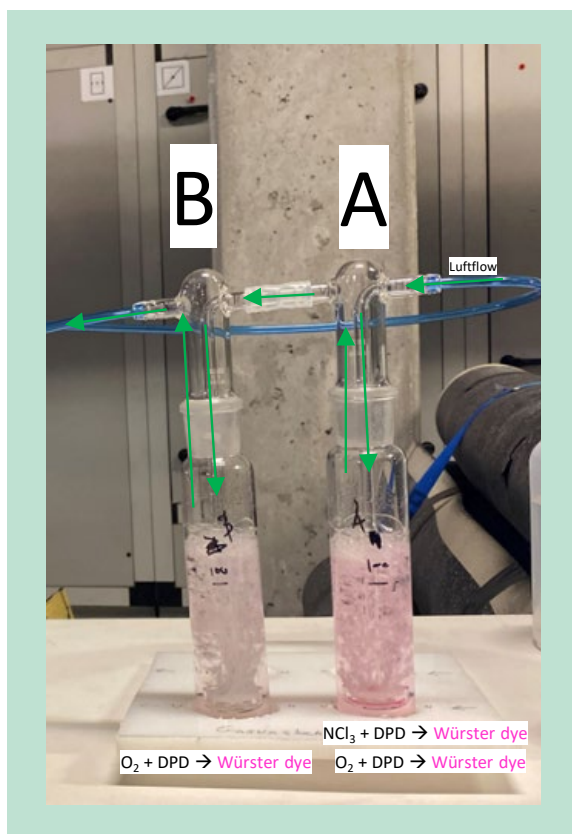
FIGUR 24. UV-system til nedbrydning af kloroform og trikloramin i svømmebadsluft.

I måleperioderne blev luft før og efter UV-systemet skiftevis ført til MIMS for at bestemme fjernelsen af trikloramin og kloroform.

6.1.2 Analysemetoder

6.1.2.1 Kvantitativ bestemmelse af trikloramin i luft

Koncentration af trikloramin blev bestemt kvantitativ ved at følge metoden beskrevet af Weng et al. (Weng, et al., 2011). Et kendt volumen gas føres gennem to gasvaskeflasker placeret i serie. Hver flaske indeholder 100 mL vandig opløsning. Opløsningen består af 10 g/L KI og 40 piller/L N,N Diethyl-1,4 Phenylenediamine (DPD) palintest No.1. I alt 60 L gas blev ført igennem systemet ved et flow på 2 L/min over 30 min. Opstillingen er vist på FIGUR 25.



FIGUR 25. Opstilling til bestemmelse af trikloramin i luft.

Trikloramin vil blive forbrugt i gasflaske A på at oxidere DPD til farvestoffet wüster dye. Flaske B anvendes som blank for at korrigere for ilt oxidation af DPD i flaske A. Koncentration af wüster dye bestemmes spektrofotometrisk ved 511 nm.

Koncentrationen af trikloramin i luft beregnes med følgende formel:

$$c_{NCl_3,luft} = \frac{(C_{NCl_3,A} - C_{NCl_3,B}) \cdot V_{væske}}{V_{luft}} \quad \text{Ligning 68}$$

6.1.2.2 Kvantitativ bestemmelse af kloroform i luft

Et luftflow på 1 L/min over en periode på 100 minutter blev ført gennem et kulrør. Kulrøret blev analyseret ved ALS Denmark A/S med den akkrediterede metode: NIOSH 1003,MOD.

6.1.2.3 Kontinuerte målinger af kloroform og trikloramin

Membran inlet masse spektrometri (MIMS) anvendes til kontinuerte koncentrationsmålinger af trikloramin og kloroform. Kloroform og trikloramin måles ved henholdsvis mz 83 og 86. De målte signaler omregnes til gaskoncentrationer ved at sammenholde signalerne med diskrete målinger som beskrevet i afsnit 6.1.2.1 og 6.1.2.2.

6.2 Resultater

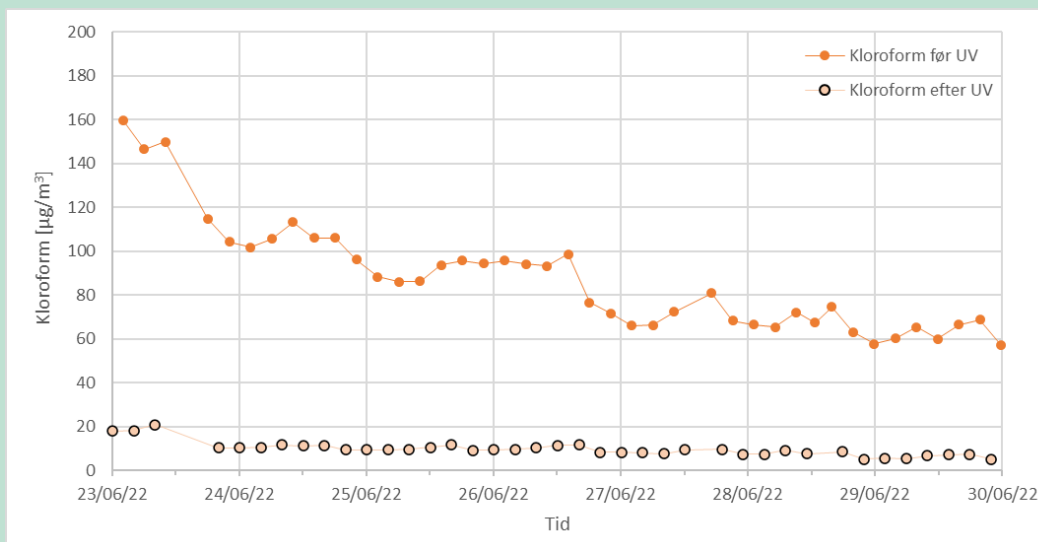
6.2.1 Ozon

Ozonkoncentrationen blev bestemt til 304 mg/m³ i udløbet af VUV-reaktoren. Efter lavtryks-reaktoren var koncentration 186 mg/m³, altså har lavtryksreaktoren fjernet 39 %. Grundet den høje koncentration af ozon føres luften til et kulfilter. Koncentrationen i udløbet af kulfilteret blev målt til 0 mg/m³.

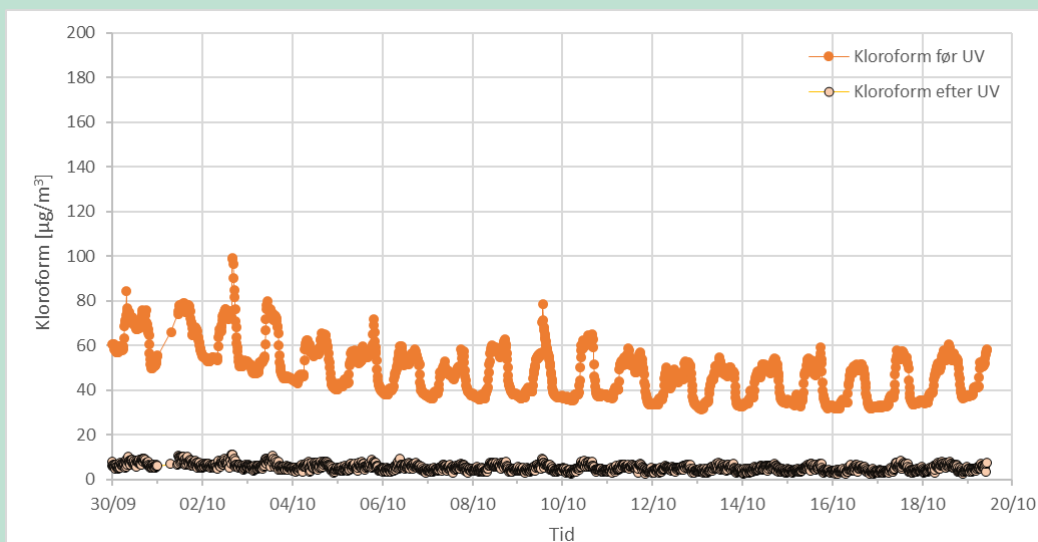
6.2.2 Kloroform (THM)

Da THM i svømmebade, der ikke anvender havvand, langt overvejende udgøres af kloroform, kan bestemmelse af kloroform-koncentrationen antages at være lig THM koncentrationen. I det følgende vil de målte kloroform koncentrationer således blive sidestillet med THM koncentrationer.

I FIGUR 26 og FIGUR 27 fremgår forløbet af kloroform-koncentration før og efter VUV behandlingen af svømmehalsluft for henholdsvis måleperiode 1 og 2. I begge perioder fremgår det, at VUV behandlingen reducerer kloroform-koncentrationen i luften betydeligt. Endvidere observeres der robusthed overfor variationerne i svømmehalsluften.

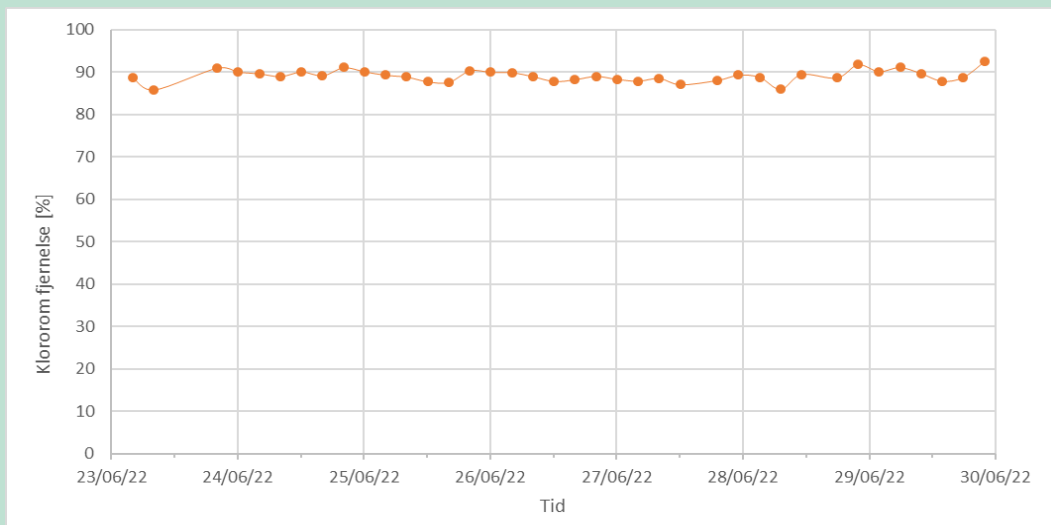


FIGUR 26. Ændring af kloroform-koncentration i ubehandlet og VUV behandlet svømmebads-luft i måleperiode 1.

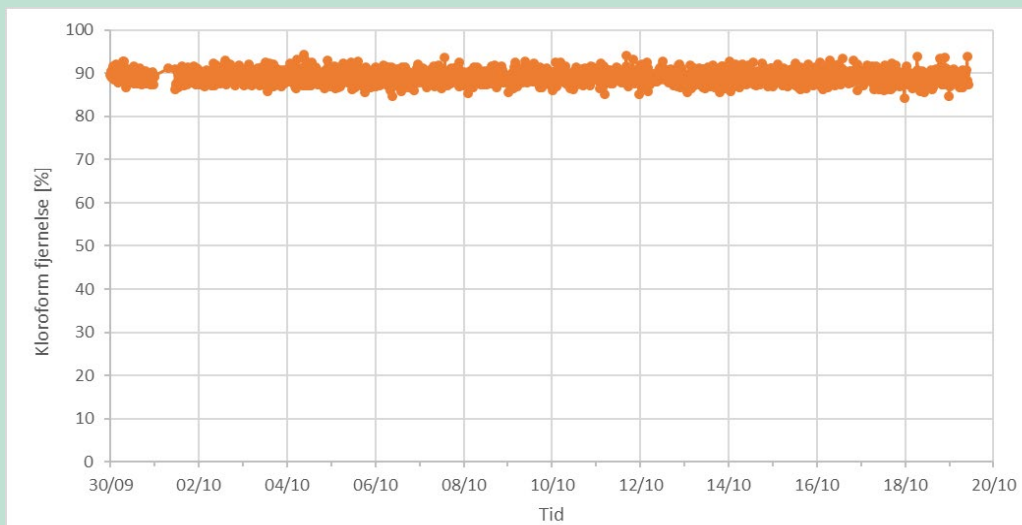


FIGUR 27. Ændring af kloroform-koncentration i ubehandlet og VUV behandlet svømmebads-luft i måleperiode 2.

Den relative fjernelse af kloroform for de to måleperioder fremgår af FIGUR 28 og FIGUR 29, og der observeres en høj og stabil fjernelse på ca. 90 %. Udsving i indløbskoncentration har ingen umiddelbar indflydelse på den relative fjernelse, hvormed det kan konkluderes, at omsætningen kan beskrives med 1. ordenskinetik.

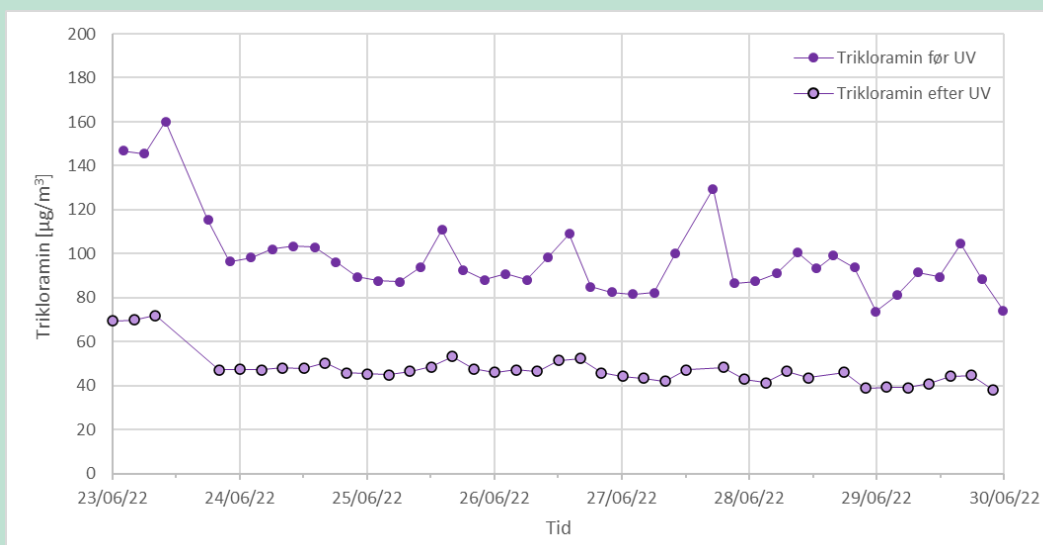


FIGUR 28. Relativ fjernelse af kloroform i måleperiode 1.

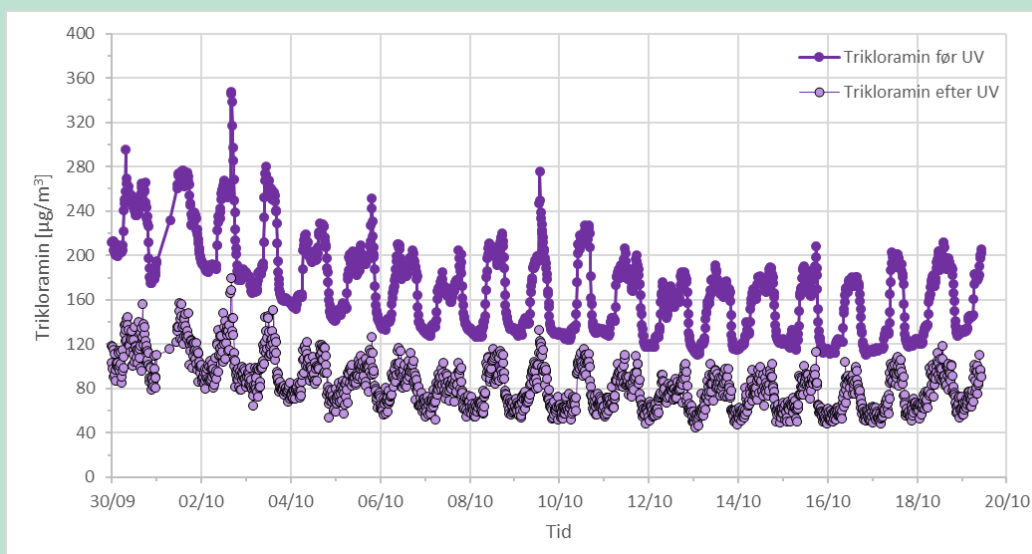


FIGUR 29. Relativ fjernelse af kloroform i måleperiode 2.

6.2.3 Trikloramin

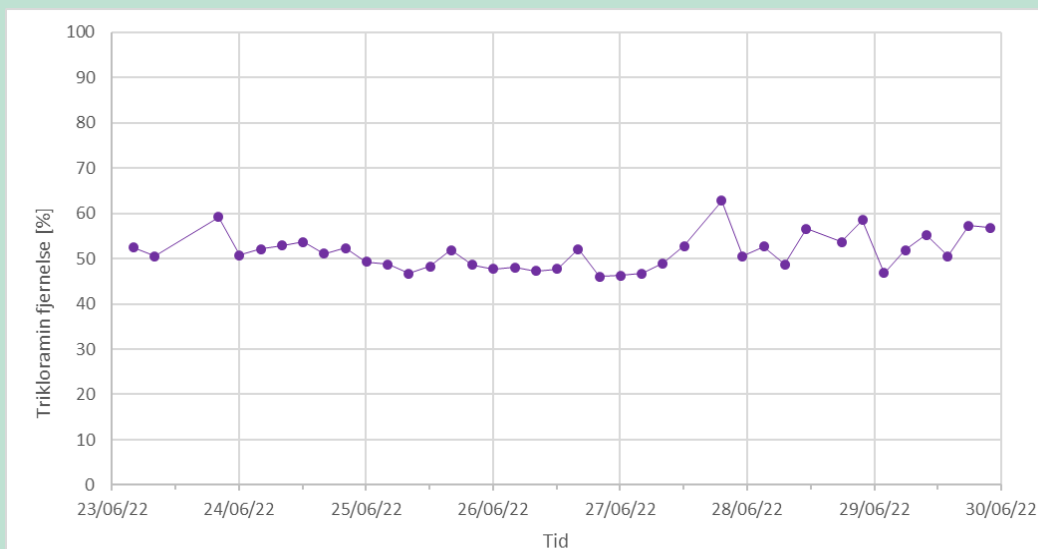


FIGUR 30. Ændring af trikloramin koncentration i ubehandlet og VUV behandlet svømmebads-luft i måleperiode 1.

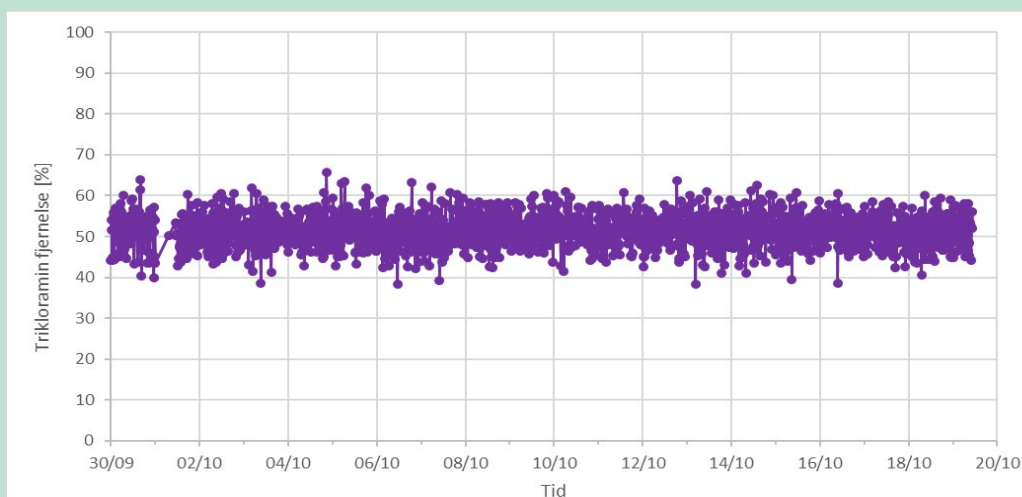


FIGUR 31. Ændring af trikloramin koncentration i ubehandlet og VUV behandlet svømmebads-luft i måleperiode 2.

Den relative fjernelse af trikloramin for de to måleperioder fremgår af FIGUR 32 og FIGUR 33, hvoraf der ses en stabil fjernelse på ca. 50 %. Udsving i indløbskoncentration har ingen umiddelbar indflydelse på den relative fjernelse, hvormed det kan konkluderes, at omsætningen kan beskrives med 1. ordenskinetik.



FIGUR 32. Relativ fjernelse af trihaloramin i måleperiode 1.



FIGUR 33. Relativ fjernelse af trihaloramin i måleperiode 2.

Implementering af VUV-teknologi til behandling af svømmehalsluft er således påvist at påvirke både THM og trihaloramin i luften, idet teknologien kan fjerne store mængder af disse klorerede biprodukter – omkring 90% THM og 50% trihaloramin i den pågældende test. Det er derfor muligt at forbedre luftkvaliteten i svømmehaller ved anvendelse af VUV-teknologi til behandling af den cirkulerende luft.

7. Konklusion

Den videnskabelige litteratur er blevet gennemgået og på baggrund af den tilgængelige viden samt erfaringer fra tidligere målinger i svømmebade er der opstillet en matematisk model til beskrivelse af de kemiske og fotokemiske processer, der forløber i et svømmebad med VUV behandling. Modellen er kalibreret op mod måledata foretaget i laboratorie samt fuldskala svømmebad, og modellen er i høj grad i stand til at beskrive – både kvalitativt og kvantitativt – de koncentrationsvariationer, der observeres for en lang række stoffer i svømmebadsvand.

VUV-teknologien til behandling af svømmebadsvand er implementeret i fuldskala og påvirkning af vandets kemiske sammensætning monitoreret. Ved hjælp af den opstillede matematiske model er det påvist, at VUV-teknologien effektivt reducerer DOC og i særdeleshed THM-koncentrationen i vandet. Det er således påvist, at det ved hjælp af VUV-teknologien er muligt at forbedre vandkvaliteten, og dermed reducere de sundhedsmæssige risici forbundet med klorerede biprodukter for svømmebadets gæster.

VUV-teknologien er endvidere afprøvet til behandling af luften i en svømmehal. Over en lang periode viste monitorering, at koncentrationen af THM og trikloramin før og efter behandlingen af teknologien er i stand til at reducere koncentrationerne betragteligt. Dog er den relative fjernelse af THM større end fjernelsen af trikloramin. VUV-teknologien udviser derfor potentiale til at forbedre luftkvaliteten i svømmehaller og dermed reducere de gener og sundhedsmæssige risici, der forbindes med klorerede biprodukter i svømmehalsluft.

8. Referencer

- Afifi, M. Z., & Blatchley III, E. R. (2015). Seasonal dynamics of water and air chemistry in an indoor chlorinated swimming pool. *Water Research*, 68, 771-783.
- Arnaud, C. (2016). The chemical reactions taking place in your swimming pool. *Chemical Engineering News*, 94(31), 28-32.
- Blatchley III, E. R., & Cheng, M. (2010). Reaction mechanism for chlorination of urea. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 8529-8534.
- Chowdhury, S., Alhooshani, K., & Karanfil, T. (2014). Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs. *Water Research*, 53, 68-109.
- Cimetiere, N., & De Laat, J. (2009). Henry's law constant of N,N-dichloromethylamine: Application to the contamination of the atmosphere of indoor swimming pools. *Chemosphere*, 77(4), 465-470.
- Crapulli, F., Santoro, D., Sasges, M. R., & Ray, A. K. (2014). Mechanistic modeling of vacuum UV advanced oxidation process in an annular photoreactor. *Water Research*, 64, 209-225.
- De Laat et al., J. (2011). Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. *Water Research*, 45(3), 1139-1146.
- Florentin, A., Hautemanière, A., & Hartemann, P. (2011). Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 461-469.
- Gardinier, S., Gue'henneux, S., Latreille, J., Guino, C., & Tschachler, E. (2009). Variations of skin biophysical properties after recreational swimming. *Skin. Res. Technol.*, 15(4), 427-432.
- Gérardin, F., Cloteaux, A., & Midoux, N. (2015). Modeling of variations in nitrogen trichloride concentration over time in swimming pool water. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 452-462.
- Harvey et al., C. (2010). Formulation and stability of a novel artificial human sweat under conditions of storage and use. *Toxicology in Vitro*, 24, 1790-1796.
- Judd, S., & Bullock, G. (2003). The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere*, 51(9), 869-879.
- Keuten et al., M. (2012). Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools. *Water Research*, 46(11), 3682-3692.
- Keuten et al., M. (2014). Corrigendum to "Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools" [Water Res. 46 (11) (July 2012) 3682-3692]. *Water Research*, 49, 484.
- Keuten et al., M. (2014). Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools. *Water Research*, 53, 259-270.
- Li, J., & Blatchley III, E. R. (2009). UV Photodegradation of Inorganic Chloramines. *Environmental Science and Technology*, 43(1), 60-65.
- Putnam, D. (1971). *Composition and concentrative properties of human urine*. Washington D.C: NASA.
- Schlosser, T. (2018). *Bildungskinetik von Wasserdessinfektionsnebenprodukten*. PhD Dissertation: Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Shah, M. (2014). Methods for Calculation of Evaporation from Swimming Pools and Other Water Surfaces. *ASHRAE Transactions*, 120, 3-17.
- Stefan, M. (2018). *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment - Fundamentals and Applications*. IWA Publishing.
- Wahman, D. (2018). Web-based applications to simulate drinking water inorganic chloramine chemistry. *Journal AWWA*, 1-19.

- Weng, S. C., Weaver, W. A., Afifi, M. Z., Blatchley, T. N., Cramer, J. S., Chen, J., & Blatchley III, E. R. (2011). Dynamics of gas-phase trichloramine (NCl₃) in chlorinated, indoor swimming pool facilities. *Indoor Air*, 21, 391-399.
- Weng, S., Li, J., & Blatchley III, E. (2012). Effects of UV254 irradiation on residual chlorine and DBPs in chlorination of model organic-N precursors in swimming pools. *Water Research*, 46(8), 2674-2682.
- Wojtowitz, J. (2001). Chemistry of nitrogen compounds in swimming pool water. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*, 4(1), 30-40.

Videreudvikling af innovativ UV-teknologi til sikring af den klorbiproduktfrie svømmehal

I svømmebassiner anvendes klor som desinfektionsmiddel for at reducere risikoen for mikrobielle infektioner og sygdomme. Det tilsatte klor reagerer imidlertid også med organiske og uorganiske komponenter i vandet og danner skadelige klorerede biprodukter som kloroform og trikloramin. Selvom de er dannet i vandet, transporteres stofferne til luften i rummet, hvorved både badende såvel som ansatte og tilskuere eksponeres herfor. I dette projekt undersøges brugen af vakuum UV-teknologi til at afbøde tilstedeværelsen af klorerede biprodukter både i luft og vand. For bedre at forstå de komplekse dannelsesprocesser og dynamikken af de klorerede biprodukter er der udviklet en matematisk model af en pool, som er kalibreret til målte data. Modellen forudsiger effektivt omdannelsen af forbindelser, som de badende introducerer, til klorerede biprodukter. Modellen er blevet brugt til at designe en vakuum-UV-reaktor, som er blevet integreret i et fuldskala-vandbehandlingssystem til en pool. Fuldskalatest viste den forventede reduktion i niveauer af klorerede biprodukter i poolsystemet. En kombineret vakuum-UV- og lavtryks-UV-reaktor blev udviklet til behandling af luft i et poolanlæg. Reaktoren blev installeret i et poolanlæg, og performance blev monitoreret over flere måneder. Testen viste høje fjernelseshastigheder på op til 90 % af klorerede biprodukter i luften, der passerede reaktoren. Undersøgelserne udført på poolvand og poolrumsluft viste begge væsentlige reduktioner i niveauerne af skadelige klorerede biprodukter. Det blev således konkluderet, at vakuum-UV-teknologi kan implementeres i både vand- og luftbehandlingssystemer for at forbedre kvaliteten af begge og derved reducere sundhedsproblemerne i forbindelse med klorerede biprodukter i svømmebassiner



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk